

# Principi della termodinamica

Luca Peliti

Agosto–Settembre 2007

# Capitolo 1

## Sistemi termodinamici

La termodinamica utilizza dei concetti del linguaggio comune, come calore e temperatura, in un senso molto preciso che, come in tutte le discipline scientifiche, non può essere definito che dall'insieme delle proposizioni che la definiscono. Per rendere più comprensibile questo sfasamento di significati, si può cercare di percorrere lo sviluppo storico della disciplina, e vedere come il significato di ogni parola si sia via via evoluto con il crescere della disciplina stessa, o utilizzare un metodo assiomatico, in cui ogni termine viene ad essere definito implicitamente dagli assiomi. Io ho scelto una via intermedia: suppongo che i concetti siano approssimativamente noti in via intuitiva, e utilizzo gli assiomi via via introdotti per precisarli.

### 1.1 Definizione

La **termodinamica** ha per oggetto lo studio delle trasformazioni del calore in lavoro meccanico e viceversa. Il calore è in effetti, come vedremo, il trasferimento “incontrollato” di energia da un sistema termodinamico ad un altro. Un **sistema termodinamico** è un sistema *macroscopico*, costituito da un grande numero di particelle, che può scambiare materia o energia (o entrambe) con altri sistemi analoghi, in quantità determinate da alcuni parametri macroscopici, che vengono detti **variabili** o **coordinate termodinamiche**. I sistemi con cui un determinato sistema termodinamico è in interazione vengono globalmente chiamati il suo **ambiente termodinamico**. L'insieme costituito da un sistema termodinamico e dal suo ambiente viene convenzionalmente chiamato **universo termodinamico**.

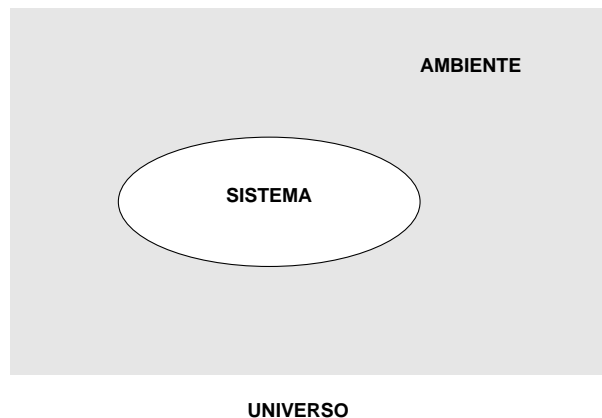


Figura 1.1: Un sistema termodinamico e il suo ambiente costituiscono un universo termodinamico.

Sono coordinate termodinamiche, per esempio, il volume, la massa, la pressione, la temperatura<sup>1</sup> di un fluido semplice. Nel caso di un sistema costituito da più specie chimiche, dovremo considerare anche le masse delle varie sostanze chimicamente presenti. Sistemi più complessi (come quelli che possiedono proprietà magnetiche) presenteranno altre coordinate termodinamiche (come il momento o il campo magnetico).

La collezione dei valori assunti dalle coordinate termodinamiche in un determinato istante definisce lo **stato termodinamico** del sistema.

Il nocciolo della termodinamica sta nel fatto, sperimentalmente verificato, che è possibile identificare lo stato termodinamico di un sistema mediante un insieme *finito e piccolo* di coordinate, che è sufficiente a produrre delle previsioni accurate dei valori che esse assumeranno dopo che il sistema avrà subito delle trasformazioni, *macroscopicamente definite*. Se da un *punto di vista meccanico*, per definire lo stato del sistema, è necessario assegnare i valori di un numero enorme di variabili (le posizioni e velocità di ciascuna delle particelle che lo compongono), da un *punto di vista termodinamico* la conoscenza, del volume, della pressione, della massa e della temperatura di un certo gas permette di prevedere, per esempio, il valore delle stesse quantità dopo che quel gas sarà stato compresso secondo modalità ben definite.

Le modalità dello scambio di materia ed energia di un sistema termodi-

---

<sup>1</sup>Per ora consideriamo la “temperatura” come definita intuitivamente. Più oltre ne daremo una definizione fisica.

namico con il suo ambiente permettono di fornire una prima classificazione. Un sistema che non può scambiare né materia né energia con il suo ambiente è detto **isolato**. Per definizione, un universo termodinamico è un sistema isolato. Un sistema che può scambiare energia, ma non materia, con il suo ambiente è detto **chiuso**. Se invece esso può scambiare tanto materia che energia, viene detto **aperto**.<sup>2</sup>



Figura 1.2: Due sistemi termodinamici separati da una parete.

## 1.2 Equilibrio termico

Consideriamo adesso due sistemi, 1 e 2, in equilibrio meccanico, posti a contatto e separati da una parete. In condizioni normali, le coordinate termodinamiche dei due sistemi varieranno nel tempo, fino a raggiungere un determinato stato, che ne rappresenterà lo **stato di equilibrio termico**. In questo caso, la parete avrà permesso uno scambio “incontrollato” di energia fra i due sistemi, sotto forma di **calore**.<sup>3</sup> Una parete con queste proprietà è detta **diatermica** o **conduttrice**.

L’esperienza mostra che tutti i corpi, messi in contatto, raggiungono prima o poi uno stato di equilibrio termico. Tuttavia si possono produrre delle

---

<sup>2</sup>È fisicamente evidente che è impossibile che un sistema scambi materia senza scambiare energia.

<sup>3</sup>Anche qui, per il momento, consideriamo il calore sotto forma intuitiva. Una definizione più precisa sarà data più tardi.

pareti in cui il tempo necessario per raggiungere l'equilibrio termico diventa via via più lungo. Questo permette di formulare un'*idealizzazione*, immaginando l'esistenza di pareti che bloccano completamente lo scambio di energia fra sistemi a contatto attraverso di essa. In questo caso, i sistemi 1 e 2, anche se posti a contatto, manterranno indefinitamente i propri valori delle variabili termodinamiche. Una parete ideale con queste proprietà viene detta **adiabatica** o **isolante**.

Consideriamo adesso le proprietà dell'equilibrio termico. L'esperienza mostra che

**Principio zero.** *Due corpi, ciascuno in equilibrio termico con un terzo, sono in equilibrio termico fra loro.*

Questa proprietà venne sottolineata fin dal 1871 da James C. Maxwell. Fu tuttavia Ralph H. Fowler, negli anni Trenta del secolo scorso, a porla alla base della termodinamica, e a darle quindi il nome di **Principio zero della termodinamica**.

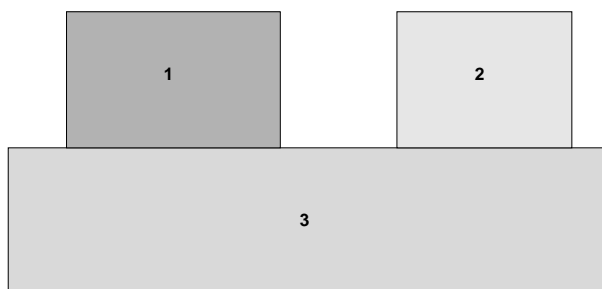


Figura 1.3: Illustrazione del principio zero. I sistemi 1 e 2, essendo in equilibrio termico con il sistema 3, sono in equilibrio fra loro.

Il principio zero della termodinamica permette di definire una funzione dello stato termodinamico che assume valori uguali in sistemi che sono fra loro all'equilibrio termico. È il primo passo per la definizione fisica della temperatura. Supponiamo di disporre di un sistema termodinamico molto piccolo, che possieda una proprietà termodinamica che cambia visibilmente al cambiare dello stato termodinamico (per esempio, una piccola quantità di mercurio contenuta in un tubo sottile, che cambia vistosamente di lunghezza a contatto con corpi più caldi o più freddi). Immaginiamo di mettere

una tacca in corrispondenza della lunghezza che esso assume, per esempio, a contatto con il corpo 1. Se adesso, mettendolo in contatto con il corpo 2, vediamo che esso assume una lunghezza che corrisponde alla stessa tacca, potremo concludere, per il principio zero, che il corpo 1 e il corpo 2 sono in equilibrio termico fra loro (e potremo verificare questa predizione mettendoli in contatto reciproco tramite una parete diatermica).

### 1.3 Temperatura empirica

Più in astratto, il principio zero della termodinamica implica che la relazione “essere in equilibrio termico” è una *relazione di equivalenza*.<sup>4</sup> È allora possibile definire la **classe di equivalenza** di un determinato sistema termodinamico, come l’insieme di tutti i sistemi termodinamici che sarebbero in equilibrio termico con il primo. Possiamo allora identificare questa classe di equivalenza con un determinato numero, che potremo chiamare **temperatura empirica**, e misurare mediante un determinato sistema termodinamico assunto come termometro. In pratica, però, questo sistema è molto scomodo, perché la misura della temperatura empirica viene a dipendere dall’esistenza di un particolare campione di termometro: se esso viene distrutto, i dati diventano inutilizzabili.<sup>5</sup> Tuttavia si può superare questo problema utilizzando dei **campioni empirici di temperatura**, e usando l’interpolazione.

Ci sono in effetti dei fenomeni naturali che avvengono a temperature empiriche fissate: i **cambiamenti di stato**. Per esempio, l’acqua (alla pressione atmosferica) congela a una temperatura ben precisa (nel senso che corpi in equilibrio termico con due campioni distinti di ghiaccio fondente sono in equilibrio termico fra loro) e va in ebollizione ad un’altra temperatura ben precisa. Possiamo quindi prendere un termometro qualunque, e assegnare alle relative letture fatte in ghiaccio fondente e in acqua bollente dei valori

---

<sup>4</sup>Ricordo che una relazione  $\sim$  è una relazione di equivalenza se soddisfa i seguenti tre assiomi: *Riflessività*:  $a \sim a$ ,  $\forall a$ ; *Simmetria*: Se  $a \sim b$ , allora  $b \sim a$ ; *Transitività*: Se  $a \sim b$  e  $b \sim c$ , allora  $a \sim c$ .

<sup>5</sup>Maxwell fa questo esempio: “Così le osservazioni della temperatura eseguite per sedici anni da Rinieri a Firenze persero il loro valore scientifico dopo la soppressione dell’Accademia del Cimento, e la supposta distruzione dei termometri con cui le osservazioni erano state fatte. Ma quando Antinori nel 1829 scoprì alcuni degli stessi termometri con cui erano state fatte le osservazioni, Libri poté compararle con la scala di Réaumur, e così mostrare che il clima di Firenze non è stato reso sensibilmente più freddo in inverno dall’abbattimento dei boschi dell’Appennino.”

convenzionali.<sup>6</sup> Nella **scala Celsius** si assegnano 0 gradi al ghiaccio fondente e 100 gradi all'acqua bollente, e si indicano così:  $0^{\circ}\text{C}$ ,  $100^{\circ}\text{C}$ . Marcati

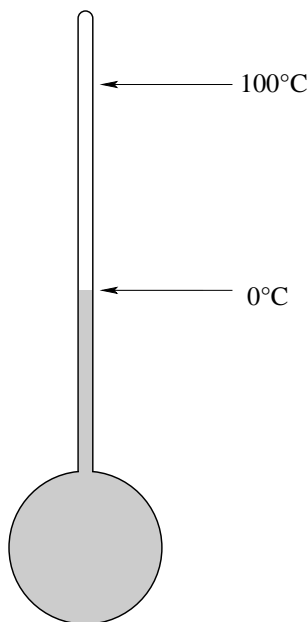


Figura 1.4: Schema di funzionamento di un termometro a fluido. Il fluido è contenuto in un serbatoio sferico, ma può espandersi in un tubo sottile. Il volume del fluido costituisce una misura della temperatura. Tale volume viene evidenziato dall'altezza raggiunta dal fluido nella colonnina. Le altezze raggiunte ai “punti fissi” (ghiaccio fondente e acqua bollente) permettono di fissare una scala termometrica.

questi due valori sulla colonnina del nostro termometro, possiamo dividere l'intervallo di lunghezze fra i due valori in 100 intervalli uguali e prolungare la scala sopra 100 e sotto lo 0 in maniera uniforme. In questo modo avremo un termometro abbastanza riproducibile e una prima scala di temperature con cui confrontarci. Quando la colonnina del termometro sta, per esempio, a  $1/4$  della strada fra il segno  $0^{\circ}\text{C}$  e  $100^{\circ}\text{C}$ , diremo che il sistema si trova a  $25^{\circ}\text{C}$ , e così via. Se invece di un termometro contenente mercurio utilizza-

---

<sup>6</sup>Mentre la lettura della temperatura del ghiaccio fondente non richiede particolari accorgimenti, è preferibile che la lettura della temperatura d'ebollizione dell'acqua venga effettuata *nel vapore* piuttosto che nel liquido.

mo, per esempio, un termometro contenente alcool, le letture saranno molto vicine attorno a  $0^{\circ}\text{C}$  e  $100^{\circ}\text{C}$ , ma se ne discosteranno più o meno altrove: in altri termini, la scala delle temperature dipenderà (seppur debolmente) dalla **sostanza termometrica** che utilizziamo (e un po' anche dalla forma del termometro).

## 1.4 Il gas perfetto

Quanto abbiamo detto mostra la necessità di identificare una scala termometrica universale e indipendente dal particolare sistema utilizzato come termometro. Per fortuna, una buona approssimazione a questo obiettivo può essere ottenuta utilizzando come sostanza termometrica il **gas perfetto**.

Da un punto di vista fisico, un gas perfetto è semplicemente un gas (di specie chimica ben definita) abbastanza diluito. Già nel Seicento, Boyle (e, indipendentemente, il fisico francese Mariotte) avevano mostrato che in un gas abbastanza diluito, a temperatura fissata, la pressione varia in maniera inversamente proporzionale alla temperatura:

$$pV = \text{const.} \quad (1.1)$$

Nei primi anni dell'Ottocento, Gay-Lussac mostrò sperimentalmente che, a pressione costante, le variazioni di volume di un gas sono proporzionali alle variazioni di temperatura. Se indichiamo con  $V_0$  il volume del gas (alla pressione data) alla temperatura di  $0^{\circ}\text{C}$ , allora il volume alla temperatura  $t$  (sempre misurata in gradi centigradi) è dato da

$$V(t) = V_0(1 + \alpha t), \quad (1.2)$$

dove  $\alpha = 1/273.15$  con ottima approssimazione. È straordinario che questa legge sia *indipendente* dalla natura del gas in considerazione (purché sia abbastanza diluito).

Notiamo che se estrapoliamo questa legge a temperature negative, si ottiene che il volume  $V$  si annulla per  $t = -273.15^{\circ}\text{C}$ . Questa temperatura appare quindi come una “barriera insuperabile”, al disotto della quale non è possibile andare. Essa ha ricevuto il nome di **zero assoluto**.

Il gas perfetto fornisce quindi un campione riproducibile e universale di termometro (anche se in pratica abbastanza scomodo da usare: ma esso può essere utilizzato per *tarare* termometri più pratici, come il termometro a



mercurio). D'ora in poi utilizzeremo come temperatura empirica la temperatura ottenuta con il termometro a gas perfetto. È conveniente misurare la temperatura a partire dallo zero assoluto: questo definisce la **temperatura assoluta**<sup>7</sup>  $T$  mediante la relazione

$$T = t + 273.15, \quad (1.3)$$

dove  $t$  è la temperatura centigrada (misurata in °C). La temperatura assoluta  $T$  si misura in **kelvin**, unità che ha ricevuto il nome da William Thomson, Lord Kelvin, e ha per simbolo K (senza il “cerchietto”!).

All'incirca allo stesso tempo, sulla base di considerazioni chimiche che non riporterò, Avogadro giunse alla conclusione che il prodotto  $pV$  a una temperatura fissata è semplicemente proporzionale al numero di particelle del campione di gas considerato. Convenzionalmente, si fissa come quantità “standard” di una specie chimica una **grammomolecola** (o **mole**), cioè un numero di grammi pari al **peso molecolare** della sostanza in questione. Il peso molecolare è rapportato al peso dell'isotopo  $^{12}\text{C}$ , che vale 12 per definizione. Evidentemente, il numero di molecole contenute in una grammomolecola è un numero fisso, che ha ricevuto il nome di **numero di Avogadro**. Esso vale

$$N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}. \quad (1.4)$$

Quindi, a temperatura fissata, il prodotto  $pV$  in un gas perfetto è proporzionale al numero  $n$  di moli considerate.

Mettendo assieme le leggi di Boyle, di Gay-Lussac e di Avogadro, e la definizione della temperatura empirica, possiamo scrivere l'**equazione di stato dei gas perfetti**, che mette in relazione la pressione, il volume e la temperatura di una determinata quantità di gas:

$$\boxed{pV = nRT}. \quad (1.5)$$

In questa equazione,  $T$  è la temperatura assoluta (in kelvin),  $n$  è il numero di grammomolecole del gas in questione, e  $R$  è la **costante dei gas**, che vale approssimativamente  $R = 8.31 \text{ J}/(\text{K mol})$ .

Poiché il numero totale  $N$  di particelle in un dato campione una qualche sostanza è uguale a  $nN_A$ , dove  $n$  è il numero di moli, e  $N_A$  è il numero di

---

<sup>7</sup>La temperatura del termometro a gas perfetto è ancora una temperatura empirica, però essa coincide in pratica con la temperatura termodinamica, che definiremo più avanti, per cui possiamo adottare fin da adesso il simbolo  $T$ .

Avogadro, la legge di stato dei gas perfetti può anche scriversi in funzione di  $N$ :

$$pV = N k_B T, \quad (1.6)$$

dove

$$k_B = \frac{R}{N_A}, \quad (1.7)$$

è la **costante di Boltzmann**, e vale  $1.38 \cdot 10^{-23}$  J/K.

## 1.5 Il piano di Clapeyron

È utile discutere l'equazione di stato (1.5) rappresentando, per ogni temperatura  $T$ , il valore  $V$  corrispondente a ciascuna pressione  $p$ . Supponiamo di avere a che fare un una grammolecola di gas. Otteniamo così una curva che ha l'andamento di un'iperbole equilatera (figura 1.5). D'altra parte, ogni punto del piano  $(V, p)$ , con  $p, V > 0$  corrisponde (almeno in linea di principio) ad un possibile stato d'equilibrio del gas, la cui temperatura è data dalla (1.5). Le curve  $p(V)$  a  $T$  fissato sono dette **isoterme**. In figura (1.6) vengono mostrate diverse isoterme, sempre per una grammolecola di gas.

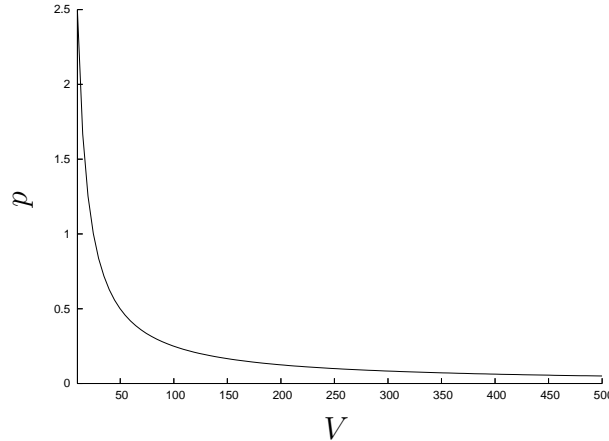


Figura 1.5: Rappresentazione dell'equazione di stato di una mole di gas perfetto a  $T = 300$  K nel piano di Clapeyron. Le pressioni sono misurate in unità di  $10^5$  Pa (approssimativamente eguali a un'atmosfera), e i volumi in litri (pari a  $10^{-3}$  m<sup>3</sup>).

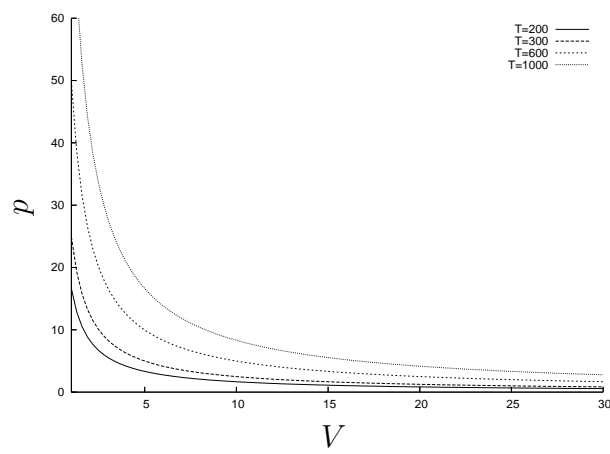


Figura 1.6: Rappresentazione dell'equazione di stato di una mole di gas perfetto a diverse temperature nel piano di Clapeyron. Le pressioni sono misurate in bar (1 bar è uguale a  $10^5$  Pa, cioè approssimativamente un'atmosfera), e i volumi in litri (1  $\ell$  è pari a  $10^{-3}$  m<sup>3</sup>).

# Capitolo 2

## Il primo principio

### 2.1 Trasformazioni termodinamiche

Una **trasformazione termodinamica** è un processo fisico mediante il quale un sistema termodinamico, inizialmente in uno stato d'equilibrio  $A$ , va a raggiungere un nuovo stato di equilibrio termodinamico  $B$ . In generale, durante la trasformazione, il sistema non si trova in uno stato d'equilibrio termodinamico, e quindi il suo stato non può essere rappresentato da valori ben definiti delle variabili termodinamiche.

Consideriamo per esempio una certa quantità di gas, contenuta in un recipiente cilindrico entro cui può scorrere un pistone mobile. Nelle condizioni iniziali, il sistema occupa un volume  $V_A$  ed esercita sul pistone una pressione  $p_A$ . Supponiamo adesso di spostare rapidamente il pistone fino a fargli delimitare un volume  $V_B$ , mantenendo il sistema in contatto con l'ambiente a una temperatura ben definita. Durante lo spostamento, la pressione e la temperatura del gas non sono ben definite istante per istante: il gas sarà più rarefatto attorno al pistone, se il pistone si allontana dal gas (e  $V_B > V_A$ ), oppure sarà più compresso se  $V_B < V_A$ . Tuttavia, se aspettiamo qualche tempo dopo che il pistone si è fermato, il gas assumerà un nuovo stato d'equilibrio, alla temperatura dell'ambiente, che soddisfa la legge di Boyle, per cui  $p_A V_A = p_B V_B$ .

Possiamo però (almeno idealmente) concepire delle trasformazioni tali che, istante per istante, il sistema sia arbitrariamente vicino ad uno stato d'equilibrio. Queste trasformazioni sono dette **quasistatiche**. Per ottenere delle trasformazioni quasistatiche è necessario che la manipolazione del si-

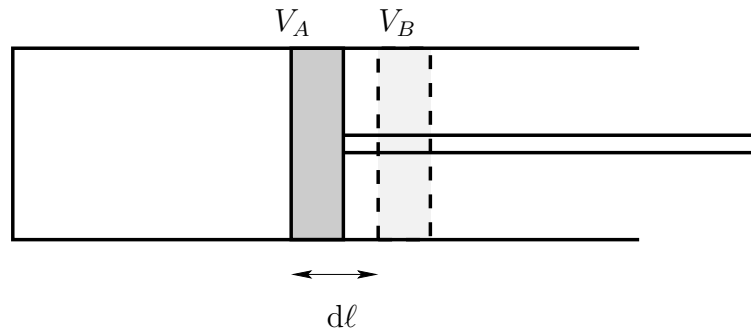


Figura 2.1: Esempio di trasformazione termodinamica su un gas perfetto, manipolato mediante un pistone mobile.

stema avvenga molto lentamente: nel caso del gas, per esempio, è necessario che sia molto piccola la velocità con cui si muove il pistone.

È possibile rappresentare le trasformazioni quasistatiche come delle curve nello spazio dei parametri termodinamici. Per esempio, se consideriamo un sistema costituito da una quantità fissata di gas perfetto, una trasformazione quasistatica dal punto  $(V_A, p_A)$  al punto  $(V_B, p_B)$  viene rappresentata da una curva nel piano di Clapeyron. D'altra parte, delle trasformazioni non-quasistatiche *non possono essere rappresentate* sul piano di Clapeyron, poiché in questo caso, istante per istante, il valore di  $p$ , di  $V$  o di entrambi non è definito. In generale, quindi, è possibile fissare soltanto lo stato iniziale e quello finale di una trasformazione quasistatica.

Il piano di Clapeyron è particolarmente vantaggioso quando si vuole l'energia trasferita dal sistema all'ambiente durante una trasformazione quasistatica. Immaginiamo di avere una grammolecola di gas perfetto alla pressione  $p$ , contenuta in un cilindro con un pistone mobile, e sia  $V$  il suo volume iniziale. Supponiamo adesso di lasciar espandere leggermente il gas, sì che il suo volume aumenti di una piccola quantità  $dV$ . Allora il gas avrà compiuto *sul suo ambiente* un lavoro  $dW$  pari a

$$dW = p dV. \quad (2.1)$$

In effetti, se la sezione del pistone è pari a  $S$ , la forza che agisce su di esso è pari a  $F = pS$ . D'altra parte, se il volume aumenta di una quantità  $dV$ , lo spostamento  $d\ell$  del pistone deve soddisfare la relazione  $dV = S d\ell$ . Il lavoro  $dW$  che il gas compie sul pistone è pari a  $F d\ell$ , e quindi si ha

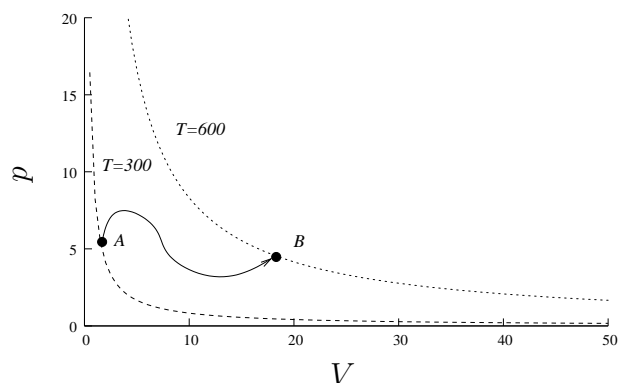


Figura 2.2: Esempio di trasformazione quasistatica dallo stato  $A$  allo stato  $B$  nel piano di Clapeyron.

$dW = F d\ell = pS d\ell = p dV$ . Questa è l'area di un rettangolino di altezza pari alla pressione  $p$  e di base pari al piccolo spostamento  $dV$ . In uno spostamento finito (ma quasistatico), toccherà sommare l'area di tutti questi rettangolini: quindi il lavoro totale  $W$  sarà pari all'area sottostante la curva che descrive la trasformazione nel piano di Clapeyron. Supponiamo che la trasformazione sia definita da una relazione del tipo  $p = p(V)$ , dove  $V$  varia dal valore iniziale  $V_A$  al valore finale  $V_B$ . Allora il lavoro totale  $W$  compiuto dal sistema sull'ambiente durante la trasformazione sarà dato da

$$W = \int_{V_A}^{V_B} p(V) dV. \quad (2.2)$$

Nota sui segni: poiché la pressione esercitata dal sistema sull'ambiente è sempre positiva, si usa considerare *positivo* il lavoro compiuto *dal sistema sull'ambiente*. In questo modo, se il sistema subisce un'espansione (cioè se  $dV > 0$ ), il lavoro compiuto è positivo.

## 2.2 Trasformazioni reversibili

In una trasformazione quasistatica, il sistema sta arbitrariamente vicino, ad ogni istante, a uno stato di equilibrio termodinamico. La trasformazione stessa avviene modificando lentamente le condizioni a cui è sottoposto il sistema. Nella maggioranza dei casi è possibile invertire in ogni momento il senso della

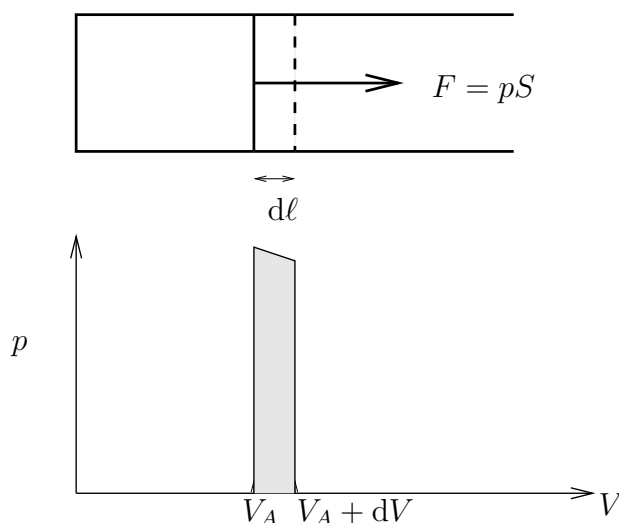


Figura 2.3: Lavoro compiuto in una piccola trasformazione quasistatica dal volume  $V_A$  al volume  $V_a + dV = S d\ell$  nel piano di Clapeyron.

trasformazione mediante un'opportuno cambiamento delle condizioni esterne. Se questo è vero, la trasformazione è detta **reversibile**.

Un esempio di trasformazione reversibile è una lenta espansione isoterma di un gas contenuto in un cilindro, a contatto con un ambiente a temperatura fissata. In questo caso è sufficiente, a ogni istante, diminuire leggermente la pressione esercitata sul pistone perché il volume del gas si espanda di una piccola quantità  $dV$ , secondo la legge di Boyle:

$$dV = -V \frac{dp}{p}. \quad (2.3)$$

Quindi la trasformazione può essere invertita ad ogni istante semplicemente *aumentando* la pressione di una piccola quantità  $dp$ .

D'altra parte, non tutte le trasformazioni quasistatiche sono reversibili.

Come esempio di una trasformazione quasistatica non reversibile si può considerare un sistema costituito da una certa quantità di gas perfetto, isolato dall'ambiente, contenente un volano che può ruotare senza attrito, ed inizialmente animato da una certa velocità angolare  $\omega$ . Si suppone che dall'esterno si possa applicare un freno al volano, così da diminuire (per attrito) la sua energia cinetica. La trasformazione si ha applicando una leggerissima forza al freno, in modo che

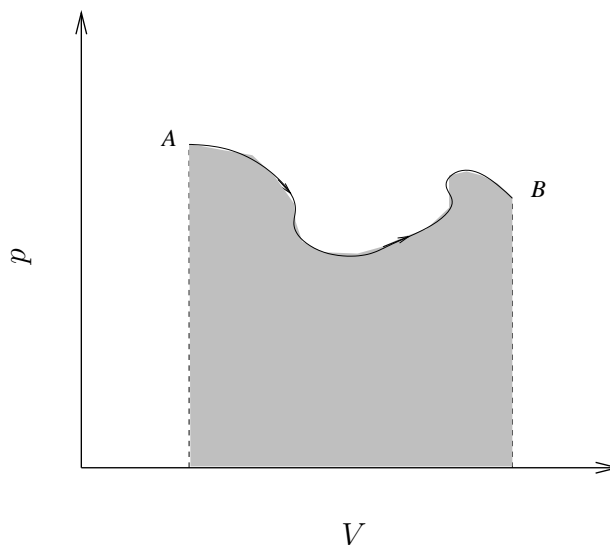


Figura 2.4: Il lavoro eseguito durante un trasformazione quasistatica dallo stato  $A$  allo stato  $B$  in un gas perfetto è dato dall'area sottostante la curva che descrive la trasformazione nel piano di Clapeyron.

il volano si riduca progressivamente, e molto lentamente, alla quiete. Tuttavia è chiaro che variando di poco le condizioni esterne, non ci sarà modo di convertire il progressivo frenamento in un progressivo acceleramento.

Perché una trasformazione quasistatica sia reversibile, è quindi necessario che non vi siano fenomeni di dissipazione o attrito. Il senso di una trasformazione reversibile da  $A$  a  $B$  può essere invertito, in modo da riportare tanto il sistema quanto l'ambiente nelle condizioni iniziali.

## 2.3 Tipi di trasformazioni

Vi sono diversi tipi di trasformazioni con proprietà speciali, tanto da meritare un nome particolare.

**Trasformazioni isocore:** In una trasformazione isocora di un fluido, il volume  $V$  del sistema rimane invariato. Poiché, come abbiamo visto, il lavoro infinitesimo che il sistema compie sull'ambiente è pari a  $p dV$ , e dato che in una trasformazione isocora  $dV = 0$ , vediamo che in una tale



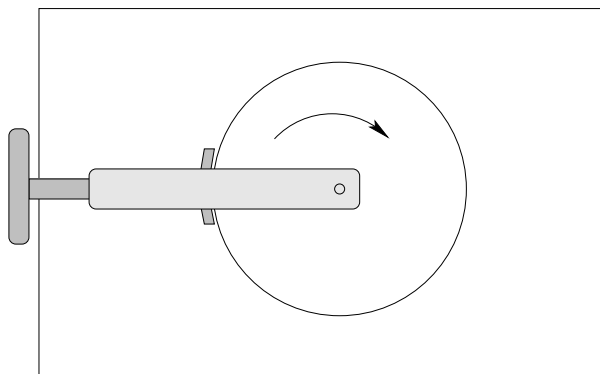


Figura 2.5: Un esempio di trasformazione quasistatica non reversibile. Agendo molto leggermente sul freno si può realizzare una trasformazione irreversibile, che però può essere resa vicina quanto si vuole a una successione di stati d'equilibrio.

trasformazione il lavoro compiuto dal sistema si annulla. Per estensione, si dicono trasformazioni isocore tutte le trasformazioni in cui non viene eseguito lavoro da o sul sistema, anche se questo lavoro non ha l'espressione  $p dV$ . In una trasformazione isocora in un gas perfetto, la relazione fra pressione e temperatura discende dalla legge di Gay-Lussac. Si ha

$$p(T) = p_0 \frac{T}{T_0}. \quad (2.4)$$

**Trasformazioni isobare:** In una trasformazione isobara di un fluido la pressione rimane costante. Il lavoro eseguito in una trasformazione isobara reversibile è pari al prodotto della pressione per la variazione di volume. La legge di Gay-Lussac determina, in un gas perfetto, la relazione fra volume e temperatura in una trasformazione isobara:

$$V(T) = V_0 \frac{T}{T_0}. \quad (2.5)$$

**Trasformazioni isoterme:** In una trasformazione isoterma il valore della temperatura rimane costante. In un gas perfetto, la relazione fra pressione e volume in una trasformazione isoterma reversibile si ottiene

dalla legge di Boyle, per cui

$$p(V) = p_0 \frac{V_0}{V}. \quad (2.6)$$

Possiamo valutare il lavoro compiuto in una trasformazione isoterma infinitesima mediante la relazione  $dW = p dV$ . Otteniamo

$$dW = p(V) dV = p_0 V_0 \frac{dV}{V} = p_0 V_0 d \log V. \quad (2.7)$$

Poiché, per la legge di Boyle si ha  $p_0 V_0 = nRT$ , otteniamo, per una trasformazione isoterma reversibile,

$$W = \int dW = nRT [\log V - \log V_0] = nRT \log \frac{V}{V_0}. \quad (2.8)$$

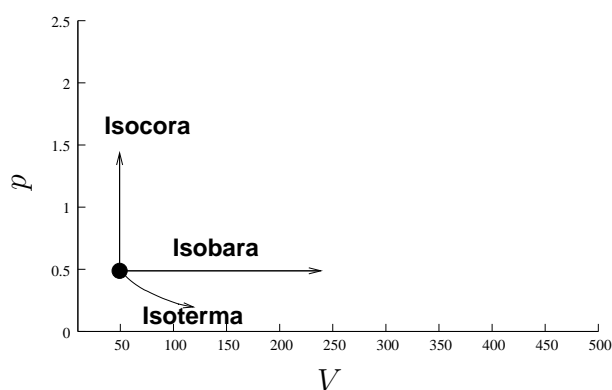


Figura 2.6: Esempi di trasformazioni isobara, isocora e isoterma nel piano di Clapeyron.

È bene discutere a parte le **trasformazioni adiabatiche**. Abbiamo visto che è possibile (almeno in linea di principio) concepire delle pareti *perfettamente isolanti*, in modo che l'interazione fra il sistema e l'ambiente può avvenire soltanto tramite le manipolazioni (come nell'esempio classico del "pistone"). Una trasformazione che avviene in queste condizioni è detta **adiabatica**. Come vedremo più avanti, in una trasformazione adiabatica non avviene scambio di calore, per cui le variazioni dell'energia del sistema sono dovute solo al lavoro compiuto su di esso.

## 2.4 Energia interna

Consideriamo un fluido contenuto in un recipiente a pareti adiabatiche. In una trasformazione da uno stato iniziale  $A$  a uno stato finale  $B$ , questo sistema effettuerà un *lavoro di espansione*, positivo o negativo, a seconda se  $V_A > V_B$  o  $V_A < V_B$ . Tuttavia nulla impedisce che si possa compiere su di esso del lavoro di altra natura. Per esempio, possiamo immaginare di disporre all'interno del fluido una resistenza elettrica e di far passare in essa della corrente, oppure di disporre al suo interno una ruota a pale e di far ruotare questa ruota a pale, compiendo un lavoro contro l'attrito viscoso del fluido. In questo modo possiamo permettere al sistema di compiere delle trasformazioni (in generale irreversibili) che descrivono dei cammini diversi nel piano di Clapeyron. In generale, in ogni trasformazione il lavoro di espansione compiuto dal sistema sarà differente, così come sarà differente il lavoro compiuto sul sistema, per esempio dalla corrente elettrica o dalla ruota a pale. Viene sperimentalmente verificato, tuttavia, che *il lavoro totale compiuto*

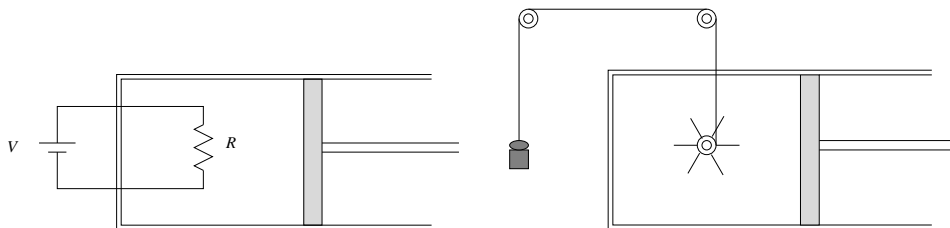


Figura 2.7: Lavoro adiabatico. Il fluido è contenuto in un recipiente adiabatico, e può compiere (o ricevere) del lavoro di espansione  $W = \int p dV$ . Inoltre può ricevere del lavoro dall'esterno sotto altre forme, per esempio tramite una corrente che passa in una resistenza  $R$ , o una ruota a pale messa in moto da un peso.

*dal sistema in condizioni adiabatiche dipende solo dagli stati iniziale e finale della trasformazione, e non dal particolare cammino percorso.* Supponiamo per esempio che di agire sul sistema tramite una ruota a pale, animata da un peso di massa  $m$ . Se il lavoro di espansione è dato da  $\int p dV$ , e il peso si abbassa di un'altezza pari a  $h$ , il lavoro totale compiuto dal sistema sarà dato da

$$W^{\text{ad}} = \int p dV - mgh, \quad (2.9)$$

poiché il lavoro compiuto dal peso viene effettuato *sul* sistema, mentre il lavoro di espansione viene effettuato *dal* sistema.

Inoltre, dati due qualunque stati  $A$ ,  $B$  di equilibrio termico fisicamente realizzabili per un dato sistema, è possibile realizzare una trasformazione adiabatica che collega l'uno all'altro, normalmente in un verso solo: cioè  $A \rightarrow B$  oppure  $B \rightarrow A$ .

Immaginiamo quindi di fissare (arbitrariamente) uno stato d'equilibrio di riferimento, indicato con  $0$ . Allora è possibile valutare la differenza tra l'energia contenuta dal sistema in uno stato d'equilibrio termodinamico arbitrario  $A$  e quella contenuta in  $0$ : essa sarà data da  $-W^{\text{ad}}$ , valutato lungo la trasformazione  $0 \rightarrow A$ , se essa esiste, o, se no, da  $W^{\text{ad}}$  valutato lungo la trasformazione  $A \rightarrow 0$ . (Il segno meno viene dal fatto che se il sistema compie il lavoro  $W^{\text{ad}}$  sull'ambiente, la sua energia diminuisce di altrettanto.) In questo modo possiamo definire una funzione  $E$  dello stato d'equilibrio termodinamico, definita a meno di una costante additiva arbitraria, che rappresenta l'**energia interna** del sistema. Una funzione il cui valore è ben definito in funzione dello stato termodinamico (e che quindi può essere considerata come funzione delle variabili termodinamiche) è chiamata **funzione di stato**. Abbiamo ottenuto così il seguente risultato:

**Primo principio.** *L'energia interna  $E$  di un sistema termodinamico è una funzione di stato.*

In altri termini, i parametri termodinamici che permettono di identificare lo stato di equilibrio termodinamico di un sistema, sono sufficienti a specificarne il contenuto d'energia.

## 2.5 Lavoro e calore

In effetti, la proposizione che abbiamo appena ottenuto costituisce il primo principio della termodinamica. Tuttavia, la forma in cui questo principio viene utilizzata coinvolge la nozione di **calore**. Per definirlo, consideriamo una trasformazione non adiabatica fra uno stato iniziale  $A$  e uno stato finale  $B$ . In questa trasformazione, il sistema compie in totale sull'ambiente un certo lavoro  $W$ . D'altra parte, la sua energia interna sarà variata di una quantità  $\Delta E = E(B) - E(A)$ , dove  $E$  è la funzione di stato che abbiamo

definito più sopra. La quantità

$$Q = \Delta E + W, \quad (2.10)$$

rappresenta l'energia che il sistema ha ricevuto dall'ambiente in "modo incontrollato", cioè non come lavoro. Essa viene chiamata **calore**. La definizione formale è la seguente:

*Il calore  $Q$  ricevuto da un sistema in una trasformazione è la somma algebrica della variazione di energia interna del sistema e del lavoro che il sistema esegue sull'ambiente.*

Notiamo i seguenti punti:

- 1) Il calore non è altro che una forma con cui l'energia viene scambiata fra il sistema e l'ambiente. Questo risultato viene chiamato **equivalenza fra calore e lavoro**. Per esempio, è possibile aumentare la temperatura di un fluido mettendolo in contatto con un recipiente più caldo (permettendo così il trasferimento di calore) oppure compiendo su di esso del lavoro (per esempio tramite una corrente che scorre in una resistenza, o con una ruota a pale animata da un peso che scende).
- 2) Il calore  $Q$  e il lavoro  $W$  *dipendono* dalla trasformazione che uno esegue. Soltanto per trasformazioni adiabatiche (in cui  $Q = 0$  per definizione), il lavoro  $W$  dipende solo dagli estremi della trasformazione, ed è quindi una funzione di stato. Ma questo non è vero in generale.
- 3) L'equivalenza tra calore e lavoro non è totale. È possibile "trasformare il lavoro in calore", per esempio cedendo al sistema una certa quantità d'energia mediante il meccanismo della ruota a pale, e innalzando la temperatura del fluido. Tuttavia non è possibile compiere il processo inverso, cioè raffreddare adiabaticamente il fluido, innalzando il peso collegato alla ruota a pale. Questa asimmetria fra calore e lavoro è il cuore del secondo principio della termodinamica.

Possiamo adesso scrivere l'equazione che esprime il primo principio della termodinamica:

$$\boxed{\Delta E = Q - W.} \quad (2.11)$$

In questa equazione,  $\Delta E$  rappresenta la differenza fra l'energia interna dello stato finale e quella dello stato iniziale in una trasformazione,  $Q$  è il calore ceduto *al sistema* durante la trasformazione stessa (preso con il suo segno) e  $W$  è il lavoro compiuto *dal sistema* durante la trasformazione (anch'esso preso con il suo segno). Se consideriamo una trasformazione infinitesima, il primo principio assume la forma

$$dE = \delta Q - \delta W. \quad (2.12)$$

In questa espressione,  $dE$  è il differenziale della funzione di stato energia libera, mentre  $\delta Q$  e  $\delta W$  sono rispettivamente il calore infinitesimo e il lavoro infinitesimo scambiati fra il sistema e l'ambiente. Essi *non* sono il differenziale di funzioni di stato (questo fatto è sottolineato dalla notazione leggermente diversa).

È un corollario del primo principio la seguente proposizione:

*In un sistema isolato, l'energia interna  $E$  è costante.*

In effetti, in un sistema isolato, tanto  $Q$  che  $W$  si annullano per definizione.

Un altro semplice corollario si ottiene considerando una **trasformazione ciclica**, cioè una trasformazione in cui lo stato finale coincide con quello iniziale. In questo caso, evidentemente,  $\Delta E = 0$ . Si ha quindi  $Q = W$ , cioè

*In una trasformazione ciclica, il lavoro compiuto dal sistema è uguale al calore che esso ha ricevuto.*

Il lavoro totale di espansione compiuto da un fluido in una trasformazione ciclica è pari all'area contenuta all'interno della curva che descrive la trasformazione nel piano di Clapeyron, come mostrato nella figura 2.8.

## 2.6 Unità di misura del calore

È evidente dalla discussione che precede che tanto il calore che il lavoro vengono misurati dalla stessa unità dell'energia, cioè il **joule**, indicato con  $J$ . Tuttavia, storicamente, il calore era stato definito mediante la *calorimetria*, cioè considerando degli esperimenti in cui la temperatura dei corpi veniva fatta innalzare (o abbassare) mettendoli in contatto con dei corpi a temperatura fissata. L'unità di calore maggiormente utilizzata era la **caloria**,

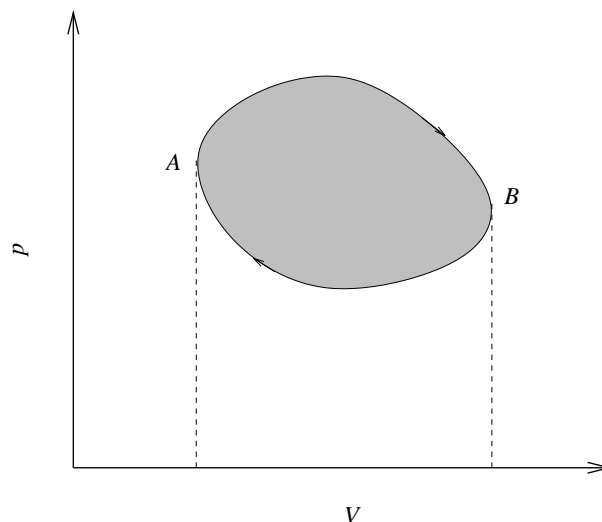


Figura 2.8: Lavoro compiuto in una trasformazione ciclica. Il sistema passa dallo stato  $A$  allo stato  $B$  eseguendo una trasformazione quasistatica che è descritta dal cammino superiore, e torna da  $B$  ad  $A$  lungo il cammino inferiore. Il lavoro compiuto nella trasformazione  $A \rightarrow B$  è dato dall'area sottostante alla curva superiore, mentre il lavoro *ricevuto* dal sistema nella trasformazione  $B \rightarrow A$  è dato dall'area sottostante il cammino inferiore. Il lavoro totale è pari alla somma algebrica delle due aree, ed è quindi dato dall'area contenuta all'interno della curva chiusa che descrive la trasformazione ciclica.

definita come la quantità di calore necessaria per innalzare di un grado centigrado (da  $14.5^\circ\text{C}$  a  $15.5^\circ\text{C}$ ) una massa di un grammo di acqua a pressione atmosferica. D'altra parte, lo stesso innalzamento di temperatura può essere ottenuto cedendo al sistema una certa quantità  $w$  di energia, per esempio tramite la ruota a pale. Quindi la quantità  $w$ , espressa in joule, costituisce l'**equivalente meccanico della caloria**. Fu James P. Joule, negli anni quaranta dell'Ottocento, a determinare l'equivalente meccanico della caloria. Si ha

$$w = 4.1855 \text{ J}. \quad (2.13)$$

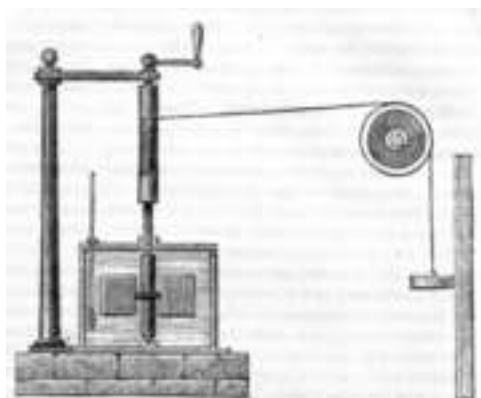


Figura 2.9: L'apparato di Joule per la misura dell'equivalente meccanico della caloria, da *Wikipedia*.

## 2.7 Espansione libera

Con un delicato esperimento, Joule ottenne anche il seguente risultato:

*L'energia interna di una data quantità di gas perfetto dipende solo dalla temperatura.*

L'esperimento consisteva nel racchiudere una certa quantità di gas perfetto entro un recipiente adiabatico, collegato tramite un condotto chiuso da un rubinetto con un altro analogo recipiente, in cui era stato fatto il vuoto. Misurata accuratamente la temperatura  $T$  del gas, veniva aperto il rubinetto permettendo al gas di espandersi liberamente nel secondo recipiente. Si misurava quindi la temperatura del nuovo stato di equilibrio così raggiunto. Il risultato era che la temperatura  $T$  rimaneva invariata (le piccole variazioni osservate diventavano tanto più piccole quanto più il gas veniva diluito). Il sistema termodinamico è costituito dai *due* recipienti e dal gas in esso contenuto. Quindi, durante la trasformazione, *non* viene compiuto lavoro. D'altra parte, essendo il recipiente circondato da pareti adiabatiche, non c'è neanche scambio di calore con l'esterno: il sistema è quindi isolato, e conseguentemente la variazione  $\Delta E$  della sua energia interna è nulla. Ma il volume *occupato dal gas* (e quindi la sua pressione) è cambiato. Di conseguenza l'energia interna del gas, *a temperatura costante*, non dipende dal volume (o



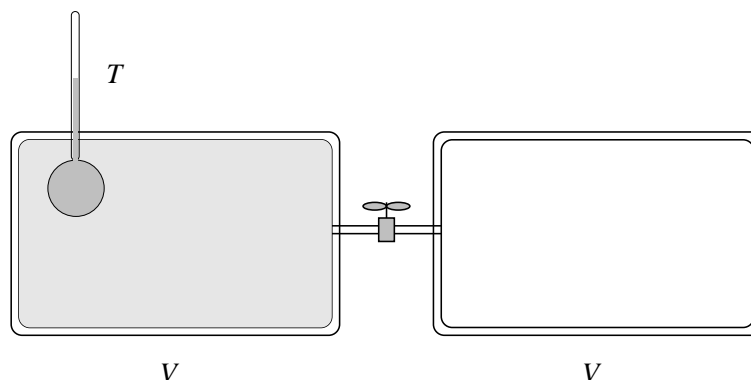


Figura 2.10: Schema dell'esperimento di espansione libera di Joule. Una certa quantità di gas perfetto è contenuta nel recipiente di sinistra, con pareti adiabatiche. La sua temperatura è pari a  $T$ . L'apertura di un rubinetto permette al gas di espandersi anche nel recipiente di destra, anch'esso con pareti adiabatiche. Quando l'equilibrio viene raggiunto, la temperatura misurata è ancora uguale a  $T$ .

dalla pressione) del gas stesso.

## 2.8 Calore specifico

La quantità di calore necessaria per innalzare di una unità la temperatura di un dato sistema termodinamico è chiamata la sua **capacità termica**. La capacità termica di un sistema omogeneo è proporzionale alla sua massa. Si può quindi definire il **calore specifico** come la capacità termica dell'unità di massa. Spesso si preferisce definire il **calore specifico molare** come la capacità termica di una grammomolecola (o mole) della sostanza in questione.

La capacità termica (e quindi il calore specifico) dipendono dalla particolare trasformazione considerata. In una trasformazione isocora (a volume costante) il sistema non compie lavoro durante la trasformazione. Quindi, per il primo principio, il calore specifico a *volume costante* di una determinata sostanza è uguale alla variazione d'energia interna subita dall'unità di massa del corpo per l'innalzamento della sua temperatura di 1 kelvin:

$$C_V = \frac{1}{M} \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V. \quad (2.14)$$

In questa espressione,  $M$  è l'a massa del corpo, e  $\partial E/\partial T)_V$  è la **derivata parziale** dell'energia interna fatta rispetto alla temperatura, a volume  $V$  costante:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{E(T + \Delta T, V) - E(T, V)}{\Delta T}. \quad (2.15)$$

La capacità termica viene misurata in  $\text{JK}^{-1}$ , mentre il calore specifico viene misurato in  $\text{J}/(\text{kg K})$ . Il calore specifico molare viene misurato in  $\text{J}/(\text{mol K})$ .

Se invece consideriamo una trasformazione isobara, cioè a *pressione costante*, otterremo un valore diverso del calore specifico. In effetti, per il primo principio, si avrà

$$dQ = \Delta E + dW, \quad (2.16)$$

dove  $dQ$  è il calore infinitesimo ceduto al corpo durante la trasformazione, e  $dW = p dV$  è il lavoro infinitesimo compiuto dal corpo durante la trasformazione stessa. Otteniamo così l'espressione del calore specifico a pressione costante:

$$C_p = \frac{1}{M} \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p = \frac{1}{M} \left[ \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right]. \quad (2.17)$$

Si può mostrare che si ha in generale

$$C_p > C_V. \quad (2.18)$$

L'esperimento di espansione libera di Joule mostra che in un gas perfetto l'energia interna, per una temperatura fissata, non dipende dalla pressione. D'altra parte, derivando  $pV = nRT$ , si ha

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p}. \quad (2.19)$$

Otteniamo così

$$C_p = \frac{1}{M} \left[ \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] = C_V + \frac{1}{M} p \frac{nR}{p} = C_V + \frac{n}{M} R. \quad (2.20)$$

Se consideriamo il calore specifico molare, la massa  $M$  viene misurata in grammomolecole, e quindi  $M = n$ . Otteniamo così la **relazione di Mayer** fra i calori specifici molari del gas perfetto:

$$C_p = C_V + R. \quad (2.21)$$

## 2.9 Calori specifici dei gas

È una conseguenza dell'esperimento di Joule che i calori specifici (a volume costante) dei gas perfetti dipendono solo dalla temperatura, dato che l'energia interna  $E$  (per una data quantità di gas) dipende solo dalla temperatura. Ora, si osserva sperimentalmente che, a temperature non troppo basse, il calore specifico dei gas "semplici" è indipendente dalla temperatura, e inoltre assume certi valori ben precisi, che dipendono solo dalla natura delle sue molecole.

Si hanno in effetti i seguenti valori dei calori specifici molari dei gas perfetti:

$$C_V = \frac{3}{2}R, \quad \text{per i gas monoatomici, come He, Ar;} \quad (2.22)$$

$$C_V = \frac{5}{2}R, \quad \text{per i gas biatomici, come H}_2, \text{ O}_2, \text{ N}_2; \quad (2.23)$$

$$C_V = 3R, \quad \text{per i gas pluriatomici come CO}_2, \text{ CH}_4. \quad (2.24)$$

In questa espressione,  $R$  è la costante dei gas, pari a 8.31 J/(mol K).

Integrando queste relazioni, otteniamo l'espressione dell'energia interna per mole dei gas:

$$E(T) = \frac{3}{2}RT + \text{const.}, \quad \text{per i gas monoatomici;} \quad (2.25)$$

$$E(T) = \frac{5}{2}RT + \text{const.}, \quad \text{per i gas biatomici;} \quad (2.26)$$

$$E(T) = 3RT + \text{const.}, \quad \text{per i gas pluriatomici.} \quad (2.27)$$

Queste relazioni possono essere spiegate dalla *teoria cinetica dei gas*.

## 2.10 Legge delle adiabatiche reversibili

A questo punto possiamo valutare la relazione fra volume e temperatura in una mole di gas perfetto che subisce una trasformazione adiabatica reversibile, prodotta dallo spostamento di un pistone. Poiché per una piccola trasformazione reversibile si ha  $\delta Q = dE + p dV$ , e poiché  $dE = C_V dT$ , dalla condizione di adiabaticità  $\delta Q = 0$  otteniamo

$$C_V dT = -p dV = -RT \frac{dV}{V},$$

che può essere scritta nella forma

$$\frac{dT}{T} + \alpha \frac{dV}{V} = 0, \quad (2.28)$$

dove  $\alpha = R/C_V = (C_p/C_V) - 1$ . Ora  $dT/T = d \log T$  (e analogamente per  $dV/V$ ). Otteniamo così

$$d[\log T + \alpha \log V] = 0,$$

ovvero, integrando,

$$TV^\alpha = \text{const.} \quad (2.29)$$

Possiamo anche derivare una relazione analoga fra  $p$  e  $V$ . Poiché  $T \propto pV$ , si ha, sostituendo

$$pV^{\alpha+1} = pV^\gamma = \text{const.}, \quad (2.30)$$

dove abbiamo definito

$$\gamma = \alpha + 1 = \frac{C_p}{C_V}. \quad (2.31)$$

Dai risultati ottenuti per i gas perfetti, il parametro  $\gamma$  vale

$$\gamma = \frac{5}{3}, \quad \text{per i gas monoatomici;} \quad (2.32)$$

$$\gamma = \frac{7}{5}, \quad \text{per i gas biatomici;} \quad (2.33)$$

$$\gamma = \frac{4}{3}, \quad \text{per i gas poliatomici.} \quad (2.34)$$

Come si può vedere dalla figura 2.11, le adiabatiche reversibili sono leggermente più ripide delle isoterme nel piano di Clapeyron.

La legge delle adiabatiche può anche essere espressa nella forma seguente, sfruttando la relazione  $pV \propto T$ : dalla relazione  $TV^\alpha = \text{const.}$  otteniamo  $T^{1+\alpha}p^{-\alpha} = \text{const.}$ , e quindi, poiché  $\alpha + 1 = \gamma$ ,

$$\frac{T}{p^{(\gamma-1)/\gamma}} = \text{const.} \quad (2.35)$$

## Determinazione sperimentale di $\gamma$

La legge delle adiabatiche può essere utilizzata per una determinazione sperimentale di  $\gamma = C_p/C_V$ , secondo un metodo introdotto da Clément e Desormes. Una certa quantità di gas è contenuta in un recipiente chiuso, che viene

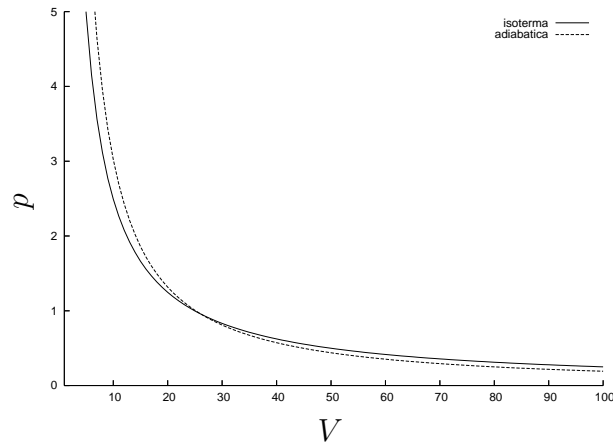


Figura 2.11: Legge delle adiabatiche reversibili. Vengono riportate l'isoterma e l'adiabatica reversibile per una mole di gas perfetto biatomico che passa per il punto  $p = 1$  bar,  $T = 300$  K. La pressione è misurata in bar (1 bar =  $10^5$  Pa), e il volume in litri, come nella figura 1.5.

lasciato equilibrare alla temperatura ambiente  $T$ . Il gas ha una pressione  $p_0$  leggermente maggiore della pressione atmosferica  $P$ . Successivamente si apre un rubinetto e si lascia sfuggire una certa quantità di gas, fino a raggiungere la pressione  $P$ . A questo punto si chiude il rubinetto e si lascia equilibrare termicamente il sistema, fino a raggiungere la temperatura  $T$  e una certa pressione finale  $p_1$ . Dalla misura di  $p_0$  e  $p_1$  è possibile ricavare  $\gamma$ . In effetti, poiché la temperatura  $T$  iniziale e finale è la stessa, il rapporto  $p_1/p_0$  è uguale al rapporto  $n_1/n_0$  del numero di moli di gas contenute nel recipiente, che è di volume  $V$  costante. Dalla legge di stato dei gas, si ha  $n_0 = p_0 V / RT$ . Quando si apre il rubinetto si ha un'espansione adiabatica, che (per piccole differenze di pressione) è abbastanza vicina a una trasformazione reversibile. Dalla legge delle adiabatiche

$$pV^\gamma = \text{const.}, \quad (2.36)$$

applicata fra la pressione iniziale  $p_0$  e la pressione atmosferica  $P$ , si ottiene una relazione fra la densità  $\rho = n/V$  del gas e la pressione:

$$\frac{\rho_1}{\rho_0} = \left( \frac{p_0}{P} \right)^{1/\gamma}. \quad (2.37)$$

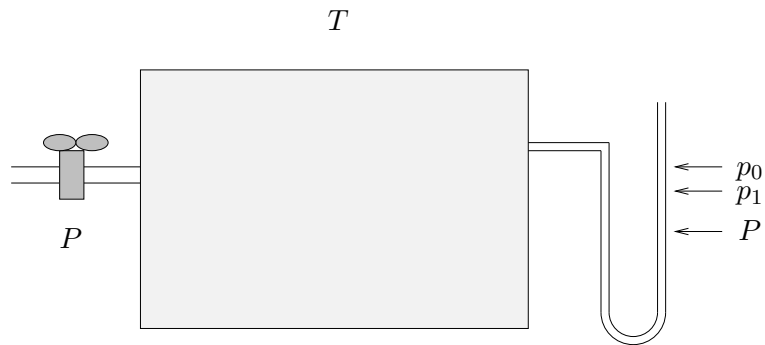


Figura 2.12: Determinazione di  $\gamma = C_p/C_V$  mediante l'esperimento di Clément e Desormes. Una certa quantità di gas è contenuta in un recipiente di volume  $V$  con pareti conduttrici, a una pressione  $p_0$  superiore alla pressione atmosferica  $P$ . Si apre un rubinetto, lasciando sfuggire una certa quantità di gas fino a equilibrare le pressioni. Si richiude il rubinetto, si lascia evolvere il sistema fino ad equilibrarsi con l'ambiente alla temperatura  $T$ , e si misura la pressione finale  $p_1$ . Si ha allora  $\gamma \simeq (P - p_0)/(p_1 - p_0)$ .

Alla fine dell'espansione, il numero di moli  $n_1$  contenuto nel recipiente è dato da

$$n_1 = \rho_1 V = n_0 \left( \frac{P}{p_0} \right)^{1/\gamma}. \quad (2.38)$$

Quindi

$$\frac{p_1}{p_0} = \frac{n_1}{n_0} = \left( \frac{P}{p_0} \right)^{1/\gamma}. \quad (2.39)$$

Otteniamo così

$$\gamma = \frac{\log(P/p_0)}{\log(p_1/p_0)} \simeq \frac{P/p_0 - 1}{p_1/p_0 - 1} = \frac{P - p_0}{p_1 - p_0}. \quad (2.40)$$

## Atmosfera adiabatica

Un'applicazione semplice e interessante della legge delle adiabatiche sta nella determinazione della dipendenza della temperatura atmosferica in funzione dell'altezza. La ragione principale della variazione della temperatura con l'altezza sta nel fatto che ci sono delle correnti di convezione nell'atmosfera che trasportano continuamente aria dalle regioni a bassa quota verso l'alto e

viceversa. Quando l'aria viene portata a quote più elevate, dove la pressione è minore, essa si espande. Poiché l'aria è un cattivo conduttore di calore, il calore che viene trasferito tra l'aria che si espande o viene compressa è scarso, così che possiamo considerare che l'espansione avviene adiabaticamente. L'atmosfera raggiungerà quindi un equilibrio in cui, se si prende una certa quantità d'aria e la si porta a una quota diversa, permettendole di espandersi (o di contrarsi) adiabaticamente, essa assumerà la stessa temperatura dell'aria circostante.

Consideriamo quindi una mole d'aria alla quota  $h$ , alla temperatura  $T$  e alla pressione  $p$  e supponiamo di portarla alla quota  $h + dh$ . Per la legge di Stevino, essa vi troverà una pressione  $p + dp$ , dove

$$dp = -\frac{M}{V}g dh = -Mg\frac{p}{RT} dh, \quad (2.41)$$

dove  $M$  è la massa di una grammolecola d'aria:  $M = 28.88$  g. D'altra parte, valutando la derivata logaritmica della (2.35), otteniamo

$$\frac{dT}{T} = \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) \frac{dp}{p}. \quad (2.42)$$

Otteniamo così

$$dT = -\left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) \frac{Mg}{R} dh. \quad (2.43)$$

Assumendo

$$\gamma = \frac{7}{5}; \quad g = 9.81 \text{ m s}^{-2}; \quad M = 28.88 \cdot 10^{-3} \text{ kg}; \quad R = 8.31 \text{ J/(mol K)};$$

otteniamo

$$\frac{dT}{dh} = -9.74 \cdot 10^{-3} \text{ K/m}, \quad (2.44)$$

cioè una diminuzione della temperatura di circa 9.74 K per chilometro. Questo gradiente di temperatura è un po' superiore al gradiente effettivamente osservato: la differenza è da imputarsi soprattutto al fatto che l'atmosfera contiene vapore acqueo che, condensandosi al diminuire della temperatura, cede all'atmosfera il suo *calore latente*.

## 2.11 Calore latente

La cessione ad un sistema di una certa quantità di calore non si accompagna sempre a un innalzamento della temperatura. Consideriamo per esempio una certa quantità di acqua alla temperatura di ebollizione ( $100^\circ\text{C}$  o  $373.15\text{ K}$ ). Allora, se cediamo a questo sistema una certa quantità  $Q$  di calore, osserviamo che una certa quantità  $m$  del liquido si trasforma in vapore, ma che la temperatura del sistema rimane invariata. La quantità di calore necessaria per far compiere il cambiamento di stato all'unità di massa di una certa sostanza è chiamata **calore latente** di quella sostanza.

Nel caso dell'acqua, il calore necessario per trasformare 1 kg d'acqua liquida in vapore alla pressione atmosferica è pari a  $2.272 \cdot 10^6$  J. Abbiamo così ottenuto il **calore latente di ebollizione**. Analogamente possiamo valutare il **calore latente di fusione**, cioè il calore necessario per fare fondere 1 kg di ghiaccio alla pressione atmosferica. Esso vale  $335 \cdot 10^3$  J.

Possiamo applicare il primo principio per valutare la variazione di energia interna associata al cambiamento di stato. Indichiamo con  $\lambda$  il calore latente, con  $\Delta E$  la variazione dell'energia interna dell'unità di massa del sistema, e con  $\Delta V$  la variazione del volume dell'unità di massa del sistema associata al cambiamento di stato. Per il primo principio si avrà

$$\lambda = \Delta E + p \Delta V. \quad (2.45)$$

Poiché  $E$  è una funzione di stato, è possibile definire una nuova funzione di stato  $H$ , detta **entalpia**, mediante la relazione

$$H = E + pV. \quad (2.46)$$

Poiché la pressione rimane costante nel cambiamento di stato,  $\Delta E + p \Delta V = \Delta H$  in questa trasformazione. Abbiamo così ottenuto il seguente risultato:

*Il calore latente associato a un cambiamento di stato è uguale alla variazione d'entalpia subita dall'unità di massa del sistema nella trasformazione.*



# Capitolo 3

## Il secondo principio

### 3.1 Introduzione

Il principio zero della termodinamica ha permesso di definire la temperatura come una quantità che assume uguali valori in sistemi termodinamici reciprocamente in equilibrio termico. Tuttavia quel principio non permette di stabilire in quale direzione si tende verso l'equilibrio: ci permette di dare senso all'espressione “il corpo 1 e il corpo 2 hanno la stessa temperatura”, ma non di dare significato al fatto che, per esempio, la temperatura del corpo 1 è superiore alla temperatura del corpo 2.

Il secondo principio permette di dare senso alla scala delle temperature, cioè alla nozione di temperatura più calda o più fredda. Abbastanza sorprendentemente, esso implica anche che, mentre la convertibilità di lavoro in calore è totale, la convertibilità di calore in lavoro è limitata. Questo implica che, nell'evoluzione fisica dei sistemi termodinamici, esiste una “freccia del tempo”, che permette, in linea di principio, di stabilire se una data configurazione è anteriore o posteriore, nel tempo, ad un'altra. Questa **irreversibilità** dell'evoluzione dei sistemi termodinamici è in accordo con la nostra esperienza quotidiana, ma è in contrasto con le leggi che reggono la dinamica macroscopica, che sono **invarianti rispetto all'inversione del tempo**. Fin da quando questo contrasto venne riconosciuto, verso la fine dell'Ottocento, sono stati spesi fiumi d'inchiostro per conciliare la reversibilità microscopica con l'irreversibilità macroscopica. Ma una discussione di questa problematica ci porterebbe troppo lontano.

La forma con cui viene espresso il secondo principio è abbastanza parti-

colare. Siamo abituati ad esprimere le leggi della fisica come equazioni che esprimono l'eguaglianza fra quantità diverse: così la legge di Newton esprime l'uguaglianza della forza con il prodotto massa per l'accelerazione, o il terzo principio della dinamica esprime l'uguaglianza di azione e reazione. Invece il secondo principio esprime l'impossibilità di effettuare certe trasformazioni. È abbastanza sorprendente che su questa affermazione qualitativa sia possibile derivare un edificio concettuale quantitativo, notevole per eleganza e generalità.

## 3.2 L'enunciato di Clausius

Quando due sistemi termodinamici vengono messi in contatto tramite una parete conduttrice, essi tendono a raggiungere l'equilibrio termodinamico, in cui le temperature dei due sistemi sono uguali. In questo processo, uno dei sistemi cede dell'energia all'altro sotto forma di calore. Supponiamo di misurare la temperatura in kelvin. Allora è un dato sperimentale, suffragato dalla nostra esperienza quotidiana, che è il corpo a temperatura più elevata che cede energia a quello a temperatura più bassa. Questa osservazione dà un senso alla nozione di “scala” delle temperature. In pratica, il calore fluisce *spontaneamente* da temperature superiori a temperature inferiori. È sì possibile raffreddare dei sistemi utilizzando particolari dispositivi (i frigoriferi): tuttavia questo processo richiede di fornire energia (lavoro) al dispositivo stesso. Verso la metà dell'Ottocento, il fisico tedesco Rudolf Clausius si rese conto che era possibile fondare la termodinamica mediante una opportuna generalizzazione di questa osservazione. Egli introdusse così il **secondo principio della termodinamica** nella forma seguente:

**Secondo principio: Enunciato di Clausius.** *È impossibile eseguire una trasformazione che abbia come unico effetto quello di trasportare una certa quantità di calore da un corpo a temperatura più bassa a uno a temperatura più elevata.*

È importante la condizione che il trasporto di calore dal corpo a temperatura più bassa a quello a temperatura più elevata sia l'*unico effetto* della trasformazione. Altrimenti è facile, almeno concettualmente, definire delle trasformazioni che “raffreddano” un corpo a temperatura più bassa e ne “riscaldano” uno a temperatura più elevata. Per esempio, consideriamo due

recipienti isolanti, contenenti gas perfetto, uno a temperatura  $T_1$  e l'altro a temperatura  $T_2 > T_1$ . Facciamo espandere adiabaticamente il primo, ricavandone un certo lavoro  $W$ , che fa muovere una ruota a pale posto nel secondo sistema. Allora il risultato è che una certa quantità d'energia  $W$  è passata dal sistema a temperatura  $T_1$  a quello a temperatura  $T_2$ . Però, nel processo, il volume del primo sistema è aumentato.

### 3.3 L'enunciato di Kelvin

Possiamo dedurre direttamente dal secondo principio il seguente enunciato, dovuto a Kelvin:

**Secondo principio: Enunciato di Kelvin.** *Non è possibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato finale sia quello di trasformare in lavoro il calore assorbito da una sorgente che sia alla stessa temperatura in ogni punto.*

Questa proposizione si dimostra facilmente per assurdo. Supponiamo di poter trovare una tale trasformazione. Possiamo allora utilizzare il lavoro così ottenuto per riscaldare, per esempio mediante attrito, un corpo a una temperatura arbitraria, anche più alta del corpo che ci ha fornito il calore. Quindi il risultato netto sarà quello di aver trasferito una certa quantità di energia termica da un corpo a temperatura più bassa a uno a temperatura più elevata.

Kelvin mise in relazione questo enunciato con l'impossibilità del moto perpetuo. In meccanica, il *moto perpetuo* è la produzione di lavoro meccanico dall nulla. Esso fu battezzato da Kelvin **moto perpetuo di prima specie**. La conservazione dell'energia meccanica rende lo rende impossibile. Kelvin chiamò questo tipo di moto perpetuo **moto perpetuo di prima specie**. Ma il secondo principio esclude la possibilità di un **moto perpetuo di seconda specie**, dove l'energia termica contenuta nei corpi macroscopici viene ad essere tutta intera convertita in lavoro meccanico.

### 3.4 Macchine termiche

È da tutti riconosciuto che la termodinamica "classica" ha preso le mosse da

un'analisi del funzionamento delle macchine termiche, pubblicata dall'ingegnere francese Sadi Carnot nel 1824, con il titolo *Reflexions sur la puissance motrice du feu*. In questo lavoro, Carnot mostra che il fatto che il calore passa “spontaneamente” da temperature superiori a quelle inferiori pone dei limiti alla convertibilità di calore in lavoro. Il lavoro di Carnot prende le mosse da un'idealizzazione delle **macchine termiche**, cioè dei dispositivi che sfruttano le differenze di temperature per fornire lavoro utilizzabile.

In una macchina termica, dell'energia fornita sotto forma di calore a una certa temperatura viene convertita (in parte) il lavoro meccanico. Un esempio “classico” di macchina termica (e, in pratica, il solo esempio conosciuto all'epoca di Carnot) è la **macchina a vapore**. In questa macchina, una certa quantità di acqua liquida viene fatta entrare in un cilindro, e viene quindi fatta evaporare tramite il calore di una caldaia: alla fine dell'espansione, il vapore rimasto nel cilindro viene espulso nell'atmosfera. Altri esempi di macchine termiche sono le **macchine a combustione interna**, come gli usuali motori delle automobili, o i motori diesel. In questo tipo di macchine, una miscela di aria e combustibile viene fatta entrare in un cilindro, dove viene compressa: successivamente il combustibile viene fatto bruciare (a spese dell'ossigeno contenuto nell'aria), sì che la miscela si riscalda notevolmente, e può essere fatta espandere; in ultimo, la miscela “esaurita” viene espulsa nell'atmosfera.

Carnot si rese conto che è essenziale, in tutte le macchine termiche, che sia presente una differenza di temperature: per esempio, quella fra la caldaia e l'atmosfera circostante, nella macchina a vapore; o quella fra la miscela dopo la combustione e l'atmosfera circostante, nelle macchine a combustione interna. Egli definì quindi una macchina ideale, nota adesso come **macchina di Carnot**, che permettesse di produrre lavoro a spese dell'energia termica, operando *ciclicamente* fra due temperature.

Consideriamo una grammomolecola di gas contenuta in un recipiente cilindrico entro cui può scorrere un pistone a tenuta. Le pareti laterali del cilindro sono isolanti, così come il pistone; la base del cilindro è conduttrice, ma vi si può disporre una parete isolante senza compiere lavoro. Si suppone di poter mettere in contatto il cilindro con due corpi abbastanza grandi, uno a temperatura  $T_1$ , e l'altro a temperatura  $T_2 < T_1$ . I corpi sono abbastanza grandi perché si possa estrarre o cedere a ciascuno di essi una quantità arbitraria di energia sotto forma di calore, senza che ne varii apprezzabilmente la temperatura. Sistemi termodinamici che hanno questa caratteristica sono chiamati **serbatoi (o sorgenti) di calore**.

### 3.5 Equivalenza degli enunciati

Come prima applicazione del concetto di macchina termica, mostriamo che l'enunciato di Kelvin del secondo principio, che è una conseguenza dell'enunciato di Clausius, può essere a sua volta utilizzato come postulato da cui dedurre il secondo principio nella forma di Clausius. Si ha quindi l'**equivalenza degli enunciati** del secondo principio.

Abbiamo dedotto più sopra l'enunciato di Kelvin da quello di Clausius. Mostriamo ora come si può dedurre il postulato di Clausius da quello di Kelvin, ragionando come sempre per assurdo.

Supponiamo quindi di realizzare una trasformazione che violi il postulato di Clausius, e che permetta quindi di trasferire del calore da una temperatura più bassa a una più elevata. Possiamo allora collegare una ordinaria macchina termica che operi fra le stesse temperature, e che converta in lavoro il calore che è stato trasportato dalla temperatura più bassa. Il risultato netto è la conversione totale in lavoro di una certa quantità d'energia termica, prelevata dalla sorgente a temperatura più bassa.

### 3.6 La macchina di Carnot

Consideriamo adesso le trasformazioni che subisce in un ciclo una macchina di Carnot. Perché la macchina possa operare utilizzando soltanto due serbatoi di calore, essa esegue un ciclo composto di quattro trasformazioni:

- 1) Supponiamo che il gas si trovi nello stato  $A$ , caratterizzato dalla temperatura  $T_1$  e dal volume  $V_A$ . Sempre mantenendo il cilindro in contatto con il serbatoio di calore alla temperatura  $T_1$ , facciamo eseguire al gas una **espansione isoterma reversibile** dal volume  $V_A$  a un volume arbitrario  $V_B > V_A$ .
- 2) Adesso isoliamo il cilindro dal serbatoio di calore mediante una parete isolante, e facciamo eseguire al gas una **espansione adiabatica reversibile**: in questa trasformazione il gas esegue lavoro sull'ambiente a spese della sua energia interna, e quindi la sua temperatura si abbassa. Continuiamo la trasformazione fino a che il gas non raggiunge la temperatura  $T_2$  del secondo serbatoio di calore. In queste condizioni, il gas occupa un volume pari a  $V_C$ . Evidentemente,  $V_B$  e  $V_C$  debbono

soddisfare la relazione delle adiabatiche reversibili:

$$T_1 V_B^{\gamma-1} = T_2 V_C^{\gamma-1}.$$

- 3) Le ultime due trasformazioni hanno lo scopo di chiudere il ciclo, riportando il gas nelle condizioni iniziali. Togliamo la parete isolante, e mettiamo il cilindro in contatto con il serbatoio di calore alla temperatura  $T_2$ . Facciamo adesso eseguire al gas una **compressione isoterma reversibile** a temperatura  $T_2$ , dal volume  $V_C$  a un volume  $V_D$  opportunamente scelto, tale cioè che sia possibile eseguire la trasformazione successiva.
- 4) Isoliamo di nuovo il cilindro, e facciamo eseguire al gas contenuto nel cilindro isolato una **compressione adiabatica reversibile** fino a raggiungere la temperatura  $T_1$  e il volume  $V_A$ . È evidente che, perché sia possibile questa trasformazione, fra  $V_D$  e  $V_A$  deve sussistere la relazione delle adiabatiche reversibili:

$$T_1 V_A^{\gamma-1} = T_2 V_D^{\gamma-1}.$$

È utile notare che, poiché  $V_B$  e  $V_C$  da una parte, e  $V_A$  e  $V_D$  dall'altra debbono soddisfare la relazione delle adiabatiche reversibili con le stesse temperature, il rapporto  $V_B/V_A$  è uguale al rapporto  $V_C/V_D$ :

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{1/(\gamma-1)}. \quad (3.1)$$

In questa trasformazione, viene prelevata dal serbatoio di calore a temperatura  $T_1$  una certa quantità di energia  $Q_1$ , e viene ceduta al serbatoio di calore a temperatura  $T_2$  una quantità di energia  $Q_2$  sotto forma di calore. Viene inoltre eseguito sull'ambiente un certo lavoro  $W$ . Per il primo principio della termodinamica, in una trasformazione ciclica il lavoro eseguito sull'ambiente è uguale al calore totale ceduto al sistema. Abbiamo quindi

$$W = Q = Q_1 - Q_2. \quad (3.2)$$

La caratteristica fondamentale del ciclo di Carnot è che, per ipotesi, *tutte le trasformazioni sono reversibili*. È quindi possibile immaginare di operare la macchina in senso inverso, cedendo ad essa una certa quantità di lavoro  $W$ , e utilizzando la macchina per prelevare una quantità d'energia  $Q_2$  a temperatura  $T_2$ , per cedere poi una quantità d'energia  $Q_1 = Q_2 + W$  al serbatoio di calore a temperatura  $T_1$ .

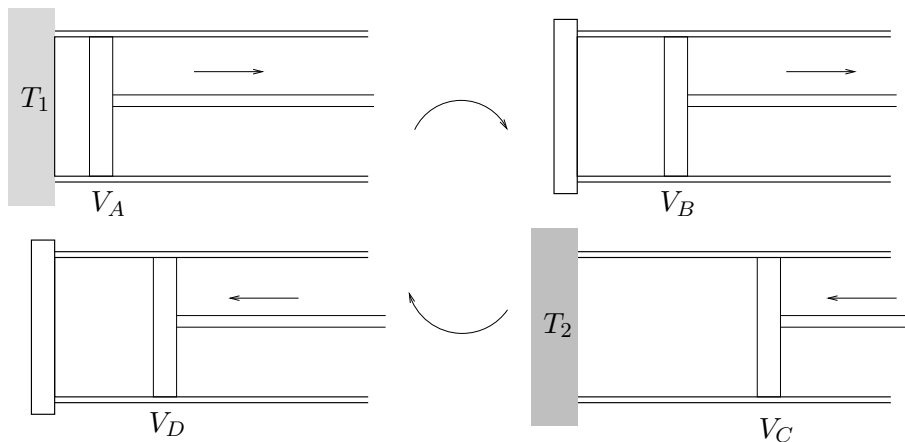


Figura 3.1: Schema delle trasformazioni che costituiscono un ciclo in una macchina di Carnot. Il gas si trova inizialmente al volume  $V_A$ , in contatto con il serbatoio di calore alla temperatura  $T_1$ , ed esegue un'espansione isoterma fino a raggiungere il volume  $V_B$ . Esso viene quindi isolato, ed esegue un'espansione adiabatica fino a raggiungere la temperatura  $T_2$  e il volume  $V_C$ . A questo punto viene messo in contatto con il serbatoio di calore alla temperatura  $T_2$ , ed esegue una compressione isoterma fino a raggiungere il volume  $V_D$ . Quindi viene isolato, ed esegue una compressione adiabatica fino a raggiungere la temperatura  $T_1$  e il volume  $V_A$ . Tutte le trasformazioni sono reversibili.

### 3.7 Rendimento di una macchina termica

Supponiamo adesso di avere a disposizione una macchina termica  $M$  che operi fra le temperature,  $T_1$  e  $T_2 < T_1$ . In un ciclo, la macchina preleva una certa quantità di calore  $Q_1$  dal serbatoio a temperatura  $T_1$  e produce una certa quantità  $W$  di lavoro meccanico. Essa cede al serbatoio a temperatura  $T_2$  una quantità di calore  $Q_2 = Q_1 - W$ .

Si definisce **rendimento** di una macchina termica il rapporto fra il calore che viene fornito alla macchina e il lavoro erogato. Questa quantità ha evidentemente grande importanza pratica, perché in un certo senso quanto minore è il rendimento di una macchina, tanto maggiore è la quantità di calore che viene "sprecata", cioè ceduta al serbatoio di calore a temperatura più bassa, senza che se ne ricavi lavoro meccanico. Il rendimento  $\eta$  della

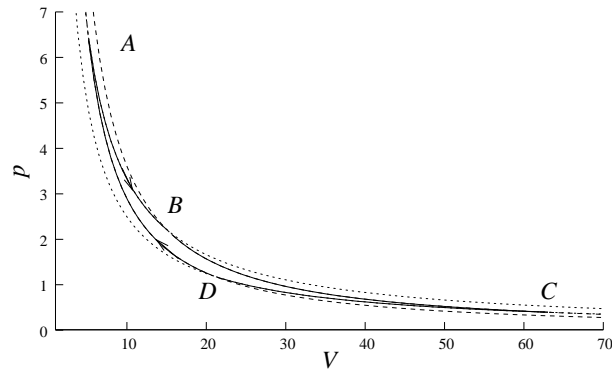


Figura 3.2: Ciclo di Carnot per una grammomolecola di gas perfetto biatomico. Le linee punteggiate rappresentano rispettivamente l'isoterma a  $T_1 = 400$  K (superiore) e a  $T_2 = 300$  K (inferiore). Le linee tratteggiate rappresentano le adiabatiche che passano rispettivamente per il punto  $A = (T = 400$  K,  $V = 5$   $\ell$ ) (a sinistra) e  $B = (T = 400$  K,  $V = 15$   $\ell$ ) (a destra). Le linee continue rappresentano le quattro trasformazioni del ciclo di Carnot. Le pressioni sono misurate in bar ( $1$  bar =  $10^5$  Pa) e i volumi sono misurati in litri ( $1$   $\ell = 10^{-3}$   $m^3$ )

macchina è definito da

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \quad (3.3)$$

Per definizione, il rendimento  $\eta$  non può mai essere maggiore di uno (questo corrisponderebbe ad avere un moto perpetuo di prima specie!). Il problema è stabilire se sia possibile avere rendimenti arbitrariamente vicini a 1.

### 3.8 Il teorema di Carnot

Ammettiamo momentaneamente sia possibile costruire una macchina M il cui rendimento sia maggiore di quello di una macchina di Carnot C che operi fra le stesse temperature, e mostriamo come allora si possa costruire un dispositivo che permette convertire integralmente dell'energia termica in lavoro, lavorando con un serbatoio di calore a una sola temperatura, e lasciando il resto invariato. Poiché questo contraddice il secondo principio nell'enunciato di Kelvin, avremo dimostrato il seguente risultato:



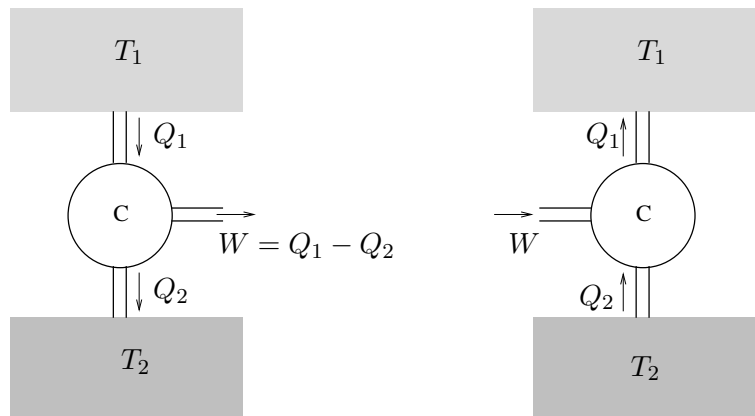


Figura 3.3: Reversibilità del ciclo di Carnot. La macchina di Carnot può essere utilizzata per convertire in lavoro  $W$  una certa quantità  $Q = Q_1 - Q_2$  d'energia termica prelevata alla temperatura  $T_1$ , oppure per innalzare a temperatura  $T_1$  una certa quantità  $Q_2$  di energia termica prelevata a temperatura  $T_2$ , spendendo una quantità di lavoro pari a  $W$ .

**Teorema di Carnot.** *Una macchina termica che opera fra due temperature non può avere rendimento maggiore di una macchina di Carnot che opera fra le stesse temperature.*

Supponiamo infatti di collegare la macchina  $M$  a una macchina di Carnot che percorre il ciclo in senso inverso. Lasciamo prelevare a  $M$  una certa quantità di calore  $Q'_1$  e cedere al serbatoio di calore a temperatura  $T_2$  una certa quantità di calore  $Q_2$ , in modo che il lavoro prodotto sia pari a  $W'$ . Forniamo questo lavoro a una macchina di Carnot che percorra il ciclo in senso inverso, operando fra le stesse temperature. Essa potrà prelevare dal serbatoio di calore a temperatura  $T_2$  la stessa quantità di calore  $Q_2$  ceduta da  $M$  e, assorbendo una certa quantità di lavoro  $W$  cederà una quantità di calore  $Q_1 = Q_2 + W$  a temperatura  $T_1$ . Ora, se la macchina  $M$  ha un rendimento maggiore di  $C$ , si avrà  $Q'_1 > Q_1$  e  $W' < W$ . Quindi il risultato netto di questo dispositivo è che una certa quantità di calore,  $Q'_1 - Q_1 = W' - W$  è stata prelevata dal serbatoio di calore a temperatura  $T_1$  e convertita integralmente in calore da una macchina che opera ciclicamente, che cioè non ha altri effetti,

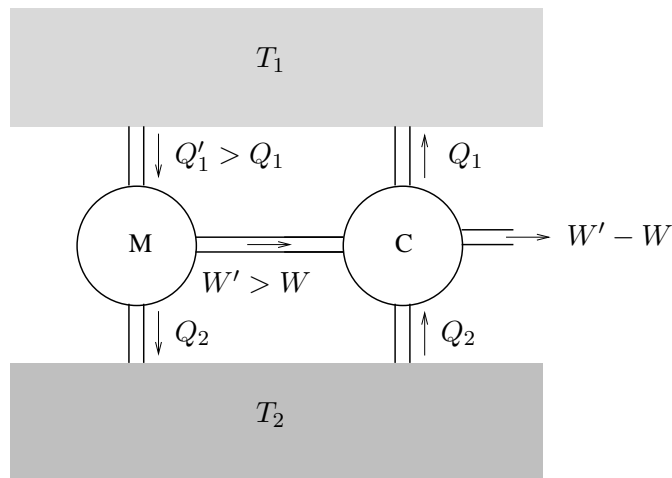


Figura 3.4: Macchina termica generica M collegata a una macchina di Carnot C che percorre il ciclo in senso inverso. Si suppone che la macchina M prelevi a temperatura  $T_1$  una quantità di calore  $Q'_1$ , produca una certa quantità di lavoro  $W'$  e ceda a temperatura  $T_2$  una quantità di calore  $Q_2$ . La macchina di Carnot C, operando il ciclo in senso inverso, preleva la quantità di calore  $Q_2$  a temperatura  $T_2$ , assorbe la quantità di lavoro  $W$ , e cede al serbatoio di calore a temperatura  $T_1$  la quantità di calore  $Q_1$ . Poiché per ipotesi il rendimento di M è maggiore di quello di C, a parità di  $Q_2$  si ha  $W' > W$  e quindi  $Q'_1 > Q_1$ . Il risultato netto è la trasformazione integrale in lavoro della quantità di calore  $Q'_1 - Q_1$  prelevata a temperatura  $T_1$ , in contraddizione con l'enunciato di Kelvin del secondo principio.

in contraddizione con l'enunciato di Kelvin del secondo principio.

È una conseguenza immediata di questo ragionamento che tutte le macchine reversibili che operano fra le stesse temperature hanno lo stesso rendimento.

### 3.9 Temperatura termodinamica

È un corollario del teorema di Carnot la seguente proposizione:

*Il rendimento  $\eta$  di una macchina reversibile che opera fra due tem-*

perature ha per espressione

$$\eta(T_1, T_2) = 1 - \frac{f(T_2)}{f(T_1)}, \quad (3.4)$$

dove  $f(T)$  è una funzione universale della temperatura.

Supponiamo di avere una macchina di Carnot C che opera fra  $T_1$  e  $T_2$ , e una macchina Q che opera fra  $T_2$  e  $T_3$  ( $T_3 < T_2$ ). Supponiamo di prelevare la quantità di calore  $Q_1$  da  $T_1$ , estrarne tramite C il lavoro  $W$ , e di cedere a  $T_2$  il calore  $Q_2$ . Adesso cediamo a Q il calore  $Q_2$ , estraiamo il lavoro  $W'$  e cediamo a  $T_3$  il calore  $Q_3$ . Il risultato netto è quello di una macchina reversibile che opera fra  $T_1$  e  $T_3$ , e che, estratto il calore  $Q_1$ , produce il lavoro  $W + W' = Q_1 - Q_3$ . Si ha quindi, per la definizione di rendimento fra  $T_1$  e  $T_3$ ,

$$Q_3 = Q_1 - (W + W') = Q_1 (1 - \eta(T_1, T_3)). \quad (3.5)$$

D'altra parte, si ha

$$Q_2 = Q_1 - W = Q_1 (1 - \eta(T_1, T_2)); \quad Q_3 = Q_2 - W' = Q_2 (1 - \eta(T_2, T_3)). \quad (3.6)$$

Quindi

$$1 - \eta(T_1, T_3) = (1 - \eta(T_1, T_2)) (1 - \eta(T_2, T_3)). \quad (3.7)$$

Notiamo che il primo membro non dipende da  $T_2$ , mentre il secondo ne dipende. Questo è possibile solo se

$$1 - \eta(T_1, T_2) = \frac{f(T_2)}{f(T_1)}, \quad (3.8)$$

dove  $f(T)$  è una certa funzione. Questa relazione è equivalente alla (3.4).

In linea di principio, questa relazione permette di definire una **scala assoluta delle temperature**, indipendente dalla sostanza termometrica usata. Basta semplicemente prendere la  $f(T)$  come misura della temperatura! Questa scala diventa univocamente fissata se si assegna un valore della temperatura a uno stato termodinamico ben preciso. Questo è stato fatto, assegnando il valore di 273.16 K al **punto triplo** dell'acqua, cioè il punto di pressione e temperatura ben determinati in cui coesistono acqua liquida, ghiaccio e vapore. Tuttavia la scala così ottenuta coincide con la scala del termometro a gas perfetto, come si ottiene valutando esplicitamente il rendimento di una macchina di Carnot.

### 3.10 Rendimento di una macchina di Carnot

Consideriamo una macchina di Carnot contenente una mole di gas biatomico, che opera fra le temperature  $T_1$  e  $T_2$ , misurate in kelvin ( $T_1 > T_2$ ). Indichiamo con  $Q_1$  il calore ceduto alla macchina dal serbatoio di calore a temperatura  $T_1$  e con  $Q_2$  quello ceduto dalla macchina al serbatoio di calore a temperatura  $T_2$ . Allora il calore totale ricevuto dalla macchina è pari a

$$Q = Q_1 - Q_2. \quad (3.9)$$

Poiché la trasformazione è ciclica, il lavoro totale  $Q$  ricevuto dalla macchina è uguale al lavoro totale  $W$  da essa eseguito:

$$Q = W. \quad (3.10)$$

Per ottenere il rendimento della macchina è quindi sufficiente valutare  $Q_1$  e  $Q_2$ . Poiché il calore viene ceduto alla (o dalla) macchina durante delle trasformazioni isoterme, e, come sappiamo, l'energia interna di un gas perfetto rimane costante durante una trasformazione isoterma, tanto  $Q_1$  che  $Q_2$  saranno uguali al lavoro compiuto durante le rispettive trasformazioni:

$$Q_1 = \int_{V_A}^{V_B} p(V) dV; \quad Q_2 = \int_{V_D}^{V_C} p(V) dV. \quad (3.11)$$

In un'espansione isoterma alla temperatura  $T$  abbiamo, per una grammolecola di gas,

$$Q = \int_{V_0}^V p(V') dV' = \int_{V_0}^V RT \frac{dV'}{V'} = RT \log \frac{V}{V_0}. \quad (3.12)$$

D'altra parte, per la legge delle adiabatiche reversibili, si ha

$$T_1 V_A^{\gamma-1} = T_2 V_D^{\gamma-1}; \quad T_1 V_B^{\gamma-1} = T_2 V_C^{\gamma-1}. \quad (3.13)$$

Quindi

$$\log \frac{V_C}{V_D} = \log \frac{V_B (T_2/T_1)^{1/(\gamma-1)}}{V_A (T_2/T_1)^{1/(\gamma-1)}} = \log \frac{V_B}{V_A}. \quad (3.14)$$

Otteniamo così

$$Q_2 = RT_2 \log \frac{V_C}{V_D} = RT_2 \log \frac{V_B}{V_A} = \frac{T_2}{T_1} Q_1. \quad (3.15)$$

Il lavoro  $W$  è dato allora da

$$W = Q_1 - Q_2 = Q_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right), \quad (3.16)$$

e il rendimento  $\eta = W/Q_1$  è dato da

$$\boxed{\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}}. \quad (3.17)$$

È utile notare la seguente conseguenza del risultato appena ottenuto. In un ciclo di Carnot, il rapporto fra il calore  $Q_1$  ricevuto dal sistema a temperatura  $T_1$  e il calore  $Q_2$  ceduto a temperatura  $T_2$  è pari a  $T_1/T_2$ . Assegnando il segno + al calore ricevuto, e il segno - al calore ceduto, si ha

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (3.18)$$

Questo risultato sarà generalizzato nel prossimo capitolo, sotto il nome di **teorema di Clausius**.

### 3.11 Macchina frigorifera

È possibile utilizzare una macchina termica per raffreddare un corpo a bassa temperatura, trasportando energia termica a temperatura più elevata. In questo caso, si parla di **macchina frigorifera**. Evidentemente il secondo principio (nella forma di Clausius) predice che ciò può avvenire solo fornendo alla macchina del lavoro meccanico. L'efficienza di una macchina frigorifera è misurata dal rapporto fra il calore  $Q$  sottratto al corpo da raffreddare e il lavoro meccanico  $W$  fornito alla macchina. Questa efficienza è limitata dal teorema di Carnot. Una macchina di efficienza  $\omega$  sottrae una quantità  $Q$  di calore dal corpo a temperatura  $T_2$  e riceve una quantità di lavoro  $W = Q/\omega$ . Essa cede una quantità  $Q' = Q + W$  di calore alla temperatura  $T_1$ . Supponiamo adesso di far operare una macchina di Carnot fra la temperatura  $T_1$  e la temperatura  $T_2$ , che produca il lavoro  $W$ : essa preleverà a temperatura  $T_1$  una quantità di calore  $Q_1 = W/\eta$ , dove  $\eta = 1 - T_2/T_1$  è il suo rendimento, e cederà una quantità di calore  $Q_2 = W(\eta^{-1} - 1)$  a temperatura  $T_2$ . Ora  $Q_2$  non può essere inferiore a  $Q$ , altrimenti si avrebbe il passaggio "spontaneo" della

quantità di calore  $Q = Q_2$  dalla temperatura  $T_2$  alla temperatura superiore  $T_1$ . Quindi

$$Q = \omega W \leq Q_2 = W, \quad (3.19)$$

per cui

$$\omega \leq \frac{1}{\eta} - 1. \quad (3.20)$$

Poiché, come sappiamo,  $\eta = 1 - T_2/T_1$ , otteniamo che

$$\omega \leq \frac{T_2}{T_1 - T_2}. \quad (3.21)$$

Una macchina frigorifera può anche essere considerata come **pompa di calore**: in questo caso l'interesse sta più nel riscaldare il corpo a temperatura  $T_1$  che nel raffreddare il corpo a temperatura  $T_2$ . L'efficienza  $\tilde{\omega}$  di una pompa di calore è definita naturalmente come  $\tilde{\omega} = Q'/W$ . In questo caso, è facile vedere che

$$\tilde{\omega} \leq \frac{T_1}{T_1 - T_2}. \quad (3.22)$$

# Capitolo 4

## L'entropia

### 4.1 Il teorema di Clausius

Abbiamo visto nel paragrafo 3.10 che, assegnando il segno positivo al calore ricevuto da una macchina di Carnot, e il segno negativo a quello da essa ceduto, in un ciclo di Carnot la somma del rapporto fra calore scambiato e temperatura del serbatoio di calore è uguale a zero. Il **teorema di Clausius** generalizza questo risultato a *qualunque ciclo reversibile*. Dimostriamo infatti il seguente risultato:

**Teorema di Clausius.** *Se un sistema termodinamico percorre una trasformazione ciclica reversibile, assorbendo o cedendo la quantità di calore  $Q_i$  (positiva se assorbita, negativa se ceduta) da un serbatoio di calore alla temperatura assoluta  $T_i$ , la somma di  $Q_i/T_i$  lungo tutto il ciclo si annulla:*

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0.$$

Per ottenere questo risultato, supponiamo che il calore  $Q_i$  venga somministrato facendo agire una opportuna macchina di Carnot fra il serbatoio di calore a temperatura  $T_i$  e un serbatoio di calore posto alla temperatura arbitraria  $T_0$ . La macchina di Carnot opererà normalmente se  $T_i > T_0$ , e inversamente se  $T_i < T_0$ . Allora il calore scambiato dalla macchina di Carnot con la sorgente a temperatura  $T_0$ , necessario per fornire al sistema termodinamico la quantità di calore  $Q_i$  alla temperatura  $T_i$ , sarà dato (con il suo

segno) da

$$Q'_i = T_0 \frac{Q_i}{T_i}.$$

Alla fine del ciclo, il calore totale ceduto alle macchine di Carnot dal serbatoio di calore a temperatura  $T_0$  è dato da

$$Q' = \sum_i Q'_i = T_0 \sum_i \frac{Q_i}{T_i}.$$

Poiché la trasformazione è ciclica, questo è uguale al lavoro totale  $W$  compiuto dall'apparato. Ora, si deve avere  $W \leq 0$ , perché altrimenti si violerebbe il secondo principio (enunciato di Kelvin), trasformando in lavoro del calore prelevato da una sorgente a temperatura  $T_0$ . Otteniamo così

$$\boxed{\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0.} \quad (4.1)$$

Se la trasformazione che subisce il sistema è reversibile, facendo percorrere al sistema il ciclo in senso inverso otteniamo una trasformazione in cui i segni delle  $Q_i$  sono invertiti. Applicando a questa trasformazione il ragionamento appena esposto otteniamo

$$-\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0.$$

Quindi, *per trasformazioni reversibili*, si ha

$$\boxed{\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0.} \quad (4.2)$$

Notiamo che, se la trasformazione subita dal sistema è un ciclo non reversibile, in cui esso scambia il calore  $Q_i$  con il serbatoio di calore a temperatura  $T_i$ , il ragionamento così ottenuto permette di derivare solo la disuguaglianza (4.1). Essa quindi *vale in generale per tutte le trasformazioni cicliche* (reversibili o irreversibili), mentre l'uguaglianza (4.2) vale per le sole trasformazioni reversibili.

Notiamo inoltre che, se consideriamo una trasformazione arbitraria, possiamo sempre scomporla in una successione di trasformazioni isoterme e adiabatiche infinitesime. In questo caso, la somma  $\sum_i Q_i/T_i$  tende a un integrale:

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \rightarrow \int \frac{dQ}{T}, \quad (4.3)$$



dove  $\delta Q$  è il calore infinitesimo scambiato con la sorgente a temperatura  $T$ . Questa espressione torna utile per valutare la somma in questione lungo trasformazioni arbitrarie.

## 4.2 L'entropia

Un corollario del teorema di Clausius permette di definire una nuova *funzione di stato*: l'**entropia**. Si ha infatti il seguente risultato:

*Se un sistema termodinamico effettua una trasformazione reversibile  $A \rightarrow B$ , la somma  $\Sigma = \sum_i Q_i/T_i$  è indipendente dal particolare cammino percorso, ma dipende solo dagli estremi  $A$  e  $B$ .*

Consideriamo infatti un sistema che compie una trasformazione  $A \rightarrow B$  lungo il cammino  $\mathcal{C}$ . Supponiamo adesso di riportare il sistema da  $B$  ad  $A$  lungo il cammino reversibile  $\mathcal{C}'$ . Valutiamo la somma  $\Sigma = \sum_i Q_i/T_i$  lungo il cammino chiuso totale  $\mathcal{C}_0 = \mathcal{C} \circ \mathcal{C}'$ , costituito dalla trasformazione  $\mathcal{C}$  seguita da  $\mathcal{C}'$ . Poiché il cammino  $\mathcal{C}$  è chiuso, si ha  $\Sigma = 0$ . D'altra parte, si ha  $\Sigma = \Sigma_{\mathcal{C}} + \Sigma_{\mathcal{C}'}$ , dove  $\Sigma_{\mathcal{C}}$  è la somma  $\sum_i Q_i/T_i$  valutata lungo il cammino  $\mathcal{C}$ . Quindi  $\Sigma_{\mathcal{C}} = -\Sigma_{\mathcal{C}'}$ . Questo è vero, a cammino  $\mathcal{C}'$  fissato, per qualunque cammino  $\mathcal{C}$ . Quindi  $\Sigma_{\mathcal{C}}$  dipende solo dagli estremi  $A$  e  $B$ .

Supponiamo adesso di fissare uno stato arbitrario  $O$ , e di considerare la somma  $\Sigma$  lungo un cammino *reversibile* arbitrario che porta da  $O$  a uno stato variabile  $A$ . Per quanto abbiamo appena ottenuto, questa quantità dipende, a  $O$  fissato, solo da  $A$ : si tratta quindi di una **funzione di stato**. Essa è chiamata **entropia**, e si indica normalmente con  $S$ . Abbiamo così la definizione seguente:

$$S(A) = \sum_i \frac{Q_i^{\text{rev}}}{T_i}. \quad (4.4)$$

In questa espressione, la somma  $\sum_i Q_i/T_i$  è estesa a qualunque cammino *reversibile* che collega uno stato d'equilibrio fissato  $O$  allo stato  $A$ . Per sottolineare questa condizione, ho aggiunto l'indice "rev".

L'entropia permette di esprimere facilmente il valore della somma  $\Sigma$  lungo una trasformazione reversibile arbitraria. Si ha infatti il seguente risultato:

*La somma  $\Sigma = \sum_i Q_i/T_i$ , valutata lungo la trasformazione reversibile*

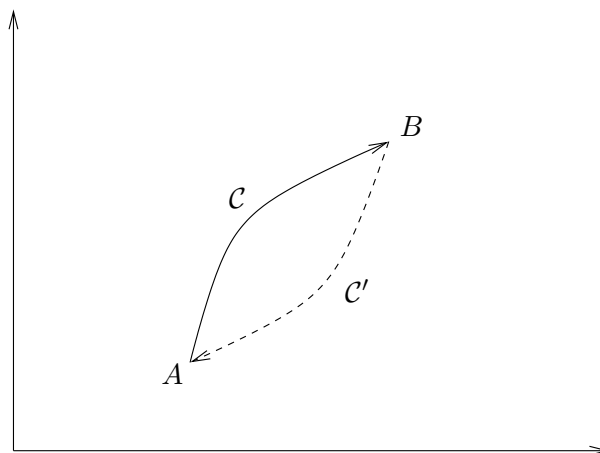


Figura 4.1: La somma  $\Sigma = \sum_i Q_i/T_i$  lungo il cammino  $\mathcal{C} \circ \mathcal{C}'$  è nulla. Quindi la somma  $\Sigma_{\mathcal{C}}$  è indipendente dai dettagli del cammino  $\mathcal{C}$ , e dipende solo dagli estremi  $A$  e  $B$ .

$A \longrightarrow B$ , è uguale alla variazione dell'entropia fra  $A$  e  $B$ :

$$\Sigma = \sum_i \frac{Q_i^{\text{rev}}}{T_i} = S(B) - S(A).$$

Data la trasformazione  $A \longrightarrow B$  compiuta lungo il cammino  $\mathcal{C}$ , e fissato il punto  $O$  da cui valutare l'entropia, consideriamo la trasformazione ciclica ottenuta compiendo successivamente le seguenti trasformazioni reversibili:

1.  $\mathcal{C}_1$ : una trasformazione reversibile arbitraria da  $O$  ad  $A$ ;
2.  $\mathcal{C}$ : la trasformazione che stiamo considerando;
3.  $\mathcal{C}_2$ : una trasformazione reversibile arbitraria da  $B$  a  $O$ .

Poiché la trasformazione  $\mathcal{C}_0 = \mathcal{C}_1 \circ \mathcal{C} \circ \mathcal{C}_2$  è una trasformazione ciclica reversibile, si ha

$$\Sigma_{\mathcal{C}_0} = \Sigma_{\mathcal{C}_1} + \Sigma_{\mathcal{C}} + \Sigma_{\mathcal{C}_2} = 0. \quad (4.5)$$

D'altra parte, per la definizione dell'entropia, si ha

$$\Sigma_{\mathcal{C}_1} = S(A); \quad \Sigma_{\mathcal{C}_2} = -S(B). \quad (4.6)$$

Quindi

$$\Sigma_c = S(B) - S(A). \quad (4.7)$$

Abbiamo definito l'entropia facendo riferimento a uno stato  $O$ , la cui entropia è fissata arbitrariamente a 0. Se scegliamo invece lo stato  $O'$ , il valore  $S'(A)$  dell'entropia rispetto a questo nuovo stato sarà dato da

$$S'(A) = S(A) - S(O'), \quad (4.8)$$

dove  $S(O')$  è l'entropia di  $O'$  rispetto a  $O$ . Poiché lo stato  $O'$  è arbitrario, *l'entropia è definita a meno di una costante additiva*. Il **terzo principio della termodinamica** permette di fissare l'entropia dalla condizione che essa si annulli allo zero assoluto. Tuttavia, in questo corso, non discuteremo questo principio.

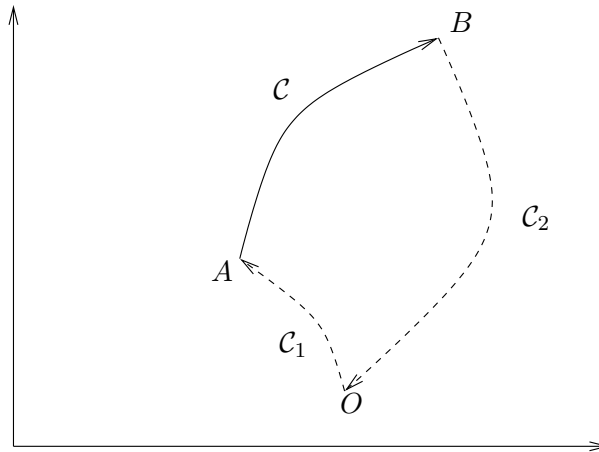


Figura 4.2: La somma  $\Sigma = \sum_i Q_i/T_i$  lungo il cammino  $C \circ C'$  è pari alla somma dei valori che essa assume lungo i cammini  $C_1$  e  $C_2$ , e quindi a  $S(B) - S(A)$ .

### 4.3 Disuguaglianza dell'entropia

Consideriamo adesso una qualunque trasformazione (non necessariamente reversibile)  $\Sigma = \sum_i Q_i/T_i$ . È possibile dimostrare la seguente proposizione:

La somma  $\Sigma = \sum_i Q_i/T_i$ , valutata lungo una qualunque trasformazione  $A \rightarrow B$ , non è mai superiore alla variazione d'entropia fra  $A$  e  $B$ :

$$\Sigma = \sum_i Q_i/T_i \leq S(B) - S(A).$$

Consideriamo infatti la stessa situazione rappresentata in figura 4.2, ma in cui la trasformazione  $A \rightarrow B$  non è in generale reversibile. Allora la somma  $\Sigma_{C_0}$  sul ciclo totale non è necessariamente nulla, ma può essere negativa:

$$\Sigma_{C_0} = \Sigma_{C_1} + \Sigma_C + \Sigma_{C_2} \leq 0. \quad (4.9)$$

Poiché i rami  $C_1$  e  $C_2$  sono reversibili, si ha sempre  $\Sigma_{C_1} = S(A)$  e  $\Sigma_{C_2} = -S(B)$ . Quindi, in generale,

$$\Sigma_C = \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq S(B) - S(A). \quad (4.10)$$

È evidente che, in generale, la somma  $\Sigma_C$  dipenderà dalla particolare trasformazione compiuta.

Un corollario di questo risultato ha grande importanza:

*In un sistema isolato, l'entropia non può mai diminuire.*

In effetti, in un sistema isolato, si ha  $Q_i = 0$ . Quindi, data una qualunque trasformazione  $A \rightarrow B$  in un sistema isolato, si ha  $S(B) - S(A) \geq 0$ . L'uguaglianza vale solo se la trasformazione è reversibile.

Da questo risultato segue che si può considerare l'entropia come un **potenziale termodinamico**, che permette di caratterizzare lo stato d'equilibrio termodinamico di un sistema isolato fra tutti gli stati ad esso accessibili:

*In un sistema termodinamico isolato, lo stato d'equilibrio corrisponde al valore massimo dell'entropia, fra tutti gli stati accessibili al sistema.*

Gli stati accessibili al sistema, cioè compatibili con i vincoli cui esso è sottoposto, sono anche chiamati **stati virtuali**. Questo risultato viene meglio chiarito con degli esempi.

Consideriamo un sistema isolato, costituito da due sottosistemi termodinamici in contatto. L'energia interna totale del sistema, pari alla somma dell'energia interna di ciascuno dei sottosistemi, è fissata. Però nulla impedisce ai sistemi di scambiarsi energia sotto forma di calore. In questo caso, gli stati virtuali sono gli stati in cui la somma dell'energia interna dei due sottosistemi è costante.

## 4.4 L'entropia di un gas perfetto

Consideriamo una mole di gas perfetto, il cui calore specifico a volume costante è dato da  $C_V$  ed è indipendente dalla temperatura. Vogliamo valutare la sua entropia in funzione delle coordinate termodinamiche  $p$  e  $V$ . Scegliamo uno stato di riferimento  $O$  caratterizzato dalle coordinate  $(V_0, p_0)$ , e indichiamo con  $A$  lo stato in cui siamo interessati, di coordinate  $A = (V, p)$ . Valutiamo adesso la somma  $\Sigma = \sum_i Q_i/T_i$  lungo un cammino  $\mathcal{C}$  costituito da due tratti:

1. Una trasformazione isocora reversibile  $\mathcal{C}_1 : O \longrightarrow B$ , a volume  $V_0$ , che porta dallo stato  $O$  allo stato  $B = (V_0, p_B)$ , dove  $p_B V_0 = pV$ , e quindi la cui temperatura è uguale a quella di  $A$ ;
2. Una trasformazione isoterma reversibile  $\mathcal{C}_2 : B \longrightarrow A$  alla temperatura  $T_A$ .

La trasformazione isocora reversibile può essere effettuata mettendo successivamente in contatto il recipiente contenente il gas con sorgenti di calore a temperatura via via più grande (se  $T_A > T_0$ ) o più piccola (se  $T_A < T_0$ ). Per fissare le idee, supponiamo che  $T_A > T_0$ . Supponiamo che il sistema si trovi a temperatura  $T$ , e mettiamolo in contatto con una sorgente a temperatura  $T + dT$ . Per passare da  $T$  a  $T + dT$ , il sistema deve ricevere una quantità di calore pari a  $C_V dt$ . Il contributo a  $\Sigma$  è dato allora da

$$d\Sigma = \frac{C_V dT}{T + dT} \simeq \frac{C_V dT}{T}, \quad (4.11)$$

dove l'ultima relazione vale a meno di termini di ordine  $dT^2$ , che quindi diventano trascurabili nel limite di trasformazioni infinitesime.

Integrando questa relazione lungo la trasformazione  $\mathcal{C}_1$  otteniamo

$$\Sigma_{\mathcal{C}_1} = \int_{T_0}^{T_A} \frac{C_V dT}{T} = C_V \log \frac{T_A}{T_0}. \quad (4.12)$$

Consideriamo adesso la trasformazione isoterma reversibile  $B \rightarrow A$ . In questo caso, poiché il sistema è un gas perfetto, la cui energia interna non varia in una trasformazione isoterma, si ha per ogni trasformazione infinitesima che comporta la variazione  $dV$  del volume,

$$\delta Q = \delta W = p(V) dV, \quad (4.13)$$

dove  $p(V)$  è determinato dall'equazione di stato  $pV = RT_A$ . Otteniamo così

$$d\Sigma = p(V) dV = \frac{RT_A}{T_A} \frac{dV}{V}, \quad (4.14)$$

per cui

$$\Sigma_{c_2} = \int_{V_0}^{V_A} R \frac{dV}{V} = R \log \frac{V_A}{V_0}. \quad (4.15)$$

Mettendo assieme i risultati (4.12) e (4.15), otteniamo

$$S(A) = C_V \log \frac{T_A}{T_0} + R \log \frac{V_A}{V_0}. \quad (4.16)$$

Poiché  $T_A = p_A V_A / R$ , questo risultato può anche essere scritto nella forma seguente:

$$S(A) = C_V \log \frac{p_A V_A}{p_0 V_0} + R \log \frac{V_A}{V_0}. \quad (4.17)$$

In particolare, per un gas monoatomico si ha  $C_V = \frac{3}{2}R$ . Otteniamo così

$$S(A) = R \log \left[ \left( \frac{T_A}{T_0} \right)^{3/2} \left( \frac{V_A}{V_0} \right) \right] \quad (4.18)$$

$$= R \log \left[ \left( \frac{p_A}{p_0} \right)^{3/2} \left( \frac{V_A}{V_0} \right)^{5/2} \right]. \quad (4.19)$$

Per un gas biatomico come l'aria, in cui  $C_V = \frac{7}{2}R$ , otteniamo

$$S(A) = R \log \left[ \left( \frac{T_A}{T_0} \right)^{7/2} \left( \frac{V_A}{V_0} \right) \right] \quad (4.20)$$

$$= R \log \left[ \left( \frac{p_A}{p_0} \right)^{7/2} \left( \frac{V_A}{V_0} \right)^{9/2} \right]. \quad (4.21)$$

Poiché, come abbiamo detto, l'entropia è in realtà definita solo a meno di una costante additiva, possiamo esprimere questi risultati nella maniera più semplice

$$S(V, T) = R \log (T^\kappa V) + S_0, \quad (4.22)$$

dove  $\kappa = C_V/R$ . Come abbiamo anticipato, è possibile fissare la costante additiva  $S_0$  tramite il terzo principio della termodinamica. Il valore della costante che si ottiene così venne stimato da Sackur e Tetrode nel primo decennio del Novecento. Per una mole di gas monoatomico, si ha

$$S(V, T) = R \log \left[ \frac{V}{N_A} \left( \frac{2\pi mRT}{N_A h^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2}R, \quad (4.23)$$

dove  $N_A$  è il numero di Avogadro e  $h = 6.63 \cdot 10^{-34}$  Js è la **costante di Planck**.

## 4.5 Entropia dei solidi e dei liquidi

In pratica, valutare la variazione d'entropia di un corpo solido o liquido che subisce una trasformazione in un intervallo ristretto di temperatura, è più facile che per il gas perfetto. In effetti, il calore specifico a volume costante di questi corpi dipende poco dalla temperatura, e inoltre le variazioni di volume a pressione costante sono piccole. Se operiamo a *pressione* costante, dalla relazione

$$dQ = dE + dW, \quad (4.24)$$

otteniamo

$$C_p = C_V + pV\alpha, \quad (4.25)$$

dove  $\alpha$  è il **coefficiente di dilatazione**, definito da

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (4.26)$$

In un solido o in un liquido,  $\alpha$  è molto spesso assai piccolo, e non dipende fortemente dalla temperatura, per cui  $C_p \simeq C_V$ . Inoltre, liquidi e solidi sono solitamente **incompressibili**, cioè il loro volume non dipende molto dalla pressione. In queste condizioni, l'entropia dipende sostanzialmente solo dalla temperatura. Si ha quindi

$$S(T) = \int_{T_0}^T \frac{C_V dT'}{T'}. \quad (4.27)$$

Questa espressione vale se, durante la trasformazione, non si incontrano cambiamenti di stato. Se  $C_V$  è costante, possiamo valutare l'integrale come nel caso del gas perfetto, ottenendo

$$S(T) = C_V \log T + S_0. \quad (4.28)$$

## 4.6 Variazione d'entropia in processi irreversibili

Consideriamo un tipico processo irreversibile: un sistema isolato è composto da due sottosistemi, uno di capacità termica  $C_1$  e posto inizialmente a temperatura  $T_1$ , l'altro di capacità termica  $C_2$  posto inizialmente a temperatura  $T_2$ , entrambi di coefficiente d'espansione trascurabile. Vogliamo valutare la variazione d'entropia che si ha quando il sistema si porta da questo stato iniziale allo stato d'equilibrio termodinamico.

Osserviamo che, dato che il sistema è isolato, l'energia interna totale si conserva. D'altra parte, per il primo principio, si ha per ciascuno dei sistemi

$$\delta Q = dE + \delta W. \quad (4.29)$$

Nelle nostre ipotesi,  $\delta W = 0$ . Quindi, se il sistema  $i$  ( $i = 1, 2$ ) subisce una variazione di temperatura  $dT$  esso avrà ricevuto (o ceduto!) una quantità di calore  $dQ = C_i dT$ , che sarà anche uguale alla sua variazione di energia interna  $dE$ . Indichiamo con  $T$  la temperatura finale del sistema. La variazione dell'energia interna del sistema 1 è data da

$$\Delta E_1 = C_1 (T - T_1). \quad (4.30)$$

La variazione corrispondente per il sistema 2 è data da

$$\Delta E_2 = C_2 (T - T_2). \quad (4.31)$$

Dato che  $E = E_1 + E_2 = \text{const.}$ , si deve avere  $\Delta E_1 + \Delta E_2 = 0$ . Quindi  $T$  soddisfa

$$T = \frac{C_1 T_1 + C_2 T_2}{C_1 + C_2}. \quad (4.32)$$

La variazione d'entropia totale del sistema è data da

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C_1 \log \frac{T}{T_1} + C_2 \log \frac{T}{T_2}. \quad (4.33)$$



Otteniamo così

$$\begin{aligned}
-\Delta S &= C_1 \log \frac{T_1}{T} + C_2 \log \frac{T_2}{T} \\
&\leq C_1 \left( \frac{T_1}{T} - 1 \right) + C_2 \left( \frac{T_2}{T} - 1 \right) = \frac{C_1(T_1 - T) + C_2(T_2 - T)}{T} \\
&= \frac{C_1 T_1 + C_2 T_2 - (C_1 + C_2)T}{T} = 0.
\end{aligned} \tag{4.34}$$

Otteniamo così  $\Delta S \geq 0$ . Notiamo che la temperatura finale può anche essere ottenuta dalla condizione di massimo dell'entropia, tenendo conto della condizione che l'energia totale si conservi. Esprimiamo infatti l'energia interna in funzione della temperatura: poiché  $dE = C_i dT$ , si ha

$$E_i = C_i T + \text{const.} \tag{4.35}$$

Quindi, se il sistema  $i$  è alla temperatura  $\theta_i$  ( $i = 1, 2$ ), si ha

$$\Delta E = C_1 (\theta_1 - T_1) + C_2 (\theta_2 - T_2) = 0. \tag{4.36}$$

Da questa equazione, possiamo esprimere, per esempio,  $\theta_2$  in funzione di  $\theta_1$ :

$$\theta_2 = T_2 + \frac{C_1}{C_2} (T_1 - \theta_1). \tag{4.37}$$

Valutiamo adesso l'entropia totale in funzione di  $\theta_1$ :

$$\begin{aligned}
S(\theta_1) &= C_1 \log \frac{\theta_1}{T_1} + C_2 \log \frac{\theta_2}{T_2} + \text{const.} \\
&= C_1 \log \frac{\theta_1}{T_1} + C_2 \log \left[ 1 + \frac{C_1}{C_2} \frac{T_1 - \theta_1}{T_2} \right] + \text{const.}
\end{aligned} \tag{4.38}$$

Cerchiamo adesso il massimo di  $S(\theta_1)$ . Derivando, otteniamo

$$\begin{aligned}
\frac{dS}{d\theta_1} &= \frac{C_1}{\theta_1} - C_2 \frac{C_1}{C_2 T_2} \left[ 1 + \frac{C_1}{C_2} \frac{T_1 - \theta_1}{T_2} \right]^{-1} \\
&= C_1 \left[ \frac{1}{\theta_1} - \frac{C_2}{C_2 T_2 + C_1 T_1 - C_1 \theta_1} \right] \\
&= \frac{C_1}{\theta_1} \frac{C_1 T_1 + C_2 T_2 - (C_1 + C_2) \theta_1}{C_1 T_1 + C_2 T_2 - C_1 \theta_1}.
\end{aligned} \tag{4.39}$$

Questa derivata si annulla quando

$$\theta_1 = \frac{C_1 T_1 + C_2 T_2}{C_1 + C_2}. \quad (4.40)$$

Per questo valore di  $\theta_1$  si ha anche

$$\theta_2 = T_2 + \frac{C_1}{C_2} (T_1 - \theta_1) = \theta_1. \quad (4.41)$$

Quindi la condizione di uguaglianza della temperatura all'equilibrio è una conseguenza della condizione di massimo dell'entropia per un sistema isolato. Questo risultato è generale.

# Capitolo 5

## Cenni di teoria cinetica dei gas

### 5.1 Il modello del gas perfetto

Abbiamo visto come il gas perfetto costituisca in un certo senso il sistema termodinamico più semplice. È quindi naturale che esso sia anche il sistema da cui prende le mosse il tentativo di spiegare il comportamento della materia sulla base della sua costituzione atomica. Sebbene già Newton avesse suggerito un modello della costituzione di un gas come costituito da particelle con un'interazione repulsiva, il primo fisico che fu in grado di spiegare la legge di Boyle sulla base di un modello atomico fu Daniel Bernoulli nel 1738.

In questi appunti, discuteremo in maniera elementare un modello semplice del gas perfetto, come introduzione alla **teoria cinetica** dei gas. In questo modello, si suppone che una grammomolecola di gas sia costituita da  $N_A$  particelle puntiformi di massa  $m$ , prive di interazione reciproca, contenute all'interno di un recipiente di volume  $V$  da pareti perfettamente riflettenti. Il numero  $N_A$  è il numero di Avogadro. Indichiamo con  $N$  il numero totale di particelle presenti nel sistema:

$$N = nN_A. \quad (5.1)$$

Lo stato microscopico del sistema è noto quando sono note, per ciascuna particella  $\alpha = 1, \dots, N$ , la posizione  $\mathbf{r}_\alpha$  e la velocità  $\mathbf{v}_\alpha$ . Queste quantità evolvono secondo le equazioni newtoniane del moto.

Vediamo come derivare l'equazione di stato dei gas perfetti (1.5) nell'ambito del nostro modello. Supponiamo che il gas sia contenuto in una scatola cubica, con pareti poste, p. es., in  $x = \pm L/2$ ,  $y = \pm L/2$ ,  $z = \pm L/2$ . Consideriamo una particella animata dalla velocità  $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$ , con  $v_x > 0$ ,

in prossimità della parete posta in  $x = +L/2$  (vedi figura 5.1). Dopo l'urto,

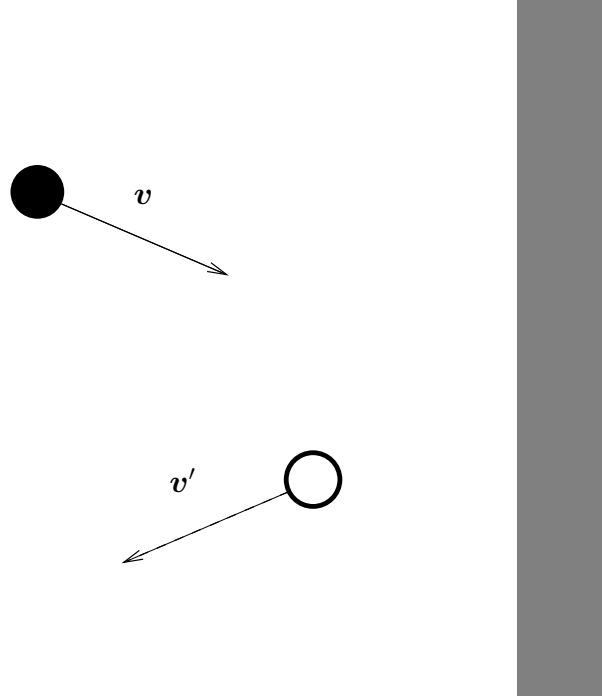


Figura 5.1: Urto di una particella con la parete. La particella nera, animata dalla velocità  $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$ , sta per urtare la parete. Dopo l'urto, essa sarà animata dalla velocità  $\mathbf{v}' = (-v_x, v_y, v_z)$ .

la particella sarà animata dalla velocità  $\mathbf{v}' = (-v_x, v_y, v_z)$ , ed avrà quindi ricevuto dalla parete un impulso pari a  $\delta\mathbf{p} = 2m(\mathbf{v}' - \mathbf{v}) = -2m(v_x, 0, 0)$ . In un intervallo di tempo di durata  $\Delta t$ , ci saranno in totale  $\Delta N(\mathbf{v})$  urti di questo tipo, dove

$$\Delta N(\mathbf{v}) = \rho(\mathbf{v}) \frac{N}{V} L^2 v_x \Delta t. \quad (5.2)$$

In questa espressione, abbiamo tenuto conto del fatto che, perché la particella dotata di velocità  $\mathbf{v}$  vada ad urtare la parete durante l'intervallo di tempo di durata  $\Delta t$ , essa si deve trovare a non più di  $v_x \Delta t$  di distanza dalla parete. Il numero medio di particelle dotate di velocità  $\mathbf{v}$  contenute in questo spazio è pari alla densità  $N/V$  di particelle, per il volume della regione che abbiamo identificato (che vale  $L^2$  – sezione della scatola – per la sua profondità  $v_x \Delta t$ )

per la probabilità  $\rho(\mathbf{v})$  che una particella qualunque sia animata dalla velocità  $\mathbf{v}$ . Quindi l'impulso ceduto dalla parete a particelle inizialmente animate da velocità  $\mathbf{v}$ , che urtano contro la parete nell'intervallo di tempo di durata  $\Delta t$ , è pari a

$$\Delta \mathbf{p}(\mathbf{v}) = \Delta N(\mathbf{v}) \delta \mathbf{p} = -2m\rho(\mathbf{v}) \frac{N}{V} L^2 (v_x^2, 0, 0) \Delta t. \quad (5.3)$$

Calcoliamo adesso l'impulso totale  $\Delta \mathbf{p}$  ceduto, a causa degli urti, dalla parete alle molecole del gas nell'intervallo di tempo di durata  $\Delta t$ . Esso si ottiene integrando il risultato appena ottenuto su tutti i valori della velocità che possono portare a un urto con la parete nell'intervallo di tempo considerato, e quindi su tutti i valori di  $\mathbf{v}$  con  $v_x > 0$ . Otteniamo così

$$\Delta \mathbf{p} = \int_{v_x > 0} d^3 \mathbf{v} \Delta \mathbf{p}(\mathbf{v}) \quad (5.4)$$

Valutando questo integrale otteniamo

$$\Delta \mathbf{p} = -m \frac{N}{V} (\langle v_x^2 \rangle, 0, 0), \quad (5.5)$$

dove abbiamo supposto che

$$\int_{v_x > 0} d^3 \mathbf{v} v_x^2 \rho(\mathbf{v}) = \frac{1}{2} \int d^3 \mathbf{v} v_x^2 \rho(\mathbf{v}) = \frac{1}{2} \langle v_x^2 \rangle. \quad (5.6)$$

La parete esercita quindi sul gas una forza proporzionale alla superficie della parete e diretta normalmente a essa, verso l'interno del recipiente. La forza per unità di superficie è la pressione, e vale

$$p = \frac{N}{V} \frac{1}{2} m \langle v_x^2 \rangle. \quad (5.7)$$

Confrontando questo risultato con l'equazione di stato dei gas perfetti, (1.5), otteniamo:

$$\frac{1}{2} m \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T. \quad (5.8)$$

La costante  $k_B = R/N_A$  è detta **costante di Boltzmann**, e vale

$$k_B = 1.380654 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}. \quad (5.9)$$

Poiché chiaramente lo stesso risultato vale anche per le altre componenti della velocità, possiamo direttamente dedurre il valor medio dell'energia cinetica per particella nel gas:

$$\langle K \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T. \quad (5.10)$$

## 5.2 Distribuzione di Maxwell

Discuteremo il comportamento del sistema supponendo che, in regime di equilibrio termodinamico, il suo stato microscopico soddisfi un insieme di **postulati statistici**, introdotti da J. C. Maxwell nel 1858. Questi postulati sono i seguenti:

1. I vettori  $(\mathbf{r}, \mathbf{v})$  relativi a particelle diverse sono indipendenti fra loro;
2. Il vettore  $\mathbf{r}$  di ciascuna particella è indipendente dal corrispondente vettore  $\mathbf{v}$ ;
3. Il vettore  $\mathbf{r}$  di ciascuna particella è uniformemente distribuito nel volume disponibile;
4. Le componenti  $v_x$ ,  $v_y$  e  $v_z$  della velocità  $\mathbf{v}$  di ciascuna particella sono indipendenti fra loro;
5. La distribuzione  $\rho(\mathbf{v})$  della velocità di ciascuna particella è *isotropa*, e dipende quindi solo dal modulo  $v = |\mathbf{v}|$  della velocità stessa.

Mostriamo che la sola distribuzione  $\rho(\mathbf{v})$  che soddisfa i postulati 4. e 5. è la **distribuzione gaussiana**:

$$\rho(\mathbf{v}) \propto e^{-\lambda v^2}, \quad (5.11)$$

dove  $\lambda > 0$  è una costante. Per la 4., si ha infatti

$$\rho(\mathbf{v}) = f_x(v_x)f_y(v_y)f_z(v_z), \quad (5.12)$$

dove le  $f_\alpha$ , ( $\alpha = x, y, z$ ) sono le distribuzioni normalizzate delle componenti della velocità. Valutiamo la derivata logaritmica di  $\rho(\mathbf{v})$  rispetto, p. es., a  $v_x$ :

$$\frac{1}{\rho(\mathbf{v})} \frac{\partial \rho}{\partial v_x} = \frac{f'(v_x)}{f(v_x)}. \quad (5.13)$$

D'altra parte, per il postulato 5., si ha  $\rho(\mathbf{v}) = \phi(v^2)$ , per cui

$$\frac{\partial \rho}{\partial v_x} = \frac{\phi'(v^2)}{\phi(v^2)} 2v_x. \quad (5.14)$$

Vediamo dalla (5.13) che questa derivata non può dipendere da  $v^2$ : quindi

$$\frac{\phi'(v^2)}{\phi(v^2)} = -\lambda, \quad (5.15)$$

dove  $\lambda$  è una certa costante. Otteniamo così

$$\frac{f'(v_x)}{f(v_x)} = -2\lambda v_x, \quad (5.16)$$

per cui

$$f(v_x) \propto e^{-\lambda v_x^2}. \quad (5.17)$$

Lo stesso ragionamento può essere applicato a  $v_y, v_z$ . Perché la distribuzione sia normalizzabile, si deve avere  $\lambda > 0$ . Otteniamo così il risultato cercato.

Dai postulati di Maxwell segue che la distribuzione di  $(\mathbf{r}, \mathbf{v})$  per ciascuna particella è data da

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = \frac{\mathcal{N}}{V} e^{-\lambda v^2}, \quad (5.18)$$

dove  $\mathcal{N}$  è la costante di normalizzazione della distribuzione (5.11):

$$\mathcal{N} = \left(\frac{\pi}{\lambda}\right)^{-3/2}. \quad (5.19)$$

Questa distribuzione, e in particolare la distribuzione della sola  $\mathbf{v}$ , è detta **distribuzione di Maxwell**.

Possiamo quindi valutare facilmente il valor medio del quadrato della velocità di una particella:

$$\langle v^2 \rangle = \mathcal{N} \int d^3\mathbf{v} v^2 e^{-\lambda v^2} = \frac{3}{2\lambda}. \quad (5.20)$$

L'energia cinetica media di una particella è quindi data da

$$\langle K \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3m}{4\lambda}. \quad (5.21)$$

Notiamo che la distribuzione di Maxwell implica la seguente distribuzione del modulo  $v$  della velocità della particella:

$$p(v) = \int d^3\mathbf{v} \delta(\mathbf{v} - v) \rho(\mathbf{v}) = \mathcal{N} 4\pi v^2 e^{-\lambda v^2}. \quad (5.22)$$

Questa distribuzione è mostrata in figura 5.2.

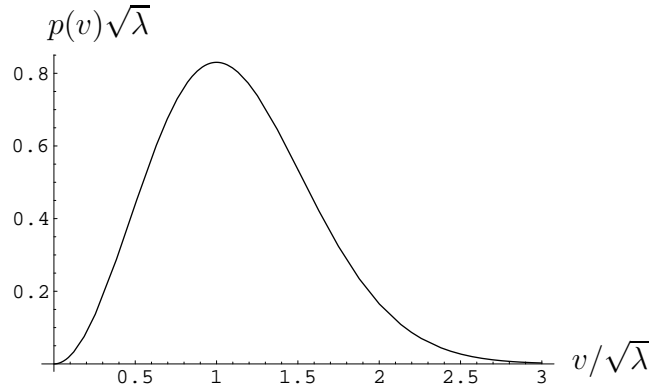


Figura 5.2: Distribuzione di Maxwell.

### 5.3 Equipartizione

Notiamo che l'energia cinetica media di traslazione di una particella, espressa dall'equazione (5.21), è indipendente dalla sua massa, ma dipende solo dalla temperatura. Si può mostrare che una proprietà analoga è vera anche per l'energia cinetica media di rotazione. Consideriamo una molecola biatomica, che possiede due gradi di libertà rotazionali attorno a due assi perpendicolari all'asse della molecola stessa. L'energia cinetica di rotazione attorno a uno di questi assi è dato da

$$K^{\text{rot}} = \frac{1}{2}I\omega^2, \quad (5.23)$$

dove  $I$  è il momento d'inerzia attorno a quell'asse, e  $\omega$  è la velocità angolare. Ora, è possibile mostrare che, indipendentemente dal valore di  $I$ , si ha all'equilibrio, per la rotazione attorno a ciascun asse,

$$\langle K^{\text{rot}} \rangle = \frac{1}{2}k_{\text{B}}T. \quad (5.24)$$

Conseguentemente, in un gas biatomico (come l'aria), l'energia cinetica totale per particella a temperatura  $T$  vale

$$\langle K^{\text{tot}} \rangle = \frac{5}{2}k_{\text{B}}T, \quad (5.25)$$

e il calore specifico molare a volume costante vale

$$C_V = N_{\text{A}} \left( \frac{\partial K^{\text{tot}}}{\partial T} \right)_V = \frac{5}{2} N_{\text{A}} k_{\text{B}} = \frac{5R}{2}. \quad (5.26)$$



Da questo risultato segue il valore di  $\gamma = 7/5$  per il rapporto  $C_p/C_V$  in un gas biatomico. In un gas triatomico, esistono *tre* possibili assi di rotazione, ognuno dei quali darà un contributo all'energia cinetica pari a  $\frac{1}{2}k_B T$ . Si avrà quindi

$$\langle K^{\text{tot}} \rangle = 3k_B T, \quad (5.27)$$

da cui segue  $C_V = 3R$  e  $\gamma = 4/3$ . Non solo, ma se il nostro sistema è costituito da una miscela di gas di massa diversa, il valor medio dell'energia cinetica di traslazione per particella sarà uguale a  $\frac{3}{2}k_B T$ , indipendentemente dalla specie molecolare considerata.

La proprietà secondo la quale il valor medio dell'energia cinetica associata a ciascun grado di libertà vale  $\frac{1}{2}k_B T$  è detta **equipartizione**. È interessante notare che essa non è limitata all'energia cinetica, ma vale anche per l'energia potenziale, purché essa sia una funzione quadratica delle coordinate. Se consideriamo, per esempio, un sistema costituito da  $N$  oscillatori armonici, la cui energia è espressa da

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} [m\dot{x}^2 + kx^2] = K + U, \quad (5.28)$$

allora è possibile far vedere che anche la media dell'energia potenziale  $U$  per particella è pari a  $\frac{1}{2}k_B T$ .

È possibile rappresentare un solido semplice come costituito da  $N$  oscillatori armonici tridimensionali. Secondo l'equipartizione, l'energia totale di una mole di questi oscillatori sarà uguale a

$$E = N_A 3k_B T = 3RT. \quad (5.29)$$

Derivando rispetto a  $T$ , otteniamo il seguente risultato:

**Legge di Dulong e Petit.** *Il calore specifico molare di un solido semplice è pari a  $3R$  (cioè circa  $25 \text{ J}/(\text{K mol})$ ).*

Questa legge fu ottenuta empiricamente da Dulong e Petit nella prima metà dell'Ottocento. La sua validità fu verificata per quasi tutti i solidi costituiti da elementi, con la notevole eccezione del diamante. Nel 1908, Einstein mostrò che la deviazione del diamante dalla legge di Dulong e Petit è dovuta ad effetti quantistici. Questo lavoro di Einstein è stato il primo esempio di applicazione della teoria dei quanti ai solidi.

## 5.4 Gas reali

Il modello del gas perfetto che abbiamo studiato è molto semplificato, perché suppone che non vi siano interazioni fra le diverse particelle che compongono il gas, e che l'interazione fra le particelle e la parete sia costituita da un semplice e regolare "rimbalzo". In realtà le interazioni, tanto fra particelle quanto fra particelle e parete, debbono essere rappresentate da campi di forze. Possiamo aspettarci, per esempio, che fra due particelle poste a una distanza  $r$  l'una dall'altra ci sia un campo di forze centrale, descritto da un'energia potenziale di coppia  $u(r)$ . Questa forza sarà grande e repulsiva quando le particelle sono molto vicine (diciamo a distanze inferiori a una certa distanza  $2r_0$ , dove  $r_0$  può essere denominato il "raggio" della particella), mentre sarà attrattiva a distanze intermedie, in modo da spiegare la stabilità delle fasi aggregate, come i liquidi e i solidi. È chiaro che questa interazione è difficile da studiare, e che inoltre, anche se fosse perfettamente nota, sarebbe molto difficile valutare, a partire da essa, le proprietà termodinamiche di un gas dato. Tuttavia è possibile stimare, almeno qualitativamente, in che cosa la presenza di questa interazione modificherebbe le proprietà del gas. Nel 1873, il fisico olandese J. D. van der Waals derivò, sulla base di approssimazioni ragionevoli, la seguente equazione di stato per una mole di gas reale:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \quad (5.30)$$

In questa espressione,  $a$  e  $b$  sono delle costanti, la prima collegata alla parte attrattiva del potenziale, mentre la seconda rappresenta il volume escluso dall'interazione repulsiva fra le particelle. In effetti, il termine  $a/V^2$  rappresenta la diminuzione della pressione che si esercita sulla parete del recipiente, dovuta all'attrazione che le altre molecole del gas esercitano sulle molecole che si trovano in prossimità della parete. Questa diminuzione è proporzionale al quadrato della densità, perché il numero di particelle su cui si esercita è proporzionale alla densità, e il numero di molecole che la esercitano è anch'esso proporzionale alla densità.

Notiamo che se abbiamo a che fare con  $n$  moli di gas contenute in un recipiente di volume  $V$ , l'equazione (5.30) assume la forma

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT. \quad (5.31)$$

Discutiamo adesso l'andamento delle isoterme che deriva dall'equazione (5.30). Per  $V \gg b$ ,  $V^2 \gg (p/a)$ , le correzioni all'equazione del gas perfetto

sono trascurabili. Per valori più piccoli di  $V$ , le due correzioni vanno in senso opposto: mentre la repulsione tende ad aumentare la pressione, l'attrazione tende a diminuirla. A temperature molto elevate, l'effetto dell'attrazione è qualitativamente poco evidente, e l'andamento delle isoterme ricorda quello del gas perfetto, anche se ovviamente diverge per  $V \rightarrow b$  piuttosto che per  $V \rightarrow 0$ . A temperature più basse, in un certo intervallo di densità, la pressione diminuisce più lentamente all'aumentare del volume. Esiste un valore caratteristico della temperatura,  $T_c = 8a/27b$ , in cui l'isoterma presenta un flesso orizzontale in corrispondenza dei valori  $V_c = 3b$  del volume e  $p_c = a/27b^2$  della pressione.

Al disotto di questa temperatura, in un certo intervallo di valori di  $V$ , la pressione *aumenta* al crescere di  $V$ . Ora un comportamento di questo tipo non è compatibile con la stabilità termodinamica del sistema. Maxwell interpretò questo risultato suggerendo che, in un certo intervallo  $[V_L, V_G]$  di  $V$ , il sistema si separa in due fasi diverse, una più densa, liquida, con densità molare pari a  $1/V_L$ , e una meno densa, vapore, con densità molare pari a  $1/V_G$ . Questo intervallo comprende la regione in cui l'andamento delle isoterme è non fisico. Quando  $V$  appartiene a questo intervallo, la pressione  $p$  non varia la variare di  $V$ , mentre le proporzioni relative delle due fasi cambiano. In questo modo, l'equazione di van der Waals predice l'esistenza di un **cambiamento** (o **transizione**) **di fase**. Per valutare la posizione del cambiamento di fase, si fa ricorso ad un argomento dovuto a Maxwell, rappresentata in figura 5.4. Consideriamo una trasformazione ciclica, che cominci dallo stato definito dalle coordinate  $(V_L, p_t)$ , e che vada verso lo stato  $(V_G, p_t)$  percorrendo l'isoterma di van-der-Waals. Arrivati al punto  $(V_G, p_t)$ , si ritorna allo stato iniziale seguendo il segmento orizzontale che rappresenta la coesistenza liquido-vapore alla temperatura  $T$ . Poiché questa è una trasformazione ciclica reversibile, e compiuta mantenendo sempre il sistema alla stessa temperatura  $T$ , il lavoro  $W$  compiuto lungo il ciclo deve essere nullo. Quindi la condizione che determina  $V_L$  e  $V_G$  è la seguente:

$$\int_{V_L}^{V_G} p(V') dV' = p_t (V_G - V_L), \quad (5.32)$$

dove l'integrale è valutato lungo l'isoterma di van der Waals. Si ha

$$\int p(V) dV = \frac{a}{V} + RT \log(V - b) + \text{const.} \quad (5.33)$$

Si deve quindi risolvere (numericamente) un sistema di tre equazioni nelle tre

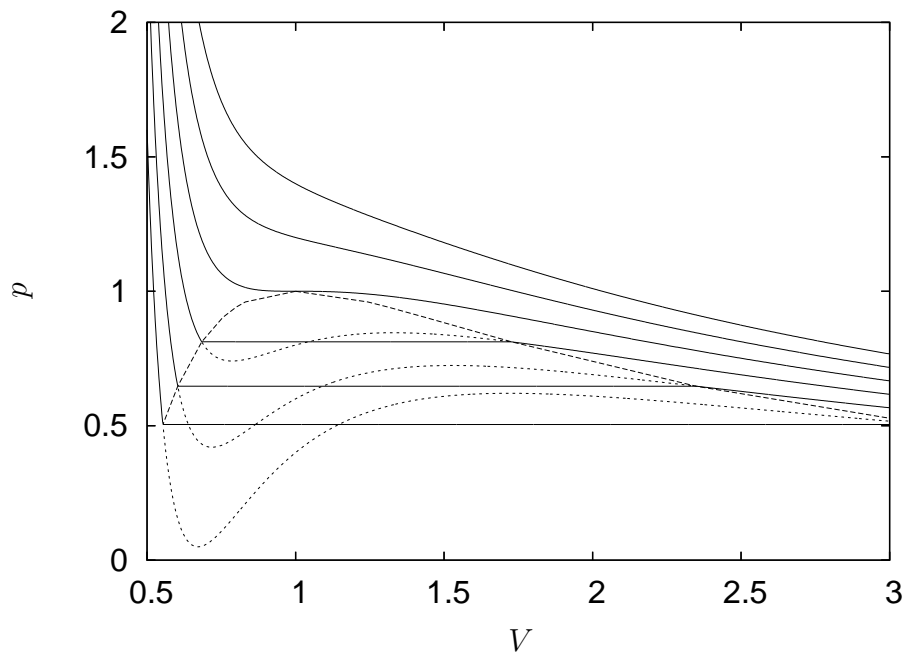


Figura 5.3: Isotherme pressione-volume di un fluido secondo l'equazione di van der Waals. La linea punteggiata rappresenta la parte non fisica dell'isoterma nella regione di coesistenza. La regione di coesistenza è delimitata dalla parabola tratteggiata. Pressione, volume e temperatura sono misurati rispetto ai rispettivi valori critici  $p_c$ ,  $V_c$  e  $T_c$ . Le isoterme corrispondono (dall'alto in basso) a  $T = 1.1, 1.05, 1, 0.95, 0.9, 0.85$  volte  $T_c$ .)

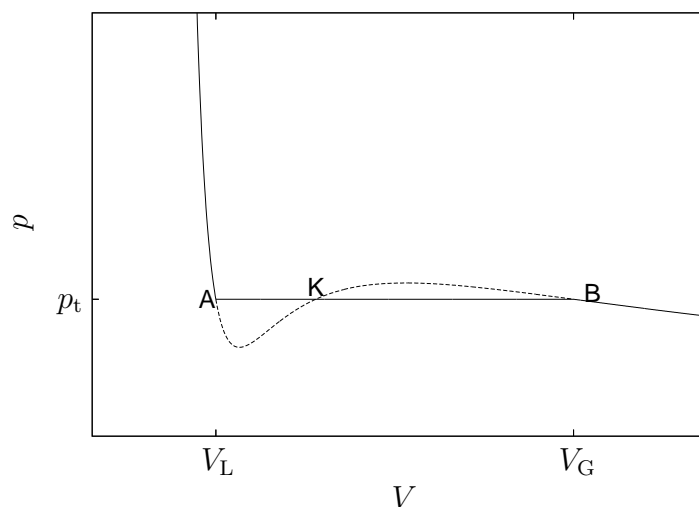


Figura 5.4: Costruzione di Maxwell. La regione di coesistenza è rappresentata dal segmento orizzontale che congiunge i punti A ( $V_L, p_t$ ) e B ( $V_G, p_t$ ). Essa è determinata dalla condizione che l'area compresa al disotto di questo segmento deve essere uguale all'area sottostante alla curva che rappresenta l'equazione di van der Waals fra A e B e cioè che l'area compresa fra AK e la curva al disotto del tratto AB deve essere uguale all'area compresa fra K e B e la curva al disopra del tratto AB. Notare che il punto K rappresenta *due* stati fisici differenti: lungo la curva di van der Waals, un (ipotetico) sistema omogeneo; lungo il segmento, la coesistenza di determinate quantità di liquido e vapore.

incognite ( $p_t, V_L, V_G$ ), che rappresentano, le prime due la condizione per cui la pressione  $p_t$  di transizione è la pressione d'equilibrio tanto per  $V_L$  che per  $V_G$  alla temperatura  $T$ , mentre la terza è data dalla (5.32). Si ottengono così, per ogni valore della temperatura  $T$  al disotto della temperatura  $T_c$ , due curve, descritte parametricamente da  $(V_L(T), p_t(T))$  e  $(V_G(T), p_t(T))$ . La regione compresa all'interno di queste curve è chiamata la **regione di coesistenza**. Le due curve si incontrano (con tangente orizzontale) nel **punto critico**, di coordinate  $(V_c, p_c)$ : in corrispondenza di questo punto (che si trova alla **temperatura critica**  $T_c$ ), le fasi liquida e aeriforme sono indistinguibili. Si osserva sperimentalmente che il fluido diventa estremamente torbido in prossimità del punto critico. In effetti, Smoluchowski e Einstein hanno mostrato

(nel 1910) che questa **opalescenza critica** è una manifestazione delle importanti fluttuazioni di densità caratteristiche di uno stato in cui il sistema “non sa più se essere liquido o vapore”.

## 5.5 Energia interna ed entropia di un gas di van der Waals

Consideriamo un gas di van der Waals, descritto dall'equazione di stato

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}. \quad (5.34)$$

Vogliamo valutare la sua entropia e l'energia interna. Consideriamo una piccola trasformazione reversibile, in cui  $T \rightarrow T + dT$ , e  $V$  varia di una piccola quantità  $dV$ . Il lavoro compiuto è quindi  $p(V) dV$ , per cui, per il primo principio, si ha

$$dE = dQ - dW = dQ - p dV. \quad (5.35)$$

D'altra parte, poiché l'energia interna  $E$  è una funzione di stato, si ha

$$dE = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV. \quad (5.36)$$

Possiamo quindi esprimere  $dQ$ , ottenendo

$$dQ = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left[ \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right] dV. \quad (5.37)$$

Poiché  $dS = dQ^{\text{rev}}/T$ , possiamo valutare il differenziale dell'entropia, ottenendo

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right] dV. \quad (5.38)$$

Quindi

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V; \quad (5.39)$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right]. \quad (5.40)$$

Ora,  $S$  è una funzione di stato, per cui le sue derivate miste debbono essere uguali. Quindi

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right] \right\}. \quad (5.41)$$

Ora, si ha

$$\frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right] \right\} = -\frac{1}{T^2} \left[ \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right] + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 E}{\partial T \partial V} + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (5.42)$$

Poiché  $E$  è una funzione di stato, si ha  $\partial^2 E / \partial V \partial T = \partial^2 E / \partial T \partial V$ . Quindi

$$\boxed{\left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p.} \quad (5.43)$$

Questo risultato è generale. In particolare, per un gas perfetto, in cui  $p \propto T$ , esso predice  $(\partial E / \partial V)_T = 0$ , in accordo con il risultato dell'esperimento di Joule.

Per il gas di van der Waals, otteniamo

$$\left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = \frac{a}{V^2}, \quad (5.44)$$

per cui

$$E(V, T) = -\frac{a}{V} + \mathcal{E}(T). \quad (5.45)$$

L'equazione di stato, da sola, non fornisce informazioni su  $\mathcal{E}(T)$ . Se però supponiamo che il calore specifico a volume costante,  $C_V$  è indipendente dalla temperatura, otteniamo

$$E(V, T) = -\frac{a}{V} + C_V T + \text{const.} \quad (5.46)$$

Possiamo adesso anche valutare l'entropia  $S$ . Poiché

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right] = \frac{R}{V - b}, \quad (5.47)$$

otteniamo

$$S(V, T) = R \log(V - b) + \mathcal{S}(T). \quad (5.48)$$

Al solito, possiamo valutare la funzione  $\mathcal{S}(T)$  supponendo che  $C_V$  sia costante. Otteniamo così

$$S(V, T) = R \log(V - b) + C_V \log T + \text{const.} \quad (5.49)$$

Questa espressione è molto simile a quella dei gas perfetti, tranne che per la sostituzione del volume disponibile  $V - b$  al volume  $V$ . Notiamo che l'attrazione fra particelle contribuisce all'energia interna  $E$ , ma non all'entropia  $S$ , nel gas di van der Waals.