

# Termodinamica base

Daniele De Angelis\*, Filippo Falqui Cao†

2026

## Sommario

L'argomento centrale di questa lezione sono i concetti e i risultati fondamentali della termodinamica classica.

Partiremo dalle grandezze fondamentali, volume, pressione e temperatura, per enunciare i principi fondamentali della termodinamica e definire grandezze più complesse, quali l'energia interna e l'entropia.

Per trattare questi argomenti introdurremo il formalismo matematico dei differenziali esatti e delle derivate parziali.

Accenneremo anche alla teoria cinetica del gas perfetto e alla sua evoluzione nella meccanica statistica, ai gas reali, e a come trattare processi non quasistatici.

---

\*daniele.deangelis@sns.it

†filippo.falquicao@sns.it

# — INDICE —

---

<b>1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>3</b>
1.1	Cosa studia la termodinamica? . . . . .	3
1.2	Variabili termodinamiche . . . . .	3
1.3	Equazioni di stato . . . . .	4
1.4	Equilibrio e trasformazioni termodinamiche . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Il primo principio</b>	<b>8</b>
2.1	L'energia interna . . . . .	8
2.2	Il primo principio . . . . .	8
2.3	Le trasformazioni del gas perfetto . . . . .	10
2.3.1	Isocora . . . . .	10
2.3.2	Isobara . . . . .	11
2.3.3	Isoterma . . . . .	11
2.3.4	Adiabatica . . . . .	11
<b>3</b>	<b>Il secondo principio</b>	<b>14</b>
3.1	Macchine termiche e il ciclo di Carnot . . . . .	14
3.2	Enunciati di Clausius e Kelvin . . . . .	15
3.3	L'entropia . . . . .	18
3.4	Proprietà e applicazioni dell'entropia . . . . .	20
3.4.1	Equilibrio termico . . . . .	21
3.4.2	Equilibrio meccanico . . . . .	21
3.4.3	Equilibrio chimico . . . . .	22
3.4.4	Piano TS e rendimento di un ciclo di Carnot . . . . .	22
3.4.5	Entropia del gas perfetto . . . . .	23
<b>4</b>	<b>Teoria cinetica del gas perfetto</b>	<b>24</b>
4.1	Pressione ed energia . . . . .	24
4.2	L'espansione libera . . . . .	26
<b>5</b>	<b>Gas reali</b>	<b>27</b>
<b>6</b>	<b>Processi non reversibili</b>	<b>31</b>
6.1	Flussi e affinità . . . . .	31
6.2	Sistemi puramente resistivi . . . . .	33
6.3	L'effetto termoelettrico . . . . .	34
	<b>Esercizi</b>	<b>37</b>
	<b>Soluzioni</b>	<b>40</b>

## SEZ. 1 — INTRODUZIONE

---

### 1.1 Cosa studia la termodinamica?

Durante lo studio della meccanica classica abbiamo potuto imparare che per identificare univocamente lo stato di un sistema è necessario specificare la posizione e i momenti dei vari corpi che costituiscono il sistema. In particolare quella della meccanica classica è una teoria deterministica, ossia note le interazioni tra i corpi del sistema e con l'esterno e le quantità sopracitate è possibile descrivere l'evoluzione temporale del sistema in maniera esatta.

Risulta quindi chiaro che la complessità di tali previsioni dipende fortemente dal numero di corpi che costituiscono il sistema. È altrettanto chiaro che invece questo approccio è del tutto impossibile per un sistema complesso, come un sistema termodinamico, che è composto da un numero di corpi  $N$  nell'ordine del numero di Avogadro  $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ .

Per sistemi di questo tipo non solo è estremamente 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 singolo 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 (di cui si occupa principalmente la fisica statistica), ma ci concentreremo sulle relazioni che legano le grandezze risultanti da queste medie. Sebbene questa semplificazione possa sembrare estremamente forte e riduttiva e di conseguenza portare a risultati poco interessanti o erronei, vedremo come in realtà 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 dunque permette di descrivere un sistema microscopicamente molto complesso, e descritto da tantissime variabili, tramite una manciata di variabili macroscopiche ottenute tramite il processo di media sopra descritto. Queste variabili termodinamiche possono essere classificate in due categorie:

- **Variabili intensive:** queste variabili non dipendono dalla dimensione del sistema e ne descrivono proprietà locali. Alcuni esempi sono la temperatura, la pressione e la densità. Immaginando di raddoppiare le dimensioni del sistema in studio il loro valore non cambierà, avremo infatti un sistema il doppio più grande ma con la stessa temperatura e non uno con la temperatura doppia.
- **Variabili estensive:** queste variabili sono legate alla dimensione del sistema e lo caratterizzano globalmente. Esempi sono il volume, il numero di moli, l'entropia e l'energia interna (che definiremo a breve). Se si prendono due sistemi, ciascuno con il suo volume, il volume totale di un sistema dato dall'unione dei due ha come volume totale la somma dei due volumi.

Alcune delle variabili sopracitate, come volume, temperatura e pressione, probabilmente avranno già per voi un significato sperimentale intuitivo e per ora di questo ci accontenteremo; tratteremo un po' meglio la questione della loro definizione nella sezione 4. Altre grandezze, come l'energia interna e l'entropia, possono risultare meno naturali in un primo momento e non è immediato cogliere il loro significato, ma risulteranno protagonisti dei capitoli successivi.

### 1.3 Equazioni di stato

Consideriamo un sistema termodinamico  $\mathcal{S}$ . Possiamo definire lo stato termodinamico del sistema come l'insieme di tutti i possibili stati fisici microscopici che producono gli stessi valori macroscopici delle variabili termodinamiche. Quante e quali siano 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 corrispondono a stati fisicamente accettabili. A uno specifico sistema termodinamico è infatti associata una relazione, nota come **equazione di stato**, esprimibile matematicamente come

$$f(X_1, X_2, \dots, X_n) = 0,$$

Dove le varie  $X_i$  rappresentano le variabili termodinamiche necessarie a descrivere il sistema. Tipicamente i sistemi termodinamici di nostro interesse sono descritti dalle tre variabili volume, pressione e temperatura e l'equazione di stato che le lega identifica un sottoinsieme di punti  $(V, p, T)$  che corrisponde agli stati accettabili del sistema all'interno dello spazio di tutti i valori possibili di tre grandezze macroscopiche. Indicheremo questo spazio come  $\mathbb{V} \times \mathbb{P} \times \mathbb{T}$ .

L'equazione di stato più famosa e con cui avete la maggiore familiarità senza dubbio è quella del gas perfetto

$$pV - nRT = 0.$$

Assumendo  $n$  fissato, questa equazione ci dà il luogo dei punti nello spazio  $\mathbb{V} \times \mathbb{P} \times \mathbb{T}$  in figura.

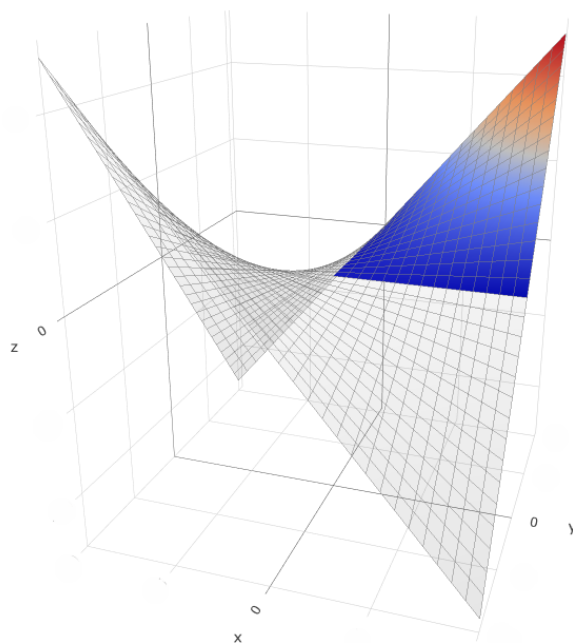


Figura 1: Il luogo dei punti descritto dall'equazione del gas perfetto

Il paraboloido rappresentato in grigio è il luogo di tutti i punti che rispettano l'equazione di stato, tuttavia per avere anche senso fisicamente è necessario che tutte e tre le grandezze siano maggiori di zero; il luogo effettivo degli stati possibili è dunque solo un quarto del paraboloido, ossia quello colorato.

Le variabili che abbiamo considerato in questo esempio sono tre; le terne di valori in linea di principio possibili appartengono pertanto a uno spazio tridimensionale, delle quali, per i valori accettabili, l'equazione di stato individua un sottoinsieme bidimensionale, ossia una superficie. Questo suggerisce che la geometria del nostro sistema è intrinsecamente bidimensionale: bastano

due variabili per conoscerne la terza, che determina lo stato macroscopico. Per questo motivo possiamo visualizzare graficamente il sistema restringendoci a un qualsiasi piano, ad esempio quello  $\mathbb{V} \times \mathbb{P}$ , che in figura sarebbe il piano in basso  $xy$ . Questo piano, tendenzialmente indicato come  $pV$ <sup>1</sup>, prende il nome di **piano di Clapeyron** e come vedremo in seguito risulta molto vantaggioso nell'utilizzo. 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  $pV$ .

Se il nostro sistema effettua una trasformazione<sup>2</sup>, i punti che rappresentano le configurazioni del sistema durante la trasformazione formano una curva sull'paraboloide. Tuttavia, possiamo risparmiarci la fatica di studiare una traiettoria tridimensionale e restringerci al piano di Clapeyron: come abbiamo detto, note due coordinate la terza è univocamente determinata dall'equazione di stato.

Chiamiamo inoltre **funzione di stato** una qualsiasi funzione  $F$  che sia univocamente definita su ogni stato del nostro sistema. Ossia, se indichiamo con  $\mathfrak{s}$  un possibile stato del sistema, allora in astratto abbiamo  $F = F(\mathfrak{s})$ . Intuitivamente possiamo pensarla come una funzione che associa un numero a ogni punto  $\mathfrak{s}$  della superficie. Ad esempio, la temperatura, la pressione e il volume sono esse stesse delle funzioni di stato, perché sono univocamente definite su ogni stato del nostro gas:

$$T = T(\mathfrak{s}), \quad p = p(\mathfrak{s}), \quad V = V(\mathfrak{s})^3.$$

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 a sua volta 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.

Vale la pena notare che, poiché 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:

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

## 1.4 Equilibrio e trasformazioni termodinamiche

In termodinamica l'attenzione è rivolta soprattutto allo studio degli **stati di equilibrio** di un sistema. Le variabili di stato, per 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.

Immaginiamo un qualsiasi sistema macroscopico. Questi sistemi spesso hanno una qualche forma di memoria del loro passato più o meno recente: per esempio, una tazza di tè che è appena stata mescolata continua a vorticare; dell'acciaio mantiene la sua durezza dovuta alla tempra. Tuttavia, con il tempo le turbolenze si dissipano e lo stress interno all'acciaio si rilassa, tornando all'uniformità. In generale, i sistemi tendono a evolvere verso stati semplici, indipendenti dalla storia specifica del sistema. La rapidità con cui questo processo avviene è variabile, tuttavia tutti i sistemi tendono a evolvere verso stati le cui proprietà sono determinate solo da fattori intrinseci e non da influenze esterne applicate in precedenza. Questi stati, per definizione indipendenti dal

<sup>1</sup>In questo caso la notazione standard è un po' fuorviante: il volume è sulle  $x$  e la pressione sulle  $y$ .

<sup>2</sup>in realtà dovremmo aggiungere anche l'ipotesi che la trasformazione sia quasistatica.

<sup>3</sup>Matematicamente parlando funzioni di questo tipo, che dato un punto  $(x, y, z)$  restituiscono una delle sue coordinate prendono il nome di *proiezioni*.

tempo, sono detti stati di equilibrio<sup>4</sup>.

Consideriamo un semplice 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. Vale la pena notare che una volta raggiunto l'equilibrio, se non subentrano altre azioni esterne, il sistema rimane nello stesso stato di equilibrio per sempre e che dato un sistema all'equilibrio è impossibile determinarne la storia passata, ossia gli equilibri termodinamici sono *senza memoria*.

Chiaramente durante gli stati intermedi si potrebbe definire una temperatura locale, ma ciò aggiunge numerose complicazioni che vanno oltre lo scopo che per ora ci siamo posti: tratteremo brevemente la questione nella sezione 6.

Nonostante tutto, non dobbiamo pensare che la termodinamica si limiti ad offrire solo una descrizione di sistemi statici. È possibile studiare l'evoluzione di sistemi termodinamici con gli strumenti presentati finora se ci limitiamo a considerare le cosiddette **trasformazioni quasistatiche**. Queste sono trasformazioni che avvengono molto lentamente 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 reale 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. Data una trasfor-

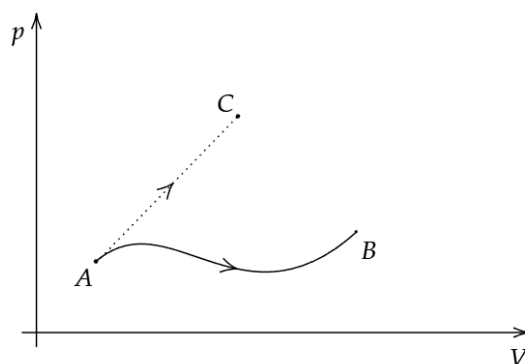


Figura 2: Rappresentazione nel piano di Clapeyron di una trasformazione quasistatica  $AB$  e non  $AC$

mazione quasistatica, rappresentata da  $AB$  in figura, poiché sappiamo di essa non solo lo stato iniziale, ma anche ogni stato intermedio, 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, come la  $AC$  in figura, non possiamo rappresentarla con una linea continua, in quanto non sono definiti gli stati intermedi: se volessimo provare a rappresentare una trasformazione non quasistatica come una curva continua in un qualche spazio, anziché delle tre dimensioni dello spazio  $\mathbb{V} \times \mathbb{P} \times \mathbb{T}$ , avremmo bisogno di uno spazio estremamente più grande.

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, ossia se possiamo ripercorrerlo passando dagli stessi stati termodinamici del sistema e dell'ambiente, e riportando l'universo nello stato iniziale. Chiaramente una trasformazione quasistatica può non

<sup>4</sup>Formalmente parlando gli stati di equilibrio non evolvono nel tempo, tuttavia capita di fare termodinamica anche su sistemi che non sono davvero all'equilibrio, per esempio i diamanti. Questo è possibile perché la loro evoluzione avviene su scale temporali talmente lunghe che possiamo ragionevolmente approssimarli come se fossero statici.

essere reversibile; basta pensare per esempio a tutte quelle trasformazioni in cui sono coinvolti attriti tra i componenti del sistema, oppure a una bombola piena di gas che si svuota in una stanza: indipendentemente da quanto lentamente avvengono, questi processi non potranno mai essere percorsi al contrario. Il viceversa, tranne pochi esotici casi, può essere assunto vero. D'ora in poi, quindi, considereremo le trasformazioni reversibili come un sottoinsieme di quelle quasistatiche.

## SEZ. 2 — IL PRIMO PRINCIPIO

---

### 2.1 L'energia interna

Abbiamo già identificato le tre variabili ( $P, V, T$ ) che ci permettono di conoscere lo stato  $\mathfrak{s}$  di un sistema termodinamico come il gas perfetto. Tuttavia, esse ci permettono di descrivere ben poche trasformazioni quasistatiche: solo quelle in cui una delle tre variabili è mantenuta costante e le altre due vengono fatte variare. Per le altre trasformazioni, in particolare le adiabatiche, si rende necessario introdurre una nuova variabile di stato: l'**energia interna**  $U$ , definita come la somma dei contributi energetici delle particelle che compongono il sistema. Risulta conveniente esprimere questa quantità come somma del contributo medio nel tempo: ad esempio, per un sistema di  $N$  corpi puntiformi identici di massa  $m$ , senza interazioni tra loro o con l'esterno,

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

Si noti come  $\langle v^2 \rangle \neq \langle v \rangle^2$ . In generale dobbiamo includere i termini per l'energia potenziale tra le particelle e l'ambiente, e quello tra le particelle l'una con l'altra.

$$U = \sum_{i=1}^N \left( \frac{1}{2} m \langle v_i^2 \rangle + \langle V_{i,\text{est}} \rangle \right) + \sum_{i < j} \langle V_{i,j} \rangle.$$

Anche il termine cinetico non è scritto nella sua forma più generale: oltre alle tre coordinate spaziali che descrivono una posizione nello spazio ci possono essere ulteriori coordinate che descrivano l'orientamento o anche coordinate per descrivere deformazioni (e dunque vibrazioni) di una molecola. Il numero di coordinate (scalari) necessarie per calcolare l'energia totale di ciascuna particella è noto come numero di *gradi di libertà*.

È possibile, con sufficienti ipotesi, produrre una forma chiusa semplice per queste espressioni. Ad esempio:

- per un gas perfetto a  $g$  gradi di libertà:  $U = \frac{g}{2} nRT$ ;
- per un gas di fotoni:  $U = bVT^4$ ;
- per un elastico:  $U = k\bar{l}T$ ;
- per un gas di Van der Waals<sup>5</sup>:  $U = Nc_V T - \frac{aN^2}{V}$ .

### 2.2 Il primo principio

Sfruttiamo ora il fatto che, per corpi sufficientemente piccoli, l'energia totale di ambiente+sistema si conserva. Otteniamo il primo principio:

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

dove chiamiamo  $L$  il lavoro *svolto dal sistema* sull'ambiente e con  $Q$  il calore *ceduto dall'ambiente* al sistema. In questo formalismo, la quantità  $Q$  è definita (in maniera un po' circolare) dall'equazione precedente come tutti gli scambi di energia che non avvengono tramite lavoro. Vorremmo trattare l'equazione di sopra come equazione differenziale, ma per farlo dobbiamo prima capire la differenza fondamentale che distingue variazioni infinitesime di quantità come l'energia, ovvero *funzioni di stato*, da quantità come il calore che non lo sono. Consideriamo una funzione di stato, che

---

<sup>5</sup>Che studieremo meglio più tardi

associa ad una lista di variabili una e una sola quantità:  $f(x_1, \dots, x_n)$ . Allora una variazione infinitesima di  $f$  può essere calcolata come

$$df = \sum_{i=1}^n dx_i \frac{\partial f}{\partial x_i}.$$

Questa formula rispetta la fondamentale proprietà che il suo integrale dipende solo dagli estremi di integrazione e non dal percorso lungo cui si integra. Variazioni infinitesime di questa forma vengono indicate con una semplice  $d$  e prendono il nome di **differenziali esatti**<sup>6</sup>. Per quantità che non possono essere scritte come funzioni di stato, invece, non vale necessariamente la proprietà dell'esattezza del loro differenziale. Come trucco mnemonico per evitare di integrare questi differenziali da un estremo all'altro, la notazione chiede di usare  $\delta$  al posto di  $d$ . Ad esempio, l'energia potenziale  $U$  associata ad una forza conservativa è una funzione di stato e il suo differenziale  $dU$  è un differenziale esatto. Invece il lavoro  $L$  fatto da una forza non conservativa non è una funzione di stato e il suo differenziale  $\delta L$  non è un differenziale esatto. Possiamo quindi riscrivere il primo principio senza ulteriori ipotesi:

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

L'ipotesi più comune è che l'unica forma di lavoro che compia l'oggetto sia il cosiddetto *lavoro espansivo*, ovvero lavoro che deriva unicamente da un cambiamento del volume dell'oggetto. Per calcolarlo, consideriamo un palloncino pieno di gas a pressione  $p$  ed espandiamolo di un volume infinitesimo  $dV$ .

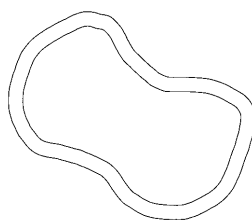


Figura 3: Palloncino espanso di un volume infinitesimo

Suddividiamo la superficie del palloncino in quadrati infinitesimi di area  $dS_i$ , di modo tale che ciascuno si sposti di una lunghezza  $dx_i$  in direzione perpendicolare alla loro superficie. Nel caso di un gas perfetto, la pressione  $p$  è costante e non dipende dal quadratino scelto; possiamo quindi sfruttare la definizione meccanica di lavoro per ottenere

$$\delta L_i = F_i dx_i = p dS_i dx_i = p dV_i ,$$

$$\delta L = \sum_i \delta L_i = p dV.$$

Potremmo in questo caso riscrivere la prima legge come

$$dU = \delta Q - p dV.$$

Il secondo tipo di lavoro più comune è il *lavoro chimico*, che deriva dallo spostamento di molecole i cui legami chimici contengono energia potenziale. Ad esempio, se il nostro sistema termodinamico

<sup>6</sup>L'uso dei differenziali può risultare poco chiaro dal punto di vista del loro formalismo matematico. Può essere utile immaginare di rimpiazzare ogni  $df$  con la corrispettiva derivata temporale  $\frac{df}{dt}$ , e accorgersi che il tempo non svolge nessun ruolo nei calcoli e può essere dunque omesso per brevità.

contiene una certa quantità di ossigeno ed idrogeno molecolari, allora potremmo far reagire queste sostanze per produrre acqua ed energia (lasciando invariato  $U$ ). Invece, se portassimo fuori quella stessa quantità di ossigeno ed idrogeno, li facessimo reagire fuori dal sistema, e reintroducessimo l'acqua prodotta avremmo fatto variare l'energia interna del sistema senza scambi di calore. Questa forma di lavoro non è meccanica, ma può comunque essere espressa per mezzo di differenziali esatti e funzioni di stato:

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

dove  $N$  è il numero di moli di una certa sostanza, e  $\mu$  è un coefficiente che dipende dallo stato del sistema chiamato *potenziale chimico*. Sommando su  $k$  specie chimiche diverse, otteniamo

$$dU = \delta Q - pdV + \sum_{i=0}^k \mu_i N_i.$$

Osserviamo come in entrambi i casi il differenziale del lavoro viene scritto nella forma  $\delta L = f ds$ , dove sia  $f$  che  $s$  sono funzioni di stato e la prima è intensiva mentre la seconda è estensiva. Quando questo è possibile,  $f$  prende il nome di **forza generalizzata** mentre  $s$  prende il nome di **spostamento generalizzato**. È importante notare che, a meno di poter sopporre le forze generalizzate costanti,  $\delta L$  rimane un differenziale inesatto e dunque il suo integrale va calcolato conoscendo lo stato del sistema ad ogni istante intermedio, non solo tra le estremità.

## 2.3 Le trasformazioni del gas perfetto

Applichiamo quanto visto alla situazione comune del gas perfetto, e raffiguriamole nel piano di Clapeyron. Teniamo a mente le equazioni di stato e dell'energia interna, nonché del fatto che l'unico lavoro è quello espansivo:

$$\begin{aligned} pV &= nRT, \\ U &= \frac{g}{2}nRT = \frac{g}{2}PV, \\ dU &= \delta Q - pdV. \end{aligned}$$

La quantità  $g$  è tipicamente nota: per un gas monoatomico  $g = 3$ , per un gas diatomico  $g = 5$  e per molecole più complesse  $g = 6$ . Questi valori sono validi solo per temperature sufficientemente basse da poter approssimare le molecole come corpi rigidi.

Notiamo anche che il lavoro lungo un cammino chiuso  $\gamma$ , ha una interpretazione molto conveniente nel piano di Clapeyron: corrisponde infatti all'area sottesa dalla curva  $\gamma$  disegnata sul piano.

§ 2.3.1. **Isocora.** — Trasformazione a volume costante, ovvero  $dV = 0$ , da cui

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

Possiamo introdurre la **capacità termica** a volume costante:

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

in questo modo

$$Q = nC_V\Delta T$$

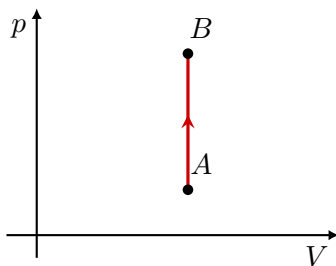


Figura 4: Nel piano  $pV$  un'isocora corrisponde ad un segmento verticale

§ 2.3.2. **Isobara.** — Trasformazione a pressione costante, da cui

$$L = \int pdV = p\Delta V = nR\Delta T, \quad Q = \Delta U + L$$

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

Anche qui possiamo introdurre una capacità termica, stavolta 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 questo modo

$$Q = nC_p\Delta T.$$

Entrambe le capacità termiche sono state definite come grandezze intensive, com'è usuale per i gas, e andrebbero più formalmente indicate come **capacità termiche molari**. Per altri corpi, è comune trovare la *capacità termica* vera e propria, intesa come quantità estensiva. Infine, la capacità termica divisa per unità di massa prende il nome di **calore specifico**.

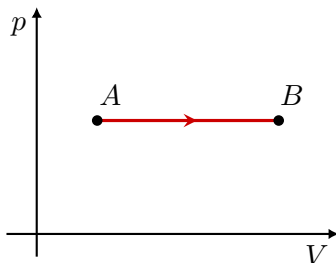


Figura 5: Nel piano  $pV$  un'isobara corrisponde ad un segmento orizzontale

§ 2.3.3. **Isoterma.** — Trasformazione a temperatura costante, da cui

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

§ 2.3.4. **Adiabatica.** — Nelle trasformazioni adiabatiche,  $\delta Q = 0$ . Attenzione: non tutte le trasformazioni adiabatiche sono quasistatiche, e la condizione  $\delta Q = 0$  deve essere rispettata in ogni istante della trasformazione. Limitandoci al caso delle trasformazioni quasistatiche dunque,

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

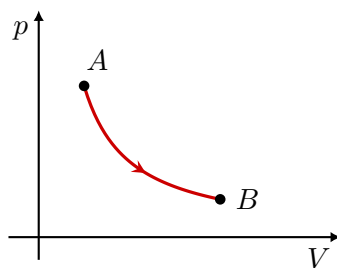


Figura 6: Nel piano  $pV$  un'isoterma corrisponde ad un ramo di iperbole

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

Cerchiamo ora di determinare che percorso traccia il gas nel piano di Clapeyron. Derivando l'equazione di stato dei gas perfetti,

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

Combinandola con la prima legge troviamo:

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

Possiamo introdurre  $\gamma \equiv \frac{C_p}{C_V} = 1 + \frac{2}{g}$ , noto come *coefficiente di dilatazione adiabatica*. Integrando la relazione di sopra tra due stati  $A$  e  $B$ :

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

E dunque

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

Possiamo notare che, essendo  $\gamma > 1$ , l'adiabatica deve essere più ripida di un'isoterma. In particolare, un'espansione adiabatica connette una isoterma a temperatura maggiore con una a temperatura minore.

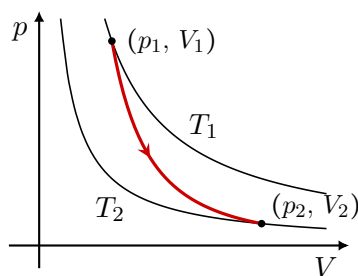


Figura 7: Nel piano  $pV$  una adiabatica è più ripida di una isoterma

Ecco una tabella da usare come riferimento veloce:

---

Trasformazione	Costante	$\Delta U$	$Q$	$L$
Isobara	$p, \frac{T}{V}$	$nC_V\Delta T$	$nC_p\Delta T$	$p\Delta V$
Isocora	$V, \frac{T}{p}$	$nC_V\Delta T$	$nC_V\Delta T$	0
Isoterma	$T, pV$	0	$nRT \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$	$nRT \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$
Adiabatica	$pV^\gamma$	$nC_V\Delta T$	0	$-nC_V\Delta T$

---

## SEZ. 3 — IL SECONDO PRINCIPIO

### 3.1 Macchine termiche e il ciclo di Carnot

Il primo principio della termodinamica nasce dall'impossibilità di costruire una macchina capace di creare energia dal nulla, tuttavia non pone alcun limite alla possibilità di trasformare energia da una forma all'altra.

Secondo il primo principio la possibilità di trasformare il calore in lavoro e il lavoro in calore esiste sempre, purché la quantità di calore sia equivalente al lavoro totale.

Questo è certamente vero in un caso, poiché possiamo sempre trasformare lavoro in calore: un corpo qualunque sia la sua temperatura può sempre essere scaldato per attrito, oppure l'energia elettrica può sempre essere dissipata tramite una resistenza. Tuttavia ci sono delle limitazioni ben precise sul processo contrario. Se così non fosse sarebbe possibile costruire una macchina in grado di estrarre lavoro raffreddando i corpi circostanti, e poiché riserve di energia termica come gli oceani sono praticamente illimitate questo genererebbe un *moto perpetuo di seconda specie*. Il secondo principio della termodinamica, nella sua prima formulazione nasce proprio dall'evidenza sperimentale che qualsiasi tentativo di creare un moto perpetuo sia fallito.

Prima di enunciare questo principio tuttavia dobbiamo dare un paio di definizioni, in primo luogo dobbiamo definire cosa sia una **sorgente di calore**, o sorgente di energia termica. Chiamiamo in questo modo un corpo che si trova a temperatura  $T$  uniforme e che sia in grado di scambiare calore ma non lavoro con i corpi che lo circondano. L'esempio più semplice di sorgente di calore è una grande massa d'acqua e ghiaccio. In secondo luogo dobbiamo definire cosa intendiamo con **macchina termica**. Chiameremo macchina termica un dispositivo in grado di trasformare parte del calore in lavoro attraverso un ciclo termodinamico<sup>7</sup>.

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

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

Definiamo anche un'altra grandezza, che ci tornerà utile tra un attimo, ossia **il rendimento**. Questa grandezza quantifica la capacità di una macchina termica di generare lavoro ed è definito come

$$\eta = \frac{L}{Q_{\text{assorbito}}}.$$

Vale che il rendimento è  $0 \leq \eta \leq 1$ . In quanto entrambe le quantità sono prese positive e dal primo principio si ha che

$$\Delta U = 0 = Q - L = Q_{\text{assorbito}} + Q_{\text{ceduto}} - L, \implies \eta = \frac{Q_{\text{assorbito}} + Q_{\text{ceduto}}}{Q_{\text{assorbito}}} = 1 - \frac{|Q_{\text{ceduto}}|}{Q_{\text{assorbito}}}.$$

L'esempio più semplice e più importante di una macchina termica è quello di una **macchina di Carnot**, ossia una macchina termica che opera usando solo due sorgenti di calore, una a temperatura  $T_1$  e l'altra a temperatura  $T_2$ , con  $T_2 > T_1$ , e opera compiendo due trasformazioni isoterme e due adiabatiche. Per definizione durante le due adiabatiche non viene scambiato calore, mentre per quanto detto in precedenza durante l'espansione isoterma viene assorbito del calore  $Q_{\text{ass}}$  dalla sorgente più calda e nella compressione isoterma viene ceduto del calore  $Q_{\text{ced}}$  a quella più fredda. Determiniamo adesso il rendimento.

Lungo le adiabatiche si ha che  $pV^\gamma = \text{cost}$ , dette  $K_1$  e  $K_2$  le costanti per le due adiabatiche si ha che

$$p_A = \frac{K_1}{V_A^\gamma}, \quad p_B = \frac{K_2}{V_B^\gamma}, \quad p_C = \frac{K_2}{V_C^\gamma}, \quad p_D = \frac{K_1}{V_D^\gamma}.$$

<sup>7</sup>Ossia una trasformazione chiusa nello spazio delle variabili termodinamiche.

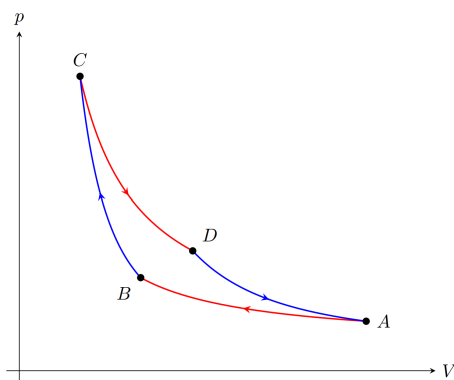


Figura 8: Ciclo di Carnot di un gas perfetto nel piano di Clapeyron.

Sostituendo nell'equazione del gas perfetto per tutti e quattro gli stati otteniamo

$$V_A^{1-\gamma} = \frac{nRT_1}{K_1}, \quad V_B^{1-\gamma} = \frac{nRT_1}{K_2}, \quad V_C^{1-\gamma} = \frac{nRT_2}{K_2}, \quad V_D^{1-\gamma} = \frac{nRT_2}{K_1}.$$

Otteniamo in questo modo

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D} = \sqrt[1-\gamma]{\frac{K_1}{K_2}}.$$

Possiamo allora calcolare il rendimento come

$$\eta = \frac{nRT_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) + nRT_2 \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)}{nRT_2 \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)}.$$

Semplificando tutto otteniamo il rendimento per un ciclo di Carnot operato da un gas perfetto<sup>8</sup>

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

### 3.2 Enunciati di Clausius e Kelvin

Possiamo ora passare ad enunciare il secondo principio della termodinamica. Questo principio ha vari enunciati equivalenti, tuttavia i primi due ad essere stati formulati, nel 1850 e nel 1851 sono i seguenti:

**Enunciato di Clausius:** *Non è possibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia il passaggio di calore da un corpo più freddo a uno più caldo.*

**Enunciato di Lord Kelvin:** *Non è possibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia la trasformazione di calore estratto da una sorgente in lavoro.*

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

**Clausius  $\implies$  Kelvin:** Supponiamo per assurdo di poter costruire una macchina termica anti-Kelvin  $\bar{K}$ , ossia una macchina che trasforma il calore  $Q$  estratto da una sorgente  $T_1$  in lavoro. Introduciamo una macchina  $A$  che converte totalmente il lavoro in calore, che abbiamo detto essere sempre possibile, ceduto a una sorgente a temperatura  $T_2 > T_1$ . Mettendo insieme queste macchine ne otteniamo una che trasferisce calore da  $T_1$ , con  $T_2 > T_1$  senza nessun altro risultato, negando così l'enunciato di Clausius.  $\square$

**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

<sup>8</sup>Vedremo in seguito che in realtà questo risultato è molto più generale di così.

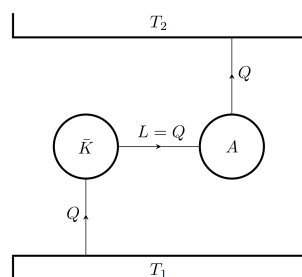


Figura 9: Macchina di anti-Kelvin usata per costruire una macchina di anti-Clausius.

temperatura  $T_1$  e la cede completamente a una sorgente a temperatura  $T_2 > T_1$ . Costruiamo una seconda macchina  $B$ , per esempio un ciclo di Carnot, 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.  $\square$

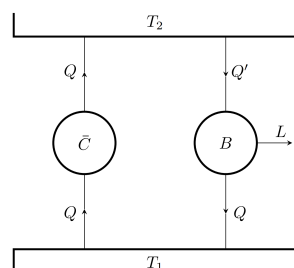


Figura 10: Macchina di anti-Clausius usata per costruire una macchina di anti-Kelvin.

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  $Q_1, Q_2 > 0$ . Ossia, effettivamente assorbe calore dalla sorgente calda cedendone parte a quella fredda.

**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, tuttavia possiamo approssimarlo arbitrariamente bene con un numero razionale<sup>9</sup>, ottenendo

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

Facciamo dunque compiere alla prima macchina  $N$  cicli al contrario (possiamo farlo perché 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 secondo principio il lavoro deve necessariamente 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, che ci interessa maggiormente: 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

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

---

<sup>9</sup>Questo passaggio da un punto di vista formale può sembrare aberrante, tuttavia dobbiamo ricordare due cose, la prima è che potremmo prendere una successione di numeri razionali che approssima sempre meglio e poi prendere il limite, ottenendo lo stesso risultato. La dimostrazione è del tutto analoga. La seconda cosa è che siamo pur sempre in fisica, e nell'ambito pratico tutte le grandezze hanno un'incertezza che, per quanto possa essere piccola, non ci permetterà mai di determinare se il valore sia un numero reale o razionale. Dunque possiamo assumerlo razionale senza farci problemi.

### 3.3 L'entropia

Analizziamo un ciclo termodinamico quasistatico  $\gamma$  e consideriamo il così detto integrale di Clausius<sup>10</sup>

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

dove  $\delta Q$  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.<sup>11</sup>

Mostriamo ora che gli enunciati di Clausius e di Kelvin implicano la seguente disuguaglianza

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

**Dimostrazione:** chiamiamo  $\mathcal{S}$  il sistema che va in contro alla trasformazione  $\gamma$ . 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  $Q_1, \dots, Q_n$ <sup>12</sup> 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 11, 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  $T_i$ .<sup>13</sup> Per quanto detto in precedenza, durante il processo che coinvolge la macchina di Carnot  $C_i$

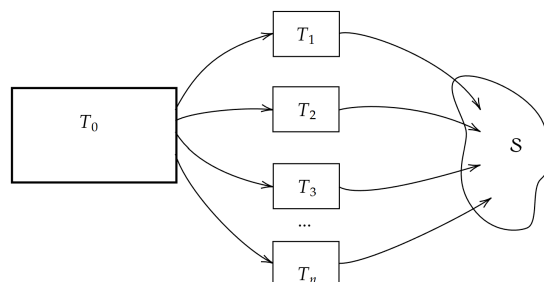


Figura 11: Schema del sistema considerato nella dimostrazione.

la sorgente a temperatura  $T_0$  cede una quantità di calore

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

Consideriamo adesso di eseguire un ciclo di ciascuna delle macchine termiche e poi il ciclo  $\gamma$  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

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

<sup>10</sup>Matematicamente parlando stiamo trattando la curva  $\gamma$  come un arco chiuso nel piano e considerando l'integrale lungo quel cammino

<sup>11</sup>osserviamo che l'ipotesi di quasistaticità è necessaria per avere una temperatura definita per il sistema in ogni punto della trasformazione.

<sup>12</sup>seguendo la convenzione scelta le  $Q$  saranno positive se vengono assorbite dal sistema e negative altrimenti.

<sup>13</sup>si 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.

Osserviamo adesso il sistema costituito da  $\mathcal{S}$  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  $\gamma$  che considerato possiamo concludere che deve necessariamente valere

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

□

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  $\gamma$ . Allo stesso modo si ottiene la disuguaglianza opposta

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

Dunque per ogni ciclo reversibile si deve necessariamente avere l'uguaglianza

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

Considerando un sistema e due suoi stati  $A$  e  $B$  collegati da due processi  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  reversibili che partendo da  $A$  arrivano in  $B$ . Possiamo osservare che è possibile invertire uno dei due processi e costruire in questo modo un ciclo reversibile, indicato  $\gamma_1 - \gamma_2$  per cui si ha

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

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. Indicheremo dunque

$$\int_{\gamma, \text{rev.}} \frac{\delta Q}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q}{T}. \quad (3.1)$$

Consideriamo adesso un qualunque processo quasistatico  $\gamma$  che collega due stati  $A$  e  $B$  e un altro processo reversibile  $\gamma_{\text{rev}}$  sempre da  $A$  a  $B$ : possiamo invertire quest'ultimo e trovare che deve valere

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

Da quest'ultima disuguaglianza possiamo concludere che l'integrale di Clausius calcolato su una trasformazione reversibile è maggiore dell'integrale calcolato su qualsiasi altra trasformazione (non reversibile).

L'equazione 3.1 afferma che l'integrale di Clausius, essendo indipendente dal cammino scelto, costituisce una nuova funzione di stato, che chiameremo **entropia**  $S$ . Possiamo così scrivere che<sup>14</sup>

$$S(B) - S(A) = \int_{(A \rightarrow B) \text{rev.}} \frac{\delta Q}{T}. \quad (3.2)$$

Vediamo adesso le principali proprietà dell'entropia.

<sup>14</sup>attenzione, per quanto detto l'integrale deve essere compiuto su un cammino reversibile, altrimenti si ha solo la disuguaglianza  $\geq$ .

### 3.4 Proprietà e applicazioni dell'entropia

Abbiamo già mostrato una delle proprietà fondamentali dell'entropia, ossia che, limitatamente a processi reversibili, è una funzione di stato. Ossia la sua differenza dipende solo dallo stato iniziale e da quello finale. Da questo segue che l'entropia è un differenziale esatto  $dS$ .

Un'altra proprietà che segue subito dalla definizione è che l'entropia è definita solo in termini della sua variazione, come l'energia potenziale. La scelta dello stato di entropia nulla  $S = 0$  è dunque del tutto arbitraria anche se vedremo in seguito che ci sono delle scelte preferenziali per questo.

Sempre dalla definizione segue direttamente che l'entropia è una grandezza **additiva**. 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 l'insieme di nostro interesse, *ambiente* tutto ciò che lo circonda e *universo* la loro somma. Per una generica trasformazione  $\gamma$  che connette  $A$  e  $B$ , dall'Equazione 3.2 si trova che

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

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

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

dove l'uguaglianza vale se avvengono solo trasformazioni reversibili. Questa formula ci dice che in un sistema isolato l'entropia è una funzione non decrescente. Si può dimostrare che questo enunciato è equivalente agli enunciati di Clausius e Kelvin.

Tuttavia bisogna fare attenzione: 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  $\Delta S_{\text{sist}} \neq 0$  anche se le trasformazioni sono reversibili. In effetti l'entropia del sistema può anche diminuire, basti pensare a un frigorifero, senza che questo risulti in una violazione del secondo principio. Basta che da qualche altra parte nell'universo si abbia una variazione di entropia sufficiente a compensare. 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, per una trasformazione reversibile possiamo scrivere

$$\delta Q = T dS.$$

Possiamo in questo modo ricondurre anche il calore, come avevamo fatto per il lavoro, a un differenziale esatto. Il primo principio per una trasformazione reversibile diventa dunque

$$dU = T dS - p dV + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i. \quad (3.3)$$

Da qui è anche 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. Basta considerare 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 verificare<sup>15</sup> 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 quindi essere irreversibile.

<sup>15</sup>vedremo dopo una formula per i gas perfetti.

Questa formulazione del primo principio ci permette anche di dare un fondamento teorico a grandezze che prima avevamo definito solo in maniera intuitiva. Consideriamo un sistema che si trova in un qualche stato  $(U, S)$ <sup>16</sup> Riordinando in vari modi il primo principio otteniamo che

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

Dove la notazione significa che le derivate sono prese tenendo prima  $V$  e  $N$  costanti e dopo tenendo  $S$  e  $N$  costanti.

Vediamo adesso le principali applicazioni dell'entropia.

**§ 3.4.1. Equilibrio termico.** — Consideriamo due sistemi isolati dall'ambiente, in modo che 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 3.3 abbiamo

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

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

$$\begin{aligned} dU_1 > 0 &\iff T_1 < T_2, \\ dU_1 < 0 &\iff T_1 > T_2. \end{aligned}$$

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.

**§ 3.4.2. Equilibrio meccanico.** — Consideriamo ora due sistemi, anch'essi isolati dall'ambiente, all'equilibrio termico che possono scambiare solo lavoro.

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

Anche in questo caso valutando separatamente i possibili segni delle variazioni di volume e delle pressioni si ottiene:

$$\begin{aligned} dV_1 < 0 &\iff p_1 < p_2, \\ dV_1 > 0 &\iff p_1 > p_2. \end{aligned}$$

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.

<sup>16</sup>A differenza delle altre variabili abbiamo definito formalmente cosa sono queste due.

§ 3.4.3. **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.

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

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.

§ 3.4.4. **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. In definitiva abbiamo 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 12.

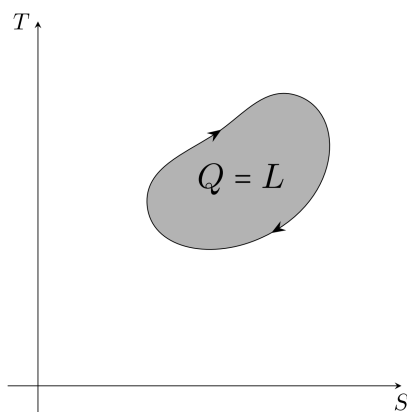
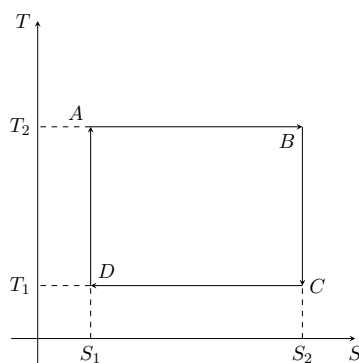


Figura 12: Generico ciclo nel piano  $TS$ : l'area racchiusa esprime il calore totale scambiato.

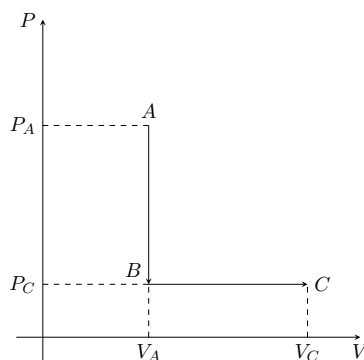
Questa rappresentazione risulta molto utile perché permette di dare una visualizzazione grafica del rendimento di un ciclo, che diventa così un rapporto tra aree. Analizziamo ad esempio il ciclo di Carnot, il cui grafico nel diagramma  $TS$  è rappresentato in Figura 13. Le isoterme corrispondono a segmenti orizzontali, mentre le adiabatich 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  $Q_{\text{ass}}$ , mentre l'area sotto il segmento  $CD$  è il calore ceduto  $Q_{\text{ced}}$  (il verso di percorrenza della curva fissa il segno del calore scambiato). A questo punto è chiaro che

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

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

Figura 13: Ciclo di Carnot nel piano  $TS$ .

§ 3.4.5. **Entropia del gas perfetto.** — Facendo riferimento alla Figura 14 vogliamo calcolare la variazione di entropia di un gas perfetto che compie una trasformazione da  $A$  a  $C$ . In quanto funzione di stato, possiamo scegliere a nostro piacimento il percorso su cui lavorare, ad esempio quello in figura passante per  $B$ , composto da un'isocora e un'isobara.

Figura 14: Percorso scelto per andare da  $A$  a  $C$ .

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

$$dS = \frac{dU}{T}, \quad S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{dU}{T} = nC_V \int_{T_A}^{T_B} \frac{dT}{T} = nC_V \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right) = nC_V \ln\left(\frac{p_C}{p_A}\right).$$

Per il secondo tratto, dove  $p$  è costante, si ha invece

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

Da cui sommando si ha

$$\Delta S = S_C - S_A = nC_V \ln\left(\frac{p_C}{p_A}\right) + nC_p \ln\left(\frac{V_C}{V_A}\right) = nC_V \ln\left(\frac{p_C V_C^\gamma}{p_A V_A^\gamma}\right). \quad (3.4)$$

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

## SEZ. 4 — TEORIA CINETICA DEL GAS PERFETTO

## 4.1 Pressione ed energia

Uno dei principali oggetti di interesse della termodinamica sono i gas. Un gas è composto da una serie di atomi o molecole, che occupano un determinato volume, urtano con le pareti del contenitore, e hanno una determinata energia cinetica. Queste tre variabili, ossia volume, pressione e temperatura, sono tutte conseguenze del moto delle particelle. Il volume è il risultato della libertà che hanno le particelle di distribuirsi del contenitore, la pressione è dovuta agli urti delle particelle sulle pareti del contenitore e la temperatura è legata all'energia cinetica media delle particelle.

Analizziamo le tre variabili una per una adesso. Sul volume non c'è più molto altro da dire, è senza dubbio la variabile di interpretazione più semplice.

Passiamo adesso alla pressione, che invece è più complessa. Immaginiamo un contenitore di forma

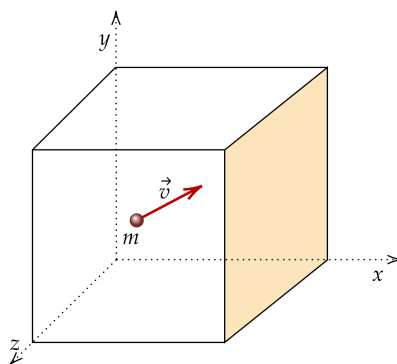


Figura 15: Rappresentazione del sistema in esame.

cubica, di lato  $L$ , che contiene un gas monoatomico. Consideriamo una singola particella del gas, di massa  $m$ , che si muove con velocità di traslazione  $\vec{v}$ , trascurando gli urti tra le particelle, e considerando elastici gli urti con le pareti abbiamo che a ogni urto con la parete la quantità di moto lungo  $x$  della particella subisce una variazione

$$\Delta P_x = -2mv_x.$$

Segue che il momento ceduto dalla particella alla parete è  $2mv_x$ .

Possiamo inoltre notare che negli urti contro la parete  $x$  l'unica componente della velocità a cambiare è  $v_x$ , che cambia segno, mentre le altre due rimangono invariate. Lo stesso vale per le pareti  $y$  e  $z$ . A partire da queste considerazioni è facile convincersi che proiettando il moto della particella su una delle assi otteniamo un'onda triangolare, ossia fa avanti indietro sempre a velocità di modulo costante e ha periodo  $T = \frac{2L}{v_x}$ .

La forza media su una parete in un periodo, dovuta a una singola particella è la media temporale della forza, che vale zero quasi sempre e vale  $\frac{2mv_x}{\Delta t}$  per il tempo  $\Delta t$  dell'urto. Otteniamo

$$f = \frac{2mv_x}{2L/v_x} = \frac{m}{L}v_x^2.$$

Sommando su tutte le particelle e dividendo per l'area troviamo che

$$p = \frac{m}{L^3}(v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + \dots + v_{xN}^2),$$

dove  $N$  è il numero totale delle molecole nel contenitore, dividendo e moltiplicando per  $N$ , introducendo il numero di moli  $n$  e la massa molare del gas  $M$  e il volume  $V$  del contenitore, possiamo semplificare l'espressione in

$$p = \frac{nM}{V}\langle v_x^2 \rangle.$$

Per ogni molecola vale che

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2, \implies \langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle.$$

Tuttavia poiché le particelle si muovono in maniera casuale ci aspettiamo  $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$ . Otteniamo in questo modo

$$p = \frac{nM}{3V} \langle v^2 \rangle.$$

In questa formula i più matematici di voi potranno riconoscere che  $\langle v^2 \rangle$  è la media quadratica delle velocità delle particelle elevata al quadrato.

Possiamo anche invertire la formula per calcolare la media quadratica delle velocità  $v_{\text{rms}}$ , otteniamo

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}.$$

Allo stesso modo possiamo calcolare l'energia cinetica media di una particella del gas

$$\langle K \rangle = \left\langle \frac{1}{2} m v_i^2 \right\rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m \frac{3RT}{M} = \frac{3}{2} k_B T.$$

Dove  $k_B = R/N_A$  è la costante di Boltzmann.

Questo conclude la nostra brevissima trattazione della teoria cinetica del gas perfetto, ci siamo soffermati solo sul gas monoatomico per semplicità, nel caso di gas biatomici o poliatomici sono possibili anche moti rotatori delle particelle, che complicano notevolmente la trattazione, e inoltre iniziano a subentrare effetti quantistici, in generale bisogna considerare il numero di gradi di libertà  $g$  del gas.

Come abbiamo potuto vedere lo studio del gas da un punto di vista meccanico e non termodinamico ci ha premesso di arrivare ad una serie di risultati prima impossibili. Grazie alla teoria cinetica dei gas possiamo permetterci di sostituire, in situazioni particolari, la termodinamica vista finora con la meccanica. Questo è particolarmente utile quando il testo del problema ci chiede di descrivere quantità meccaniche o nel caso di trasformazioni non quasistatiche, che altrimenti non riusciremmo a descrivere.

Volendo ottenere risultati ancora più precisi dobbiamo abbandonare l'impostazione che abbiamo tenuto fin'ora e passare a un modello probabilistico, questa branca della fisica prende il nome di *meccanica statistica*. Chiaramente questa descrizione non potrà essere esatta: dalle due sole variabili  $p$  e  $V$  non si può risalire alla posizione e velocità di ogni particella. È invece adatto un approccio probabilistico: assumendo che tutte le particelle siano uguali, possiamo produrre delle **distribuzioni di probabilità** per qualsiasi quantità meccanicamente rilevante ci venga in mente.

Una distribuzione di probabilità è uno strumento matematico adatto a descrivere eventi casuali con esiti continui: siccome ogni punto infinitamente piccolo ha probabilità nulla di accadere, non è possibile fare la somma di ciascun punto in un intervallo ed ottenere una quantità sensata. Invece, è possibile produrre una funzione detta *densità di probabilità* tale che la probabilità effettiva che l'esito continuo di un evento casuale cada su un certo intervallo sia l'*integrale* della funzione sull'intervallo.

Guardiamo al caso dei gas perfetti monoatomici ( $g = 3$ ). Anche se non lo faremo in questo testo, è possibile derivare le seguenti formule per alcune utili distribuzioni di probabilità:

- La probabilità che una particella abbia la componente  $x$  della velocità compresa fra  $v_x$  e  $v_x + dv_x$  è proporzionale a  $e^{-mv_x^2/2k_B T} dv_x$ ,
- La probabilità che una particella abbia il modulo della velocità compresa fra  $v$  e  $v + dv$  è proporzionale a  $v^2 e^{-mv^2/2k_B T} dv$ ,

- La probabilità che una particella abbia un'energia cinetica compresa fra  $K$  e  $K + dK$  è proporzionale a  $K^{1/2} e^{-K/k_B T} dK$ .

E da ciascuna distribuzione è possibile calcolare il valore medio e quello mediano (non necessariamente uguali).

## 4.2 L'espansione libera

Vediamo un problema comune, che se interpretato dal punto di vista della teoria cinetica diventa banale.

Consideriamo l'**espansione libera** di un gas perfetto. Abbiamo un gas perfetto a pressione  $p$ , volume  $V$  e temperatura  $T$ . Ad un certo punto una delle pareti che racchiudono il gas si sposta in modo che il volume occupabile dal gas diventi  $\tilde{V}$ . Ciò avviene in un tempo *molto piccolo*, abbastanza da far sì che la percentuale di particelle che va a scontrarsi con il muro mentre questo è in movimento sia trascurabile. Dalla prima legge della termodinamica, sempre valida anche per trasformazioni non quasistatiche, sappiamo che

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

Chiaramente in questo caso  $Q = 0$ . Tuttavia, la formula che avevamo derivato per  $L$  aveva delle assunzioni che non sono rispettate in questo caso. Possiamo invece ritornare alla definizione di energia ed accorgerci che un'interazione tra la parete e una particella di gas può provocare una diminuzione di  $U$  pari al più all'energia cinetica della particella. Siccome la somma delle energie di tutte le particelle con cui interagisce il muro è trascurabile rispetto ad  $U$ ,

$$\Delta U = 0 \implies \Delta T = 0, \quad \tilde{p}\tilde{V} = pV.$$

L'espansione è dunque sia adiabatica che isoterma. I suoi estremi possono essere piazzati su una singola iperbole isoterma nel piano di Clapeyron, ma nessun passaggio intermedio è rappresentabile nel piano.

## SEZ. 5 — GAS REALI

---

Finora abbiamo lavorato sempre sotto l'ipotesi di gas perfetto, ossia di un gas che ricordiamo avere fondamentalmente due proprietà:

- Le molecole del gas sono puntiformi;
- Le interazioni tra le particelle (soprattutto gli urti) sono trascurabili.

Queste condizioni tuttavia non si verificano mai davvero nella realtà, questo modello rappresenta appunto un'idealizzazione. Questa modellizzazione è comunque buona per un gas reale nel limite di densità molto basse, che rende molto poco probabile che le particelle urtino tra loro, e temperatura molto elevata, che fa sì che le interazioni intermolecolari siano trascurabili.

Per capire quali siano le limitazioni del modello del gas perfetto basta pensare ad alcuni semplici esempi: supponiamo di avere del gas in un contenitore con una parete mobile, se in un certo istante diamo uno scossone al pistone, ossia lo spostiamo avanti e poi indietro molto velocemente e di molto poco, avremmo che, almeno immediatamente dopo la nostra azione, si genera un'onda di pressione all'interno del gas (tipo un'onda sonora). Nella realtà, visto che le molecole del gas interagiscono tra loro, si ha che l'energia di questa onda viene dissipata nel giro di poco e tutto il sistema si equilibra su una temperatura leggermente più alta, tuttavia sotto le ipotesi del gas perfetto abbiamo che le molecole non interagiscono tra loro e non c'è dissipazione di energia negli urti con le pareti, dunque l'onda di pressione dovrebbe rimbalzare avanti e indietro nel contenitore all'infinito.

Un altro problema del gas perfetto è che ha tempo di termalizzazione infinito. Prendiamo per esempio la miscelazione di due gas: supponiamo di avere due contenitori identici, contenenti lo stesso gas, uno a temperatura  $T_1$  e l'altro a temperatura  $T_2$ . Se adesso uniamo i due contenitori ci aspettiamo che la temperatura di equilibrio del sistema sarà  $(T_1 + T_2)/2$ , cosa che effettivamente si verifica. Tuttavia sotto le ipotesi di gas perfetto si ha che le particelle mantengono sempre la loro energia cinetica, dunque se studiamo la distribuzione statistica delle velocità nel primo caso avremo una distribuzione con 2 picchi, associati a  $T_1$  e  $T_2$  (a meno di costanti), che è ben diversa da quella di un gas a temperatura  $(T_1 + T_2)/2$ .

Vediamo cosa possiamo fare per migliorare il nostro modello.

Partiamo dall'equazione di stato del gas perfetto

$$pV = nRT.$$

Per prima cosa scriviamola in termini di grandezze intrinseche definendo il volume molare  $v = V/n$ . Possiamo per prima cosa definire il covolume  $b$ .

Quando due molecole del gas si trovano molto vicine tra di loro, cioè praticamente a contatto, risentono delle forze repulsive dei rispettivi elettroni. Le molecole si comportano quindi approssimativamente come delle sfere rigide di raggio  $r$  i cui centri non possono avvicinarsi a distanza minore di  $2r$ . Dunque ogni molecola esclude un volume pari a una sfera di raggio  $2r$ , concentrica con la molecola, il volume escluso da ciascuna molecola è dunque  $\beta = \frac{16}{3}\pi r^3$ .

La presenza di queste forze repulsive viene quindi descritta semplicemente sostituendo al volume molare  $v$  il *volume molare libero*  $v - b$  dove  $b = N_A\beta$  è il volume propriamente occupato dalle molecole di una mole di gas.

A densità molto basse tale volume è trascurabile rispetto a quello in cui si muovono le molecole.

Il secondo accorgimento che possiamo fare è quello di considerare le attrazioni intermolecolari. Le molecole, anche quando sono elettricamente neutre, hanno al loro interno una distribuzione asimmetrica delle cariche elettriche positive e negative. Tale fatto dà luogo a deboli forze di

attrazione elettrostatica tra le molecole.

In particolare si tratta di due dipoli che interagiscono tra loro, l'energia potenziale di questo campo di forze è dunque proporzionale a  $r^{-6}$ .

La presenza di forze attrattive tra le molecole ha l'effetto di ridurre la pressione che il gas esercita sulle pareti del contenitore; il fatto che le molecole si attraggano tra di loro riduce infatti la frequenza dei loro urti con le pareti e quindi anche la pressione. La pressione viene ridotta di una quantità che è proporzionale a  $1/v^2$ .

Inoltre gli urti tra le molecole di gas fanno sì che una molecola tra un urto e l'altro con le pareti del contenitore debba percorrere una traiettoria più lunga. Diminuendo la frequenza degli urti delle molecole sulle pareti diminuisce anche la pressione.

In particolare la probabilità di trovare una molecola in un determinato luogo è proporzionale a  $1/v$ , la probabilità di trovarne due è allora proporzionale a  $1/v^2$ . Sommando questi due effetti, detta  $a$  la costante di proporzionalità otteniamo che la pressione del gas reale è

$$p_{\text{reale}} = p_{\text{perfetto}} - \frac{a}{v^2}.$$

Esplicitando la pressione del gas perfetto e sostituendo otteniamo l'equazione di van der Waals, dal nome del fisico olandese che per primo la derivò nel 1873.

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT.$$

Le due costanti  $a$  e  $b$  dipendono dal tipo di gas in esame e in generale  $a$  aumenta all'aumentare della polarizzazione della molecola e  $b$  aumenta all'aumentare della dimensione della molecola.

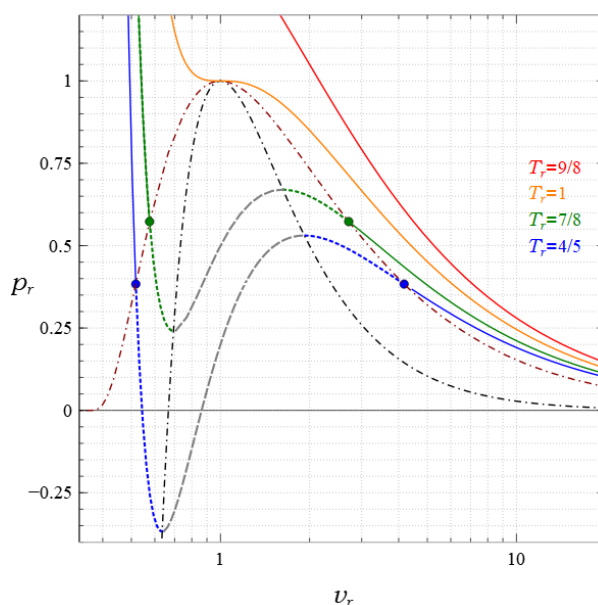


Figura 16: grafico delle curve isoterme per un gas reale

Osserviamo un attimo il grafico delle curve isoterme per un gas reale al variare della temperatura. Possiamo dividerle in tre categorie:

- L'isoterma critica, ossia quella rappresentata in arancione nel grafico.
- Quelle a temperature maggiori della temperatura critica, di cui una è rappresentata in rosso.
- Quelle a temperature minori della temperatura critica, di cui due sono rappresentate in verde e blu.

Studiamo per prima l'isoterma critica, questa curva ha la caratteristica di avere un singolo punto di flesso a tangente orizzontale, che prende il nome di punto critico. In questo punto si ha che sia la pendenza che la curvatura sono nulle, ossia

$$\left. \frac{\partial p}{\partial v} \right|_{T_c} = \left. \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right|_{T_c} = 0.$$

Possiamo in questo modo calcolare con esattezza il punto critico risolvendo queste due equazioni, troviamo

$$v_c = 3b, \quad T_c = \frac{8a}{27b}, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}.$$

Passiamo adesso a studiare le curve al di sopra dell'isoterma critica (dette supercritiche). Queste curve sono caratterizzate da avere pendenza sempre negativa e corrispondono ai casi in cui, fissati  $p$  e  $T$ , l'equazione di terzo grado data dalla legge di van der Waals ha una sola soluzione reale per  $v$ .

Studiamo adesso le curve al di sotto dell'isoterma critica (dette sub-critiche), che sono le più interessanti. Queste curve hanno due punti a tangente orizzontale, a cui corrispondono due cambi di segno della derivata. Ciò vorrebbe dire che, in alcune regioni, la pressione cresce al crescere del volume, a temperatura fissata.

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

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \leq 0^{17}.$$

Dunque avremmo che il nostro gas passerebbe per degli stati termodinamicamente instabili, cosa assurda<sup>18</sup>. 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.

In particolare in queste condizioni si ha che, mantenendo la temperatura costante, se alziamo il pistone una parte di liquido evapora, mantenendo la pressione costante, allo stesso modo se abbassiamo il pistone una parte del gas condensa, mantenendo sempre costante la pressione.

Dunque in verità le isoterme del gas di van der Waals al di sotto di quella critica hanno un tratto orizzontale al loro interno, che corrisponde ad un valore di pressione pari alla pressione di vapore saturo a quella temperatura. Si può dimostrare che il valore della pressione è tale che le due aree  $I$  e  $II$  sono uguali.

Ricapitolando per le isoterme sub-critiche si ha che per valori del volume grandi il sistema si trova interamente in fase gassosa. Per valori del volume compresi in questa regione critica si ha che il sistema sta subendo un cambiamento di fase e dunque fase gassosa e liquida convivono. Per valori del volume piccoli si ha che il sistema si trova solo in forma liquida<sup>19</sup>.

Usando argomenti più complessi, e non particolarmente interessanti si può anche arrivare a dimostrare che l'energia interna per un gas di Van der Waals è data da

$$U = nC_V T - \frac{an^2}{V}.$$

<sup>17</sup>La dimostrazione di questo fatto non è banale ma va più o meno in questo modo: Immaginiamo di avere un sistema  $\mathcal{S}$  diviso in due sottosistemi  $\mathcal{S}_1, \mathcal{S}_2$ , l'energia totale è  $2U(S, V, N)$ , modificando i volumi di  $\Delta V$  diventa  $U(S, V - \Delta V, N) + U(S, V + \Delta V, N)$ . Poiché sappiamo che un punto di equilibrio è un minimo dell'energia si deve avere

$$U(S, V - \Delta V, N) + U(S, V + \Delta V, N) \geq 2U(S, V, N).$$

Per  $\Delta V \rightarrow 0$  diventa  $\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} = -\frac{\partial p}{\partial V} \geq 0$ .

<sup>18</sup>Teoricamente parlando se la compressione avviene molto lentamente e nel gas non sono presenti particelle di pulviscolo è effettivamente possibile raggiungere questi stati di equilibrio, che tuttavia sono fortemente instabili.

<sup>19</sup>Questo è coerente con il fatto che la pendenza delle curve sia grandissima, infatti i liquidi sono praticamente incompressibili quindi variazioni di volume anche molto piccole determinano variazioni di pressione molto grandi.

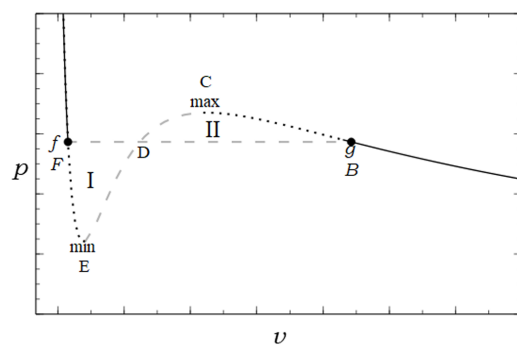


Figura 17: Isotherma sub-critica di un gas di van der Waals.

In questa espressione nel primo termine possiamo riconoscere l'energia intera di un gas perfetto e nel secondo termine, nel rapporto  $a/V$ , possiamo riconoscere il potenziale della forza di coesione tra le molecole e  $n^2$  è il numero di coppie di molecole interagenti.

## SEZ. 6 — PROCESSI NON REVERSIBILI

### 6.1 Flussi e affinità

Per quanto la descrizione degli stati di equilibrio che abbiamo dato fino ad ora tramite la termostatica si sia rivelata indubbiamente molto proficua, quello a cui siamo maggiormente interessati nei nostri studi sono i processi con cui evolve un sistema e non gli stati di equilibrio.

La termostatica ci ha dato due modi di poter trattare processi, tramite questi possiamo ottenere alcune informazioni a riguardo, che tuttavia rimangono molto limitate.

Studiando le condizioni iniziali e finali di equilibrio di un sistema possiamo determinare gli effetti totali sul processo sul sistema. Allo stesso modo nel caso di processi che avvengono in maniera infinitamente lenta possiamo schematizzarli come processi ideali. Tuttavia nessuno di questi due metodi ci fornisce risultati sull'evoluzione effettiva di processi reali.

L'estensione della termodinamica che si occupa dello studio di processi reali prende il nome di *termodinamica non reversibile*.

Come la termodinamica a cui siamo abituati anche la termodinamica non reversibile si basa sul concetto di equilibrio termodinamico, con l'aggiunta del postulato della *simmetria temporale delle leggi fisiche*. Questo postulato aggiuntivo afferma che le leggi della fisica rimangono invariati se il tempo  $t$  viene sostituito con il suo negativo  $-t$  (più alcune sottigliezze nel caso siano presenti campi magnetici o vengano create/distrusse particelle elementari).

Tutta la teoria della termodinamica non reversibile che affronteremo adesso ha come suo fondamento le relazioni reciproche di Onsager, formulate dal fisico norvegese Lars Onsager nel 1931.

Prima di poter cominciare la nostra trattazione delle relazioni di Onsager dobbiamo definire alcune grandezze per descrivere i processi non reversibili. In particolare ci servono due grandezze, una per descrivere le “forze” che causano il processo, e una per descrivere la reazione del sistema a queste forze.

Partiamo analizzando il caso più semplice possibile, ossia quello di un sistema  $\mathcal{S}$  composto di due sottosistemi  $\mathcal{S}_1$  e  $\mathcal{S}_2$  liberi di scambiare energia tra di loro attraverso un setto separatore perfettamente conduttore e infinitamente sottile.

Un parametro estensivo  $X$  ha valore  $X'$  e  $X''$  nei due sottosistemi. Poiché il sistema è chiuso deve valere

$$X' + X'' = X, \quad \text{con } X \text{ costante.}$$

Se i  $X'$  e  $X''$  non sono soggetti a restrizioni allora i loro valori all'equilibrio sono determinati dall'annullamento della quantità

$$\mathcal{F} = \frac{\partial S}{\partial X} = \frac{\partial(S' + S'')}{\partial X} = \frac{\partial S'}{\partial X'} - \frac{\partial S''}{\partial X''} = F' - F''.$$

Dunque se  $\mathcal{F}$  è nulla il sistema si trova in uno stato di equilibrio, ma se è non zero allora si verifica un processo irreversibile che porta il sistema verso un equilibrio.

La quantità  $\mathcal{F}$ , agisce come una “forza generalizzata” che “guida” il processo. Queste forze generalizzate prendono il nome di *affinità*.

Per esempio se consideriamo due scompartimenti separati da un setto fisso e conduttore e il parametro  $X$  come l'energia  $U$  del sistema otteniamo

$$\mathcal{F} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}.$$

Allo stesso modo se  $X$  rappresenta il volume otteniamo che

$$\mathcal{F} = \frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}.$$

Nel primo caso si ha equilibrio se  $T_1 = T_2$ , nel secondo caso se  $T_1 = T_2$  e  $p_1 = p_2$ , che sono le condizioni a cui siamo abituati.

Possiamo descrivere la risposta di un sistema all'applicazione di una forza tramite la variazione del parametro  $X$ . Possiamo definire il *flusso* come

$$J = \frac{dX}{dt}.$$

Segue che  $J = 0 \iff \mathcal{F} = 0$ .

Consideriamo adesso un sistema con vari parametri estensivi  $X_0, X_1, \dots$ . Risulta spesso conveniente considerare il tasso di variazione l'entropia di un sistema. Derivando l'entropia  $S(X_0, X_1, \dots)$  rispetto al tempo si ha

$$\frac{dS}{dt} = \sum_k \frac{\partial S}{\partial X_k} \frac{dX_k}{dt}.$$

Che equivale a

$$\dot{S} = \sum_k \mathcal{F}_k J_k. \quad (6.1)$$

Dunque abbiamo ottenuto che il tasso di variazione dell'entropia è dato dalla somma dei prodotti di ogni flusso per la sua affinità associata.

Questa equazione è particolarmente utile perché ci permette di estendere la nostra trattazione anche a sistemi continui.

Se c'è scambio di calore tra due sistemi separati da un setto conduttore è facile definire l'affinità  $\mathcal{F}$  come abbiamo detto prima, tuttavia nel caso di una sbarretta di metallo, il cui la temperatura varia con continuità la definizione precedente non avrebbe senso. Possiamo tuttavia calcolare il tasso di variazione dell'entropia e di conseguenza l'affinità.

Consideriamo ora un sistema tridimensionale in cui scorre energia, sotto l'azione di appropriate affinità. Possiamo definire la densità di flusso di energia come il vettore  $\vec{J}$ , dove il modulo rappresenta la quantità di energia che attraversa una superficie di area unitaria per unità di tempo e il verso è dato dalla direzione in cui fluisce l'energia. Definiamo  $J_x, J_y$  e  $J_z$  le sue componenti.

Per poter identificare le affinità vorremmo poter esprimere il tasso di variazione dell'entropia in una forma analoga a quella dell'equazione 6.1.

Un primo problema che insorge è tuttavia quello di definire l'entropia per uno stato non di equilibrio. Possiamo allora ad ogni regione infinitesima associare un'entropia locale  $S(X_0, X_1, \dots)$ , dove per definizione la dipendenza di  $S$  dai parametri estensivi locali  $X_0, X_1, \dots$  è presa uguale a quella del sistema all'equilibrio. Segue che vale la relazione differenziale

$$dS = \sum_k F_k dX_k. \quad (6.2)$$

Allo stesso modo il parametro intensivo locale  $F_k$  è definito come la stessa funzione di parametri estensivi locali  $X_0, X_1, \dots$  di quando il sistema si trova all'equilibrio.

Considerando le grandezze per unità di volume arriviamo allo stesso modo a

$$ds = \sum_k F_k dx_k. \quad (6.3)$$

Solo grazie a queste due definizioni che possiamo parlare del gradiente di temperatura all'interno di una sbarretta conduttrice nonostante il fatto che la temperatura sia ben definita solo per stati di equilibrio.

Segue anche in maniera naturale che possiamo definire anche il flusso di entropia  $\vec{J}_S$ , che rappresenta l'entropia trasportata per unità di superficie in un'unità di tempo, come

$$\vec{J}_S = \sum_k F_k \vec{J}_k.$$

Lavoriamo adesso considerando le grandezze per unità di volume. Consideriamo l'entropia per unità di volume  $s$ , il tasso di produzione dell'entropia corrisponde al flusso di entropia in quella regione sommato al tasso di incremento in quella regione. Il tasso di produzione dell'entropia per unità di volume è  $\dot{s}$ , il tasso di incremento in quella regione è  $\frac{\partial s}{\partial t}$  mentre la variazione dovuta al flusso è  $\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_S$ . Otteniamo

$$\dot{s} = \frac{\partial s}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_S.$$

Nel caso in cui il parametro estensivo per unità di volume  $x$  (per esempio la densità di energia  $u$ ) sia conservato allora l'equazione di continuità per quel parametro diventa

$$0 = \frac{\partial x}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}.$$

Che corrisponde all'equazione di continuità per un fluido.

Possiamo facilmente calcolare  $\frac{\partial s}{\partial t}$  dall'equazione 6.3, otteniamo

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \sum_k F_k \frac{\partial x_k}{\partial t}.$$

Possiamo calcolare anche il secondo termine come

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_S = \vec{\nabla} \cdot \left( \sum_k F_k \vec{J}_k \right) = \sum_k \vec{\nabla} F_k \cdot \vec{J}_k + \sum_k F_k (\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_k).$$

Mettendo tutto insieme e semplificando usando l'equazione di continuità otteniamo

$$\dot{s} = \sum_k \vec{\nabla} F_k \cdot \vec{J}_k. \quad (6.4)$$

Per sistemi discreti avevamo definito le affinità come la differenza nel parametro intensivo che rappresenta l'entropia, per sistemi continui abbiamo calcolato che questo corrisponde al gradiente del parametro.

Dunque se  $\vec{J}$  rappresenta il flusso di energia, e  $J_x, J_y$  e  $J_z$  le sue componenti otteniamo che l'affinità associata  $\mathcal{F}_x$  è data dalla componente  $x$  del gradiente di  $1/T$ , ossia

$$\mathcal{F}_x = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{1}{T} \right).$$

## 6.2 Sistemi puramente resistivi

Per alcuni sistemi vale che il flusso in un determinato istante dipende solo dal valore delle affinità in quello stesso istante, questi sistemi prendono il nome di sistemi *puramente resistivi*. Per altri sistemi invece vale il contrario e il valore dei flussi dipende non solo dal valore delle affinità in quell'istante ma anche dai valori che avevano assunto in precedenza. Per esempio nel caso elettrico un circuito composto solo da resistori è un sistema puramente resistivo mentre un circuito in cui sono presenti anche condensatori e induttori non lo è perché ha una "memoria" di quanto è successo in precedenza.

Per non rendere troppo complessa la nostra trattazione restringiamoci solo al caso di sistemi puramente resistivi, che sono comunque la maggior parte dei sistemi non elettrici.

Per definizione per un sistema puramente resistivo i flussi dipendono solo dal valore istantaneo delle affinità locali e del parametro intensivo locale, abbandonando la notazione delle componenti dei vettori per comodità, abbiamo

$$J_k = J_k(\mathcal{F}_0, \mathcal{F}_1, \dots, F_0, F_1, \dots).$$

Possiamo notare come in generale il flusso associato ad una affinità non dipenda solo da quella affinità e dal parametro associato, anche se dipenderà principalmente da quello, ma in generale potrebbe dipendere anche da tutti gli altri parametri.

Poiché sappiamo che i flussi sono nulli se le affinità sono nulle possiamo espandere in serie e il termine di ordine zero è nullo

$$J_k = \sum_i L_{jk} \mathcal{F}_j + \frac{1}{2} \sum_{ij} L_{ijk} \mathcal{F}_i \mathcal{F}_j + \dots \quad (6.5)$$

Dove

$$L_{jk} = \frac{\partial J_k}{\partial \mathcal{F}_j}, \quad \text{e} \quad L_{ijk} = \frac{\partial^2 J_k}{\partial \mathcal{F}_i \partial \mathcal{F}_j}.$$

Dove i parametri  $L_{jk}$  sono detti *coefficienti cinetici* e sono funzione dei parametri intensivi locali

$$L_{jk} = L_{jk}(F_0, F_1, \dots).$$

Le funzioni  $L_{ijk}$  invece sono dette *coefficienti cinetici del secondo ordine*, e sono anch'essi funzione dei parametri intensivi locali. Allo stesso modo possiamo definire i coefficienti del terzo ordine o superiori.

Le relazioni reciproche di Onsager, a meno dei casi discussi sopra, affermano che

$$L_{jk} = L_{kj}.$$

Ossia che l'effetto, al primo ordine, della  $j$ -esima affinità sul  $k$ -esimo flusso è lo stesso di quello della  $k$ -esima affinità sul  $j$ -esimo flusso.

Di particolare interesse è poi il caso in cui le affinità siano molto piccole e pertanto tutti i termini oltre il primo ordine sono trascurabili. Otteniamo in queste approssimazioni che

$$J_k = \sum_j L_{jk} \mathcal{F}_j.$$

Sperimentalmente possiamo trovare che il flusso di calore in un conduttore è dato dalla legge lineare

$$\vec{J} = -\lambda \vec{\nabla} T.$$

Dove  $\lambda$  è la conducibilità termica del corpo. Possiamo riscrivere questa espressione, lungo una delle componenti, come

$$J_x = \lambda T^2 \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{1}{T} \right).$$

Da questa equazione possiamo vedere che  $\lambda T^2$  è il coefficiente cinetico, l'assenza di termini di ordine maggiore ci mostra che, almeno per variazioni di temperatura non troppo grandi e lontane dallo zero assoluto la conduzione del calore è lineare.

Un altro caso importante in cui possiamo fare le stesse considerazioni è la legge di Ohm.

### 6.3 L'effetto termoelettrico

L'effetto termoelettrico è un fenomeno associato al passaggio simultaneo di calore e corrente elettrica all'interno di un materiale.

I primi studi sul fenomeno, tutti basati su osservazioni sperimentali, risalgono al 1854 con Lord Kelvin. Analizziamolo con il formalismo moderno delle relazioni di Onsager. Per semplicità restringiamoci al caso di una sola dimensione. detta  $s$  la densità di entropia si ha

$$ds = \frac{1}{T} du - \frac{\mu}{T} dn.$$

Dove  $u$  è la densità di energia,  $\mu$  è il potenziale elettrochimico (per particella) e  $n$  è il numero di elettroni per unità di volume. Da questa equazione segue che

$$\vec{J}_S = \frac{1}{T} \vec{J}_U - \frac{\mu}{T} \vec{J}_N. \quad (6.6)$$

Dove  $\vec{J}_S$ ,  $\vec{J}_U$  e  $\vec{J}_N$  sono rispettivamente il flusso di entropia, di energia e del numero di elettroni. Allo stesso modo in cui siamo arrivati all'equazione 6.4 arriviamo a

$$\dot{s} = \vec{\nabla} \left( \frac{1}{T} \right) \cdot \vec{J}_U - \vec{\nabla} \left( \frac{\mu}{T} \right) \cdot \vec{J}_N.$$

Abbiamo definito  $\vec{J}_U$  come il flusso di energia totale del sistema, in generale tuttavia è preferibile lavorare con il flusso di calore  $\vec{J}_Q$ . In analogia alla relazione  $dQ = TdS$  definiamo il flusso di calore come

$$\vec{J}_Q = T \vec{J}_S.$$

Dall'equazione 6.6 segue che

$$\vec{J}_Q = \vec{J}_U - \mu \vec{J}_N.$$

Sostituendo otteniamo

$$\dot{s} = \vec{\nabla} \left( \frac{1}{T} \right) \cdot \vec{J}_Q - \frac{1}{T} \vec{\nabla} \mu \cdot \vec{J}_N.$$

Possiamo allora espandere i flussi al primo ordine, e in una dimensione, come abbiamo fatto nella 6.5

$$-J_N = L_{11} \frac{1}{T} \nabla \mu + L_{12} \nabla \left( \frac{1}{T} \right), \quad (6.7)$$

$$J_Q = L_{21} \frac{1}{T} \nabla \mu + L_{22} \nabla \left( \frac{1}{T} \right). \quad (6.8)$$

Vediamo adesso perché è importante passare dal flusso di energia al flusso di calore. Supponiamo un regime stazionario, allora sia  $\vec{J}_U$  che  $\vec{J}_N$  hanno divergenza nulla, allora prendendo la divergenza della 6.6 otteniamo

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_Q = - (\vec{\nabla} \mu) \cdot \vec{J}_N.$$

Questa equazione ci dice che in regime stazionario il tasso di incremento del calore equivale al tasso di decremento dell'energia potenziale, che è esattamente ciò che ci aspettiamo.

Inoltre sostituendo otteniamo che

$$\dot{s} = \vec{\nabla} \left( \frac{1}{T} \right) \cdot \vec{J}_Q + \frac{1}{T} (\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_N).$$

Questa equazione ci dice che la variazione di entropia è dovuta a due cause: il primo termine sarebbe la produzione di entropia dovuta al flusso di calore dalla regione a temperatura maggiore verso quella a temperatura minore, il secondo termine è la variazione di entropia dovuta all'apparizione di questo flusso di calore.

Torniamo a studiare le equazioni 6.7 e 6.8, dalla relazione di Onsager abbiamo che

$$L_{12} = L_{21}.$$

Vorremmo adesso mettere in relazione queste equazioni con quantità con cui siamo più abituati a lavorare.

Il potenziale elettrochimico  $\mu$  sarà composto da due parti, il potenziale elettrico  $\mu_e$  e il potenziale chimico  $\mu_c$ , con  $\mu = \mu_e + \mu_c$ .

Vale che  $\mu_e = eV$  dove  $V$  è il potenziale elettrico con cui siamo abituati a lavorare. Il potenziale chimico  $\mu_c$  invece sarà una qualche funzione di temperatura e concentrazione che in generale non

sappiamo esprimere.

Esprimendo queste quantità in termini del gradiente e per unità di carica otteniamo

$$\frac{1}{e}\nabla\mu = \frac{1}{e}\nabla\mu_e + \frac{1}{e}\nabla\mu_c.$$

Dove il primo termine sarebbe il campo elettrico nel filo e il secondo termine una forza motrice dovuta alla differenza di concentrazione.

Possiamo allora definire la conducibilità elettrica di un materiale  $\sigma$  come la densità di corrente elettrica  $eJ_N$  per unità di potenziale  $\frac{1}{e}\nabla\mu$  a condizioni di temperatura costante. Possiamo notare come nel caso di un sistema omogeneo e isoterma di ha  $\nabla\mu_c = 0$ , da cui  $\nabla\mu = \nabla\mu_e$  e  $\frac{1}{e}\nabla\mu$  corrisponde alla fem applicata. Dunque per definizione

$$\sigma = \frac{-eJ_N}{\frac{1}{e}\nabla\mu}, \quad \text{per } \nabla T = 0.$$

Sostituendo nell'equazione 6.7, sfruttando il fatto che  $\nabla T = 0 \implies \nabla\left(\frac{1}{T}\right) = 0$  otteniamo che

$$\sigma = \frac{e^2 L_{11}}{T}.$$

Allo stesso modo possiamo definire la conducibilità termica  $\lambda$  come la densità di corrente di calore per unità di gradiente di temperatura nel caso di corrente elettrica nulla, ossia

$$\lambda = \frac{-J_Q}{\nabla T}, \quad \text{per } J_N = 0.$$

Risolviendo le due equazioni otteniamo

$$\lambda = \frac{L_{11}L_{22} - L_{12}^2}{T^2 L_{11}}.$$

Dove nel numeratore possiamo riconoscere il determinante della matrice dei coefficienti cinetici.

## — ESERCIZI —

Per ogni esercizio è indicata l'**utilità** con un numero di stelline compreso tra 0 (praticamente inutile) e 5 (fondamentale). Le stelline non indicano in alcun modo la difficoltà del problema. I problemi andrebbero risolti in ordine decrescente di importanza, ossia di stelline. Ove possibile è fortemente consigliato provare a risolvere il problema due volte, usando sia il primo principio che il secondo.

★★★★★ **Esercizio 1 Lento processo (ammissione stage 2024)** Un cilindro termicamente isolato dall'esterno è suddiviso in due scompartimenti da un pistone al suo interno. Il pistone è un perfetto conduttore di calore e 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  $T_0$ . Il pistone viene lentamente mosso 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  $B$ . Quanto vale la temperatura finale all'interno del cilindro?

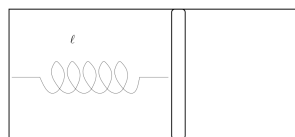
★★★★☆ **Esercizio 2 Espansione inconsueta (ammissione stage 2024)** Un gas perfetto è chiuso dentro un contenitore, a pressione  $p_0$  e volume  $V_0$ . Il gas ha calore specifico a volume costante  $C_V$ . Successivamente esso subisce una trasformazione quasistatica che porta la pressione al valore  $\alpha p_0$  e il volume a  $\beta V_0$ , con  $\alpha\beta \neq 1$ . Durante tutto il processo il rapporto tra la variazione infinitesima di energia interna  $dU$  e il lavoro infinitesimo svolto  $\delta L$  è costante. Quanto vale il lavoro totale svolto dal gas?

★★★★☆ **Esercizio 3 Gas e molla non lineare** 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  $\ell$  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  $\delta Q$ .

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



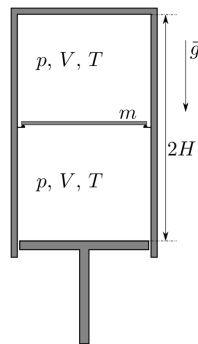
★★★★☆ **Esercizio 4 Ciclo Brayton** Un ciclo Brayton per un gas perfetto è costituito da due adiabatiche e due isobare alternate. Rappresentarlo nei piani  $pV$ ,  $TS$  e calcolarne il rendimento in funzione delle 4 temperature ai suoi vertici.

★★★★☆ **Esercizio 5 Ciclo Otto** 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  $\gamma$  e del rapporto di compressione  $\alpha = V_4/V_3$ .

★★★★☆ **Esercizio 6 Ciclo Stirling** 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 7 EuPhO 2021, 1** 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  $T$ .

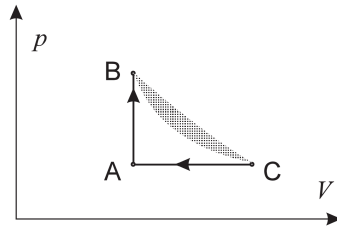


1. Trovare il volume  $V_0$  della camera inferiore quando il gas comincia a passare da una camera all'altra.
2. Trovare la temperatura  $T_1$  della camera superiore quando il pistone arriva a toccare il diaframma.
3. Trovare la temperatura  $T_2$  nella camera inferiore immediatamente prima che il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

★★★☆☆ **Esercizio 8 Massimo lavoro estraibile**

1. Si hanno a disposizione due sorgenti di calore non ideali, a temperature  $T_1$  e  $T_2$ , entrambe con capacità termica costante  $C$ . Quanto vale il massimo lavoro estraibile dal sistema?
2. Si hanno ora a disposizione  $N$  sorgenti di calore non ideali, a temperature  $T_1, T_2, \dots, T_N$ , tutte con capacità termica costante  $C$ . Quanto vale in questo caso il massimo lavoro estraibile dal sistema?
3. E se invece le capacità termiche delle varie sorgenti fossero  $C_1, C_2, \dots, C_N$ , come cambierebbe il risultato?

★★★★☆☆ **Esercizio 9 Ciclo termodinamico (Senigallia 2010, 2)** 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 10 EuPhO 2017, 2** Consideriamo un disco sottile e piatto di massa  $M$  e area della faccia  $S$ , alla temperatura  $T_1$ , inizialmente in assenza di peso (in condizioni di microgravità) immerso in un gas di densità di massa  $\rho$  alla temperatura  $T_0$  con  $T_1 = 1000T_0$ . Una delle facce del disco è ricoperta da uno strato termicamente isolante, mentre l'altra faccia è in ottimo contatto termico con il gas circostante: le molecole del gas, di massa  $m$ , acquisiscono la temperatura del disco durante una singola collisione con la superficie. Stimare l'accelerazione iniziale  $a_0$  e la velocità massima  $v_{\text{max}}$  del disco nel suo moto successivo. Si assuma che la capacità termica del disco sia dell'ordine di  $Nk_B$ , dove  $N$  è il numero di atomi che lo compongono, e che le masse molari del gas e del materiale del disco siano dello stesso ordine di grandezza. Il cammino libero medio delle molecole è molto maggiore delle dimensioni del disco. Si trascurino eventuali effetti di bordo che si verificano ai margini del disco.

★☆☆☆☆ **Esercizio 11 Trasformazioni di un gas di fotoni** Si rappresentino nel piano  $pV$  una trasformazione isobara, una isocora, una isoterma e una adiabatca per un gas di fotoni.

★☆☆☆☆ **Esercizio 12 Adiabatiche di un gas di fotoni** Si dimostri che una trasformazione adiabatca di un gas di fotoni è regolata da una legge nella forma  $pV^\alpha = \text{cost}$  e determinare  $\alpha$ .

★☆☆☆☆ **Esercizio 13 Gas reale (ammissione stage 2023)** Si consideri un gas di Van der Waals e si supponga che  $a$  e  $b$  sono molto minori rispetto alle altre grandezze in gioco, ossia a  $\frac{pV^2}{n^2}$  e  $\frac{V}{n}$ .

1. Si esprima il volume  $V$  in funzione di  $n$ ,  $p$ ,  $T$ ,  $a$  e  $b$ .

$n$  moli di questo gas sono poste in un contenitore formato da due scompartimenti, separati da una membrana permeabile al gas. Due pistoni mantengono le pressioni nei due scompartimenti costanti ed uguali a  $P_1$  e  $P_2$ , con  $0 < P_2 - P_1 \ll P_1$ . Inizialmente, il gas è contenuto interamente nella parte a pressione maggiore e ha temperatura  $T$ . In seguito, per via della piccola differenza di pressione, esso fluisce in modo quasistatico nell'altra parte. La membrana è tale che le due parti di gas da un lato e dall'altro non si scambiano calore attraverso di essa, e che il flusso di molecole sia diretto in un solo verso. Il contenitore è termicamente isolato dall'ambiente esterno.

2. Per quale valore di  $T$  la temperatura finale del gas è uguale a quella iniziale?

★☆☆☆☆ **Esercizio 14 Miscuglio di due gas perfetti** Determinare il coefficiente adiabatico  $\gamma$  di un miscuglio di gas perfetti sapendo le proporzioni molari tra i due e i loro coefficienti adiabatici.

## — SOLUZIONI —

**Soluzione 1: Modo 1:** Denotiamo con  $p_A, p_B, V_A, V_B$  le pressioni e i volumi nei due scompartimenti. Dal momento che il pistone è mosso da un agente esterno, le due pressioni non saranno necessariamente uguali: per questo motivo sarà necessario compiere lavoro per portare il sistema allo stato finale.

Il lavoro infinitesimo svolto dall'esterno sarà

$$\delta L = -p_A dV_A - p_B dV_B.$$

Dalla legge dei gas perfetti troviamo

$$\delta L = -nRT \left( \frac{dV_A}{V_A} + \frac{dV_B}{V_B} \right).$$

Poiché il sistema è isolato il primo principio della termodinamica si riduce a  $dU = \delta L$ . L'energia interna totale è

$$U = U_A + U_B = 3nRT, \implies dU = 3nRdT.$$

Otteniamo in questo modo

$$3nRdT = -nRT \left( \frac{dV_A}{V_A} + \frac{dV_B}{V_B} \right),$$

$$3 \frac{dT}{T} = - \frac{dV_A}{V_A} - \frac{dV_B}{V_B}.$$

Integrando tra lo stato finale e quello iniziale otteniamo

$$3 \ln \left( \frac{T_1}{T_0} \right) = \ln \left( \frac{9}{8} \right), \implies T_1 = \sqrt[3]{\frac{9}{8}} T_0.$$

**Modo 2:** La variazione di entropia per un singolo scompartimento è data da

$$\Delta S = nC_V \ln \left( \frac{p_f}{p_i} \right) + nC_p \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right).$$

Dall'equazione del gas perfetto troviamo

$$\Delta S = nC_V \ln \left( \frac{T_f}{T_i} \frac{V_i}{V_f} \right) + nC_p \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right).$$

Dunque abbiamo

$$\Delta S_1 = \frac{3}{2} nR \ln \left( \frac{3}{4} \frac{T_1}{T_0} \right) + \frac{5}{2} nR \ln \left( \frac{4}{3} \right),$$

$$\Delta S_2 = \frac{3}{2} nR \ln \left( \frac{3}{2} \frac{T_1}{T_0} \right) + \frac{5}{2} nR \ln \left( \frac{2}{3} \right).$$

La variazione totale di entropia deve essere nulla

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0.$$

Dopo aver semplificato, troviamo la stessa equazione dell'altro metodo

$$3 \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right) = \ln\left(\frac{9}{8}\right), \implies T_1 = \sqrt[3]{\frac{9}{8}} T_0.$$

**Soluzione 2:** La trasformazione porta il gas da condizioni  $(p_0, V_0, T_0)$  a condizioni  $(\alpha p_0, \beta V_0, \alpha \beta T_0)$ . Sia  $k$  il rapporto costante tra  $dU$  e  $\delta L$ . Si ha che

$$dU = k \delta L, \implies \frac{3}{2} nR dT = k p dV = k n R T \frac{dV}{V}.$$

Otteniamo in questo modo

$$\frac{3}{2} \frac{dT}{T} = k \frac{dV}{V}.$$

Integrando tra gli estremi troviamo

$$\frac{3}{2} \ln(\alpha \beta) = k \ln(\beta), \implies k = \frac{3 \ln(\alpha \beta)}{2 \ln(\beta)}.$$

Sappiamo che

$$L = \int \delta L = \int \frac{1}{k} dU.$$

Usando quanto abbiamo trovato arriviamo a

$$L = \frac{\ln(\beta)}{\ln(\alpha \beta)} nR(\alpha \beta - 1) T_0.$$

**Soluzione 3: Domanda 1:** La pressione del gas deve equilibrare la forza che la molla applica al pistone, quindi

$$P = \frac{F}{S} = \frac{k \ell^\alpha}{S} = \frac{k}{S^{1+\alpha}} V^\alpha.$$

**Domanda 2:** Dal primo principio abbiamo che

$$\delta Q = C dT = dU + \delta W = nC_V dT + k \ell^\alpha d\ell = nC_V dT + \frac{k}{S^{1+\alpha}} V^\alpha dV.$$

Dall'equazione del gas perfetto e per quanto detto prima si ha

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{k}{S^{1+\alpha}} V^\alpha.$$

Otteniamo

$$V = S \left( \frac{nRT}{k} \right)^{\frac{1}{1+\alpha}}, \implies dV = \frac{nRS}{k(1+\alpha)} \left( \frac{nRT}{k} \right)^{\frac{-\alpha}{1+\alpha}} dT.$$

Sostituendo e risolvendo otteniamo

$$C = nC_V + n \frac{R}{1+\alpha} S.$$

**Soluzione 4:** *Soluzione ciclo Brayton. Prima o poi la scrivo giuro*

**Soluzione 5:** *Soluzione ciclo Otto. Prima o poi la scrivo giuro*

**Soluzione 6:** *Soluzione ciclo Stirling. Prima o poi la scrivo giuro*

**Soluzione 7: Domanda 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

$$p_2 - p_1 = \Delta p = \frac{mgH}{V} = px, \quad (6.9)$$

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

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

**Domanda 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 6.9, 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  $pV = nRT$ .

**Domanda 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:

$$T_2 = T \left( \frac{p_2'}{p} \right)^{\frac{2}{5}} = T \left( (1+x)^{\frac{3}{5}} + 1 \right)^{\frac{2}{3}}.$$

**Soluzione 8: Domanda 1:** Chiaramente per massimizzare il lavoro estratto dobbiamo operare usando una macchina termica reversibile, che abbiamo mostrato essere quelle dal rendimento massimo.

Supponiamo di ompiere cicli infinitesimi, la variazione di entropia lungo un ciclo è

$$0 = dS = \frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = \frac{C dT_1}{T_1} + \frac{C dT_2}{T_2}.$$

Integrando dalla temperatura iniziale a quella finale si ha

$$0 = \int_{T_1}^{T_{\text{eq}}} \frac{dT_1}{T_1} + \int_{T_2}^{T_{\text{eq}}} \frac{dT_2}{T_2} = \ln \left( \frac{T_{\text{eq}}}{T_1} \right) + \ln \left( \frac{T_{\text{eq}}}{T_2} \right).$$

Prendendo l'esponenziale si ottiene

$$1 = \frac{T_{\text{eq}}^2}{T_1 T_2}, \implies T_{\text{eq}} = \sqrt{T_1 T_2}.$$

A questo punto il lavoro estratto è semplicemente la variazione di energia del sistema

$$L = C(T_1 + T_2) - 2C\sqrt{T_1 T_2}.^{20}$$

**Domanda 2:** Possiamo facilmente generalizzare il processo che abbiamo usato per la prima domanda. In questo caso si ha

$$0 = dS = \frac{\delta Q_1}{T_1} + \dots + \frac{\delta Q_N}{T_N} = C \left( \frac{dT_1}{T_1} + \dots + \frac{dT_N}{T_N} \right).$$

Integrando troviamo

$$0 = \ln \left( \frac{T_{\text{eq}}}{T_1} \right) + \dots + \ln \left( \frac{T_{\text{eq}}}{T_N} \right).$$

Prendendo l'esponenziale otteniamo il risultato

$$T_{\text{eq}} = \sqrt[N]{T_1 \dots T_N}.$$

Il lavoro totale è anche in questo caso la differenza di energia

$$L = C(T_1 + \dots + T_N) - NC \sqrt[N]{T_1 \dots T_N}.$$

**Domanda 3:** In questo caso il procedimento è del tutto analogo al caso sopra, solo che le capacità termiche non si semplificano, otteniamo

$$0 = dS = \frac{\delta Q_1}{T_1} + \dots + \frac{\delta Q_N}{T_N} = \frac{C_1 dT_1}{T_1} + \dots + \frac{C_N dT_N}{T_N}.$$

<sup>20</sup>Chiaramente si ha  $L > 0$  perchè stiamo estraendo energia, da questo segue che deve valere  $\frac{T_1+T_2}{2} > \sqrt{T_1 T_2}$ , ossia la disuguaglianza AM-GM.

Poiché le capacità termiche non dipendono da  $T$  possiamo integrare e abbiamo

$$0 = C_1 \ln\left(\frac{T_{\text{eq}}}{T_1}\right) + \dots + C_N \ln\left(\frac{T_{\text{eq}}}{T_N}\right).$$

Usando le proprietà del logaritmo troviamo

$$0 = \ln\left(\frac{T_{\text{eq}}^{C_1 + \dots + C_N}}{T_1^{C_1} \dots T_N^{C_N}}\right).$$

Prendendo l'esponenziale arriviamo a

$$T_{\text{eq}} = \left(T_1^{C_1} \dots T_N^{C_N}\right)^{\frac{1}{C_1 + \dots + C_N}}.$$

Da qui la conclusione è analoga.

**Soluzione 9:** *Soluzione senigallia 2010*

**Soluzione 10:** Fissiamo un sistema di assi cartesiano in cui il disco si trova nel piano  $xy$  e accelera lungo  $z$ , possiamo assumere che  $\frac{1}{6}$  delle molecole del gas si muove in ognuna delle direzioni possibili. Chiamiamo  $\bar{v}_0 = \sqrt{\frac{3k_B T_0}{m}}$  la velocità quadratica media delle particelle. Considerato un arco temporale  $\Delta t$  urta contro una delle superfici del disco un numero di molecole pari a

$$\Delta N = \frac{1}{6} n S \bar{v}_0 \Delta t,$$

dove  $n$  è la densità numerica delle particelle e  $S \bar{v}_0 \Delta t$  sarebbe il volume di gas che raggiunge il pistone.

L'impulso sulla faccia di sopra, ossia quella isolata è

$$J_{\text{up}} = 2m \bar{v}_0 \Delta N = \frac{1}{3} \rho S \bar{v}_0^2 \Delta t.$$

Allo stesso modo sulla faccia di sotto, quella non isolata si ha che la variazione media di quantità di moto è

$$\Delta \bar{P} = m(\bar{v}_0 + \bar{v}_1) \approx m \bar{v}_1.$$

Otteniamo in questo modo che l'impulso è

$$J_{\text{down}} = m \bar{v}_1 \Delta N = \frac{1}{6} \rho S \bar{v}_0 \bar{v}_1 \Delta t.$$

Per entrambe le facce vale che  $p \propto J$  e che  $T \propto v^2$ . Otteniamo in questo modo

$$\frac{p_1}{p_0} = \frac{\bar{v}_0 \bar{v}_1}{2\bar{v}_0^2} = \frac{\sqrt{T_0 T_1}}{2T_0}.$$

Si verifica facilmente che la pressione sulla faccia superiore è

$$p_0 = nk_B T_0.$$

La forza risultante sul disco è dunque

$$F = S(p_1 - p_0) = S n k_B T_0 \left( \frac{\sqrt{T_0 T_1}}{2T_0} - 1 \right) \approx \frac{1}{2} S n k_B \sqrt{T_0 T_1}.$$

L'accelerazione è dunque

$$a_0 \approx \frac{S n k_B}{2M} \sqrt{T_0 T_1}.$$

Poiché nell'istante iniziale  $p_0 \ll p_1$  il disco accelera verso l'alto fino a che la sua velocità non diventa dello stesso ordine di grandezza della velocità media delle molecole, ossia nello stesso ordine di  $\bar{v}_0$ . A quel punto il numero di molecole che colpisce la faccia inferiore diminuisce più che esponenzialmente (per essere esatti come  $v^2 e^{-v^2}$ ), e la pressione decresce di conseguenza. La velocità massima del disco sarà dunque nell'ordine di

$$v_{\max} \approx \bar{v}_0.$$

In questo ultimo ragionamento abbiamo assunto che il disco non si raffreddi a temperature vicine a  $T_0$  prima che raggiunga la velocità massima. Mostriamo che questa assunzione è corretta.

Il tempo impiegato per raggiungere la massima velocità è nell'ordine di

$$t_a \approx \frac{v_{\max}}{a_0} \approx \frac{M}{S n m} \sqrt{\frac{k_B T_1}{m}}.$$

Il tempo che invece impiega per raffreddarsi non è calcolabile in maniera semplice, tuttavia possiamo osservare che l'energia persa dal disco è massimo nell'istante iniziale, la quantità di energia persa è dunque boundata da

$$P_{\text{th}} \approx \frac{\Delta N}{\Delta t} k_B T_1 \approx S n k_B \sqrt{T_0 T_1} \sqrt{\frac{k_B T_1}{m}}.$$

Il tempo che ci mette per dissipare la sua energia totale  $Q \approx N k_B T_1$  è dunque

$$t_c = \frac{Q}{P_{\text{th}}} \approx \frac{M}{S n m} \sqrt{\frac{k_B T_0}{m}}.$$

otteniamo in questo modo che  $t_a/t_c \approx \sqrt{T_0/T_1} \ll 1$ , dunque la nostra assunzione è verificata.

**Soluzione 11:** *Soluzione trasformazioni di un gas di fotoni. Prima o poi la scrivo giuro*

**Soluzione 12:** Ripercorriamo quanto abbiamo fatto nella sezione 4.

Consideriamo un solo fotone, con quantità di moto  $\vec{P}$  e velocità  $\vec{v}$  (di modulo  $c$ ), ad ogni urto sulla parete questo fotone cede alla parete una quantità di moto pari a  $2P_x$ . Allo stesso modo il tempo tra urti successivi è  $\frac{2L}{v_x}$ . La forza media dovuta ad un singolo fotone è dunque

$$f = \frac{P_x v_x}{L}.$$

Sommando su tutte le particelle e dividendo per l'area

$$p = \frac{1}{L^3} (P_{x1} v_{x1} + P_{x2} v_{x2} + \dots + P_{xN} v_{xN}).$$

Poiché anche in questo caso in media  $P_x = P_y = P_z = \frac{1}{\sqrt{3}} P$  e  $v_x = v_y = v_z = \frac{1}{\sqrt{3}} v$ . Possiamo allora riscrivere quell'espressione come

$$pV = \frac{1}{3} (\vec{P}_1 \cdot \vec{v}_1 + \vec{P}_2 \cdot \vec{v}_2 + \dots + \vec{P}_N \cdot \vec{v}_N).$$

Otteniamo in questo modo l'espressione

$$pV = \frac{U}{3}.$$

Differenziamo questa espressione e applichiamo il primo principio della termodinamica

$$pdV + Vdp = \frac{1}{3}dU = \frac{1}{3}(\delta Q - \delta L) = -\frac{pdV}{3}.$$

Riordinando otteniamo

$$\frac{4}{3}pdV + Vdp = 0, \implies \frac{4}{3} \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0.$$

Integrando otteniamo l'espressione che stavamo cercando

$$pV^{4/3} = C.$$

**Soluzione 13: Domanda 1:** Espandendo il prodotto al primo membro dell'equazione di stato di Van der Waals, trascurando il termine in  $ab$  e moltiplicando entrambi i membri per il volume  $V$ , si ottiene

$$pV^2 - n(bp + RT)V + an^2 = 0.$$

Questa è un'equazione di secondo grado in  $V$ , le cui soluzioni sono

$$V_{\pm} = \frac{n}{2P} \left( bP + RT \pm RT \sqrt{1 + \frac{2bP}{RT} + \frac{b^2P^2}{R^2T^2} - \frac{4Pa}{R^2T^2}} \right).$$

A questo punto possiamo espandere al primo ordine usando  $(1+x)^\alpha \simeq 1 + \alpha x$  ottenendo

$$V_{\pm} \simeq \frac{n}{2P} \left( bP + RT \pm RT \left( 1 + \frac{bP}{RT} + \frac{b^2P^2}{2R^2T^2} - \frac{2Pa}{R^2T^2} \right) \right),$$

in cui possiamo eliminare il termine in  $b^2$  per ipotesi. Dopo queste approssimazioni, le soluzioni diventano

$$V_+ \simeq n \left( b + \frac{RT}{P} - \frac{a}{RT} \right), \quad V_- \simeq \frac{an}{RT}.$$

Di queste, però, solo una è fisicamente sensata. Facendo un rapido controllo nel limite di gas perfetto (cioè  $a, b \rightarrow 0$ ),  $V_+$  tende al valore dato dalla legge di stato dei gas perfetti, mentre  $V_-$  tende a zero. Quindi

$$V \simeq n \left( \frac{RT}{P} + b - \frac{a}{RT} \right).$$

**Domanda 2:** Visto che il contenitore è termicamente isolato con l'esterno, il calore scambiato è nullo ed il primo principio della termodinamica si scrive  $\Delta U = -W$ , dove  $W$  è il lavoro compiuto durante la trasformazione. Chiamando  $V_1$  il volume iniziale dello scompartimento di sinistra e  $V_2$  il volume finale dello scompartimento di destra, il lavoro vale

$$W = \int_{V_1}^0 P_1 dV + \int_0^{V_2} P_2 dV = P_2 V_2 - P_1 V_1.$$

Il primo principio della termodinamica diventa

$$U_1 + P_1 V_1 = U_2 + P_2 V_2.$$

Sostituendo le espressioni per energia interna e volume, imponendo che le temperature iniziale e finale siano uguali ed espandendo le frazioni allo stesso modo del punto 1, si ottiene

$$\left( b - \frac{2a}{RT} \right) (P_2 - P_1) = 0.$$

Essendo  $P_2 - P_1 \neq 0$ , l'equazione è soddisfatta se e solo se

$$T = \frac{2a}{bR}.$$

**Soluzione 14:** *Soluzione miscuglio di gas*