

APPUNTI DI TERMODINAMICA

**(I) Temperatura di equilibrio di un miscuglio.**

Se due fluidi di massa  $m_1$  ed  $m_2$  e calori specifici  $c_1$  e  $c_2$  sono a temperatura  $t_1$  e  $t_2$  e vengono mescolati, essi scambiano calore e finiscono per raggiungere la temperatura di equilibrio  $t_e$ . Può anche trattarsi di un corpo posto in una massa fluida racchiusa in un recipiente termicamente isolante. Supponendo che il calore sia scambiato solo tra i due corpi e non ci sia dispersione, il calore  $Q_1$  che il primo assorbe (o cede) è uguale e di segno contrario a quello  $Q_2$  che il secondo cede (o assorbe). Pertanto,  $Q_1+Q_2 = 0$ , ovvero

$$[1] m_1c_1(t_e-t_1)+m_2c_2(t_e-t_2) = 0. \text{ Segue}$$

$$[2] t_e = \frac{m_1c_1t_1 + m_2c_2t_2}{m_1c_1 + m_2c_2}. \text{ Si può anche scrivere}$$

$$[3] t_e = p_1t_1 + p_2t_2$$

I numeri  $p_1 = \frac{m_1c_1}{m_1c_1 + m_2c_2}$  e  $p_2 = \frac{m_2c_2}{m_1c_1 + m_2c_2}$  si chiamano *pesi statistici* delle due temperature e la

formula [3] si può leggere dicendo che la temperatura di equilibrio è la *media pesata* o *media ponderata* delle due temperature. (Si noti che  $p_1+p_2=1$ , come deve essere per i pesi statistici e le probabilità).

**N. B.** *Il concetto di media pesata è un concetto generale della statistica e non si applica solo alla termologia.*

**Se le masse e i calori specifici sono uguali** (per esempio due masse uguali della stessa sostanza), i pesi statistici valgono entrambi 1/2 e la temperatura di equilibrio è la media aritmetica di  $t_1$  e  $t_2$ .

**(II) Teoria cinetica ed energia cinetica media delle molecole di un gas perfetto.**

Nella teoria cinetica si immagina che le molecole di un gas si muovano in modo caotico interagendo tra loro e con le pareti del recipiente solo per urti elastici. Per un gas perfetto, **gas sufficientemente rarefatto per poter trascurare gli urti reciproci, che sono estremamente improbabili data la rarefazione e quindi la relativamente grande distanza media tra le molecole, e sufficientemente caldo per poter trascurare l'energia potenziale mutua tra le molecole rispetto all'energia cinetica media**, che vedremo dipendere soltanto dalla temperatura, restano solo gli urti contro le pareti del recipiente. Consideriamo per semplicità un contenitore di forma cubica avente lo spigolo di lunghezza  $a$ . Per il momento consideriamo molecole monoatomiche da assimilare a punti materiali. Un punto materiale nello spazio fisico ha tre *gradi di libertà*, cioè quanti sono i parametri necessari per individuarne la posizione, per esempio le tre coordinate cartesiane rispetto a un fissato sistema di riferimento Oxyz.

Le molecole siano  $N$ , tutte di massa  $m$  (gas omogeneo), le loro velocità siano  $\underline{v}_1, \underline{v}_2, \dots, \underline{v}_i, \dots, \underline{v}_N$ .

L' $i^{\text{ma}}$  molecola ha il vettore velocità  $\underline{v}_i$  di componenti  $v_{ix}, v_{iy}, v_{iz}$ . Quando una molecola urta la parete perpendicolare all'asse  $x$ , rimbalza elasticamente e la variazione di quantità di moto sarà  $\Delta q_{ix}=2mv_{ix}$ . Il tempo tra un urto e il successivo è  $\Delta t_i = 2a/v_{ix}$  (tempo di andata e ritorno dalla parete)

e, per il teorema dell'impulso, la forza che la molecola esercita contro la parete è  $f_{ix} = \frac{\Delta q_{ix}}{\Delta t_i} = \frac{mv_{ix}^2}{a}$ .

La forza esercitata da tutte le N molecole sulla parete suddetta sarà  $F_x = \frac{m}{a} \sum_{i=1}^N v_{ix}^2$  e la pressione, F/Area-della-parete, sarà

$$p_x = \frac{F_x}{a^2} = \frac{m}{a^3} \sum_{i=1}^N v_{ix}^2 \cdot \text{Analogamente per le pareti perpendicolari agli assi y e z:}$$

$$p_y = \frac{F_y}{a^2} = \frac{m}{a^3} \sum_{i=1}^N v_{iy}^2 \text{ e } p_z = \frac{F_z}{a^2} = \frac{m}{a^3} \sum_{i=1}^N v_{iz}^2 \cdot$$

Siccome la scelta degli assi non può avere effetti fisici, per simmetria sarà  $p_x=p_y=p_z=p$  e perciò

$$3p = \frac{m}{a^3} \sum_{i=1}^N (v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2) = \frac{m}{a^3} \sum_{i=1}^N v_i^2 = \frac{m}{V} \sum_{i=1}^N v_i^2 \cdot (\text{V è il volume della scatola}). \text{ Segue } pV = \frac{m}{3} \sum_{i=1}^N v_i^2 \cdot$$

Introducendo il concetto di velocità quadratica media tramite la relazione:  $\bar{v} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N v_i^2}{N}}$ , avremo

$$pV = \frac{m}{3} N \bar{v}^2 \cdot \text{Ricordando l'equazione di stato dei gas perfetti, } pV=nRT, \text{ ricaviamo:}$$

$nRT = \frac{1}{3} Nm \bar{v}^2$ . Siccome N/n (numero di tutte le molecole diviso il numero n delle moli) è il numero  $N_A$  di Avogadro, si ottiene  $RT = \frac{1}{3} N_A m \bar{v}^2$ , da cui segue che l'energia cinetica media di una molecola è

$$[4] \quad \bar{\epsilon}_c = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{3}{2} k_B T \cdot \text{La costante } k_B = R/N_A \text{ è detta costante di Boltzmann e vale}$$

$$8,31/(6,025 \cdot 10^{23}) = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/(mole } ^\circ\text{K)}.$$

La [4] ci dice che la temperatura è una misura dell'energia cinetica media delle molecole.

La [4] è valida solo se le molecole si possono schematizzare con punti materiali, e ciò è vero per molecole mono-atomiche.

**Boltzmann immagina**<sup>1</sup> che l'energia sia ripartita ugualmente, **in media**, fra i tre gradi di libertà x,y,z che individuano una molecola (monoatomica), perciò ad ogni grado di libertà compete l'energia cinetica media  $k_B T/2$ . Una molecola biatomica ha 5 gradi di libertà, per esempio le tre coordinate del centro di massa e due coordinate angolari per individuare la direzione della molecola nello spazio. Infatti, detta d la lunghezza invariabile della molecola (da uno dei due atomi all'altro), d si può pensare come un vettore di componenti l, m, n. Siccome  $l^2+m^2+n^2=d^2$ , solo due dei tre pa-

<sup>1</sup> E' il cosiddetto **Principio di equipartizione dell'energia**.

rametri di direzione l, m, n sono **liberi (indipendenti)**. In definitiva, una molecola biatomica ha 5 gradi di libertà e la sua energia cinetica media sarà  $\frac{5}{2}k_B T$ .

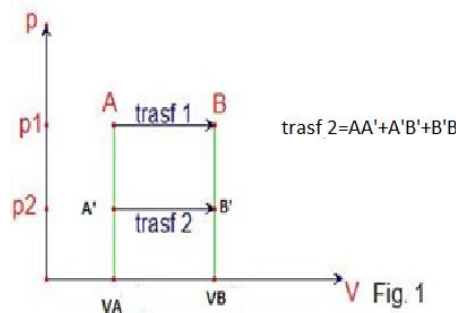
Per una mole di gas perfetto l'energia interna è  $U = N_A \bar{\epsilon}_c = \frac{f}{2} RT$ , dove f denota il numero dei gradi di libertà delle molecole, 3 per le molecole monoatomiche, 5 per quelle biatomiche.

**N.B.** Per le molecole con più di due atomi le cose si complicano, perché non si può più trascurare l'energia di vibrazione.

### (III) Primo principio della termodinamica.

Un **sistema dinamico** è un insieme di **poche particelle**, perciò è possibile, almeno in linea di principio, misurare posizione e velocità iniziali di ciascuna e seguire la traiettoria, l'evoluzione, di ciascuna, applicando le leggi della dinamica di Newton (Si pensi al sistema solare). Ma per un sistema formato da miliardi di miliardi di molecole (anche un  $\text{cm}^3$  d'aria contiene circa  $10^{19}$  molecole), la conoscenza dei dati iniziali di tutte le molecole è praticamente impossibile (e poi chi risolverebbe i miliardi di equazioni differenziali?); perciò ci si deve **accontentare di valori medi**: in tal caso si dice che abbiamo a che fare con un **sistema termodinamico**; la descrizione del sistema è di tipo **statistico**.

Mentre per un sistema dinamico il lavoro compiuto dal sistema è opposto (uguale e di segno contrario) alla variazione dell'energia interna, per cui  $L + \Delta U = 0$ , per un sistema termodinamico ciò non è vero, perché una parte dell'energia del sistema è presente come energia cinetica **disordinata** delle sue molecole. Perciò  $L + \Delta U = Q$  (in generale diversa da zero). **Q** si chiama **calore**. Si osservi che L non è una funzione di stato, cioè il lavoro compiuto da un sistema non dipende solo dallo stato iniziale e dallo stato finale, ma anche dalla trasformazione.



Per esempio, il lavoro compiuto da un gas che si espande dallo stato A allo stato B (vedi Fig. 1) è diverso a seconda che la trasformazione è l'isobara *trasf 1* oppure è la trasformazione costituita da AA' (isocora) + *trasf 2* (isobara da A' a B') + B'B (isocora). Nel primo caso  $L_1 = p_1(V_B - V_A)$ , nel secondo caso il lavoro è

$L_2 = 0 + p_2(V_B - V_A) + 0$ . Nell'esempio,  $L_1$  è maggiore di  $L_2$ , perché  $p_1$  è maggiore di  $p_2$ . Anche il calore assorbito da un sistema dipende dalla trasformazione (oltre che, ovviamente, dagli stati iniziale e finale).

Ma  $Q - L = \Delta U$ , e siccome  $\Delta U$  è una funzione di stato, anche  $Q - L$  è una **funzione di stato**. In questo consiste il **contenuto fisico del I° principio della termodinamica**.

#### Calori molari.

Il **calore molare a volume costante** è il calore  $\Delta Q_V$  necessario per innalzare di un grado la temperatura di una mole di sostanza, mantenendo costante il volume. Siccome a volume costante  $L = 0$ ,

[5]  $C_v = \frac{\Delta Q_v}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T} = \frac{\frac{f}{2} R \Delta T}{\Delta T} = \frac{f}{2} R$ . ( $C_v = \frac{3}{2} R$  per un gas perfetto monoatomico,  $C_v = \frac{5}{2} R$  per uno biatomico).

A **pressione costante**  $\Delta Q_p = \Delta U + \Delta L_p = (f/2)R\Delta T + p\Delta V = (f/2)R\Delta T + R\Delta T$ , perciò **il calore molare a pressione costante** sarà

[6]  $C_p = (f/2 + 1)R$ .

Per un **gas monoatomico**  $C_p = (3/2)R + R = (5/2)R$ , per uno **biatomico**  $C_p = (5/2)R + R = (7/2)R$ .

### Le più semplici trasformazioni termodinamiche.

(Si supponga di lavorare con una mole, altrimenti si moltiplichi per n).

**Trasformazione isocora** o a volume costante. Siccome  $\Delta V = 0$ , anche  $\Delta L = 0$  e  $\Delta Q_v = \Delta U = C_v \Delta T$ .

**Trasformazione isobara** o a pressione costante.

$\Delta L_p = p_0 \Delta V = R \Delta T$ ,  $\Delta U = C_v \Delta T$ , quindi  $\Delta Q = (C_v + R) \Delta T = C_p \Delta T$ .

**Trasformazione adiabatica** o senza scambio di calore con l'esterno. Ciò significa che il sistema (il gas) deve essere contenuto in un recipiente a pareti termicamente isolanti (thermos, vaso Dewar).

**Se il sistema non è chiuso in un thermos**, la trasformazione deve avvenire rapidamente per limitare il più possibile scambi di calore con l'esterno. Siccome per una trasformazione adiabatica  $\Delta Q = 0$ ,  $\Delta L = -\Delta U$ , il sistema compie lavoro a spese dell'energia interna. Per **una mole** di gas perfetto,  $\Delta U = C_v \Delta T$ : un gas perfetto che si **espande adiabaticamente** si **raffredda**. **Ma anche per un gas reale l'energia interna** dipende dalla **temperatura**, anche se in modo più complesso; dunque **un'espansione adiabatica provoca in ogni caso un abbassamento della temperatura**. Perciò fa più freddo in montagna che in pianura, perché l'aria più calda in prossimità del suolo in pianura sale e si espande bruscamente in modo adiabatico. (Vedi anche la scia lasciata da un aereo a reazione). Si può fare un esperimento con una bomboletta spray, impugnandola e tenendola premuta per alcuni secondi; la mano si raffredda sensibilmente. Viceversa, una compressione adiabatica produce riscaldamento, perché il sistema compie un lavoro negativo (è l'esterno che deve compiere un lavoro positivo sul gas per comprimerlo); è il fenomeno del vento *favonio*, *Föhn* in Val d'Aosta.

**Si dimostra** che l'equazione di una trasformazione adiabatica **reversibile** di un gas perfetto è  $pV^\gamma =$  costante, essendo  $\gamma = C_p/C_v$ . Sfruttando l'equazione di stato  $pV = RT$ , si ottiene anche

$TV^{\gamma-1} =$  costante e ancora  $T^\gamma/p^{\gamma-1} =$  costante.<sup>2</sup>

**Trasformazione isoterma** o a temperatura costante.

**Siccome  $\Delta U = 0$** , sarà  **$\Delta Q = \Delta L$** . Dall'equazione  $pV = RT$ , segue che il **lavoro** è l'**area** sottostante al grafico dell'iperbole equilatera  **$p = RT/V$**  tra i volumi estremi  $V_A$  e  $V_B$ . **Si dimostra che  $\Delta L = RT \cdot \ln(V_B/V_A)$** .<sup>3</sup>

### (IV) Secondo principio della termodinamica.

Mentre il **1° principio** codifica il fatto sperimentale che il **calore è una forma di energia** e che c'è equivalenza tra calore e lavoro (esperimento di Joule: 1 cal = 4,186 J), **il 2° principio** esprime **l'impossibilità di trasformare integralmente in lavoro il calore sottratto a una sola sorgente**. Mentre è possibile trasformare integralmente in calore il lavoro, meccanico o elettrico, per esempio mediante l'attrito, **il viceversa non è realizzabile**. All'inizio dell'800 esistevano le macchine a vapo-

<sup>2</sup> E' necessario il calcolo integrale. Vedi Appendice 1.

<sup>3</sup> E' necessario il calcolo integrale. Vedi Appendice 2.

re che trasformavano in lavoro meccanico il calore sviluppato dalla combustione di carbone, petrolio o altro, ma non integralmente; una parte del calore andava perduta, come scarto termico, a una temperatura più bassa di quella della sorgente utilizzata. Questa impossibilità è il contenuto del 2° principio della termodinamica, espressa nei due enunciati di William Thomson (Lord Kelvin) e Rudolf Clausius.

**Enunciato di Kelvin:** E' impossibile realizzare un ciclo (una macchina) il cui risultato **finale** sia **solamente** quello di trasformare in lavoro il calore sottratto a una (**unica**) sorgente.

**Enunciato di Clausius:** E' impossibile realizzare un ciclo (una macchina) il cui risultato **finale** sia **solamente** quello di trasferire calore da una sorgente più fredda a una più calda.

Si noti che in entrambi gli enunciati i termini sottolineati sono essenziali. Per esempio, il frigorifero trasferisce calore da una sorgente più fredda (l'interno del frigorifero) a una più calda (la cucina), e questo ci fa pure comodo, però ciò non è l'unico risultato finale: il gas del frigorifero (il freon) assorbe nel frattempo il lavoro meccanico del compressore alimentato dall'energia elettrica proveniente dall'esterno, che poi pagheremo nella bolletta.

L'enunciato di Kelvin ci fa capire che per ottenere lavoro (utilizzabile per la locomozione o altro) occorrono **almeno due** sorgenti a temperature diverse, la *caldaia* a temperatura  $T_2$  e la *refrigerante* a temperatura minore  $T_1$ . La macchina (il ciclo: ogni macchina funziona ciclicamente) assorbe a ogni ciclo una quantità di calore  $Q_2$  alla sorgente  $T_2$  e cede il calore  $Q_1$  alla sorgente  $T_1$ ; alla fine di ogni ciclo avrà trasformato in lavoro meccanico  $L$  la quantità di calore  $Q_2 - Q_1$ ;  $\Delta U$  naturalmente è zero, perché  $U$  è una funzione di stato e alla fine di ogni ciclo lo stato finale coincide con lo stato iniziale.

Nasce così il concetto di rendimento termico:  $\eta = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = \frac{L}{Q_2}$ . Si noti che il rendimento è minore

di 1; se infatti fosse uguale ad 1,  $Q_1$  dovrebbe essere zero, il che significa che la macchina funzionerebbe con una sola sorgente, contro l'enunciato di Kelvin, oppure  $Q_2$  dovrebbe essere infinitamente grande, il che è fisicamente impossibile.

**NOTA.** L'enunciato di Clausius ci sembra più evidente di quello di Kelvin, perché rientra nella nostra esperienza quotidiana: Un bicchiere di latte caldo, lasciato per un certo tempo sul tavolo, finisce col diventare freddo (o meno caldo) cedendo calore all'ambiente più freddo; non è mai successo che un bicchiere di latte tiepido lasciato sul tavolo diventi più caldo, sottraendo calore all'aria più fredda della stanza. **Questo è il primo indizio dell'irreversibilità delle trasformazioni termodinamiche, cioè delle trasformazioni che coinvolgono un gran numero di particelle.**

Invece abbiamo poca esperienza ingegneristica di macchine termiche, delle quali parla l'enunciato di Kelvin.

**Perciò è interessante** dimostrare che **i due enunciati sono equivalenti**, nel senso che se l'enunciato di Kelvin fosse falso, sarebbe falso anche l'enunciato di Clausius e viceversa. Vediamo.

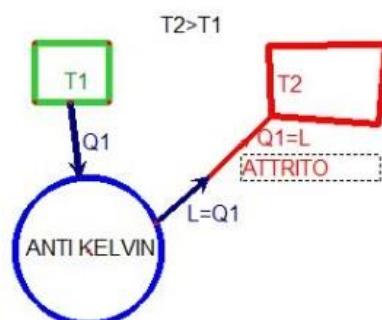


Fig. 2

Se per assurdo si potesse realizzare una macchina “*Anti Kelvin*”, il processo illustrato nella Fig. 2 consisterebbe nel trasferire il calore  $Q_1$  dalla sorgente più fredda a quella più calda e quindi l’intera fig. 2 rappresenterebbe una macchina “*Anti Clausius*”.

Quindi, se l’enunciato di Kelvin fosse falso, sarebbe falso anche l’enunciato di Clausius.

Vediamo ora la Fig. 3:

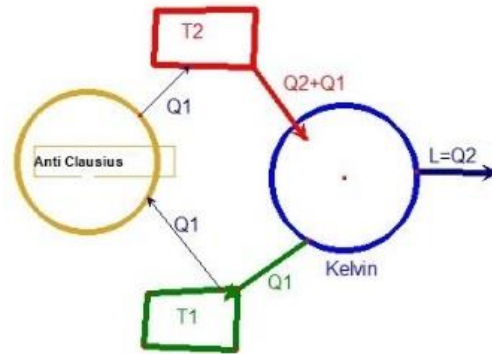


Fig. 3

La macchina di Kelvin assorbe il calore  $Q_2+Q_1$  alla sorgente  $T_2$ , cede  $Q_1$  al refrigerante  $T_1$  e trasforma la differenza  $Q_2$  in lavoro.

Se fosse falso l’enunciato di Clausius,  $Q_1$  potrebbe essere ceduto, mediante la macchina Anti Clausius, alla sorgente più calda  $T_2$  e l’intera Fig. 3 rappresenterebbe una macchina “*Anti Kelvin*”.

Quindi, se l’enunciato di Clausius fosse falso, sarebbe falso anche l’enunciato di Kelvin.

### Macchina di Carnot.

La macchina di Carnot è una macchina ideale *reversibile*, cioè che può funzionare anche alla rovescia. Il suo ciclo è costituito da due trasformazioni isoterme, AB e CD raccordate da due trasformazioni adiabatiche, BC e DA (Vedi Fig. 4).

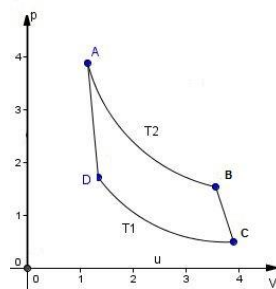


Fig. 4

Si dimostra che il rendimento di una macchina di Carnot è maggiore o uguale al rendimento di qualsiasi altra macchina M funzionante tra le stesse temperature: il suo rendimento è

$$[7] \eta_{rev} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \geq \eta_M = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2}, \text{ col segno di uguaglianza se anche la macchina M è reversibile.}^4$$

**Conviene ora usare la seguente convenzione:** considerare **positive** le quantità di calore **assorbite** da un sistema, **negative** quelle **cedute** dal sistema. Analogamente, positivo il lavoro compiuto dal sistema, negativo quello compiuto sul sistema. In tal modo la [7] si scrive:

<sup>4</sup> La dimostrazione è alquanto difficile; chi vuole consulti l’Appendice 4 o la bibliografia riportata in fondo.

$$[8] \frac{T_2 - T_1}{T_2} \geq \frac{Q_2 + Q_1}{Q_2}, \text{ da cui segue}$$

$$[9] \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0, \text{ valendo il segno "=" solo se la macchina è reversibile.}$$

Con questa convenzione la [9] si può generalizzare al caso che il sistema scambi calore con n sorgenti:

$$[10] \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0, \text{ valendo il segno "=" solo se la macchina è reversibile.}$$

Ovviamente,  $Q_i$  è positiva se assorbita dal sistema, negativa se ceduta dal sistema.

Consideriamo ora una trasformazione reversibile dallo stato A allo stato B. Dico che la somma

$$\left( \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \right)_{revAB} \text{ non dipende dalla trasformazione, ma solo dagli stati iniziale A e finale B.}$$

Consideriamo infatti due di tali trasformazioni,  $I_{AB}$  e  $II_{AB}$ ; siccome sono entrambe reversibili, invertiamo la  $II$  e consideriamo il ciclo  $I_{AB} + II_{BA}$ . Si tratta di un ciclo reversibile, perciò la somma è 0:

$$[11] \left( \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \right)_{revI_{AB}} + \left( \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \right)_{revII_{BA}} = 0. \text{ Nella } II_{BA} \text{ tutte i segni delle } Q_i \text{ sono invertiti rispetto a quelli}$$

della  $II_{AB}$ , perciò avremo

$$[12] \left( \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \right)_{revI_{AB}} - \left( \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \right)_{revII_{AB}} = 0 \Leftrightarrow \left( \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \right)_{revI_{AB}} = \left( \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \right)_{revII_{AB}}$$

**Si conclude che la quantità**

$$[13] S = \left( \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \right)_{rev} \text{ è una funzione di stato che si chiama entropia.}$$

La somma  $\left( \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \right)_{revAB}$  calcolata lungo qualsiasi trasformazione reversibile da A a B è pertanto la variazione di entropia quando si passa dallo stato A allo stato B:

$$[14] S(B) - S(A) = \left( \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \right)_{revAB}.$$

Che succede se si va dallo stato A allo stato B sia lungo una trasformazione reversibile, sia lungo una irreversibile?

Invertendo quella reversibile, abbiamo un ciclo che è irreversibile perché lo è una parte:

$$\left( \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \right)_{revBA} + \left( \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \right)_{IrrAB} \leq 0, \text{ ovvero: } \left( \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \right)_{revAB} \geq \left( \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \right)_{IrrAB}, \text{ cioè}$$

$$[15] S(B)-S(A) \geq \left( \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \right)_{IrrAB}$$

La [15] si enuncia dicendo che la variazione entropica è maggiore (in generale maggiore o uguale) della così detta *somma di Clausius*. (Integrale di Clausius).

Vediamo che cosa succede se la trasformazione irreversibile è adiabatica. In tal caso le  $Q_i$  sono nulle e dalla [15] segue  $S(B) \geq S(A)$ : **in una trasformazione dallo stato A allo stato B l'entropia non può diminuire**; tutto al più resta invariata, se la trasformazione è reversibile.

**L'aumento dell'entropia è una misura dell'irreversibilità dei processi.** Vediamo un esempio: un serbatoio a temperatura  $T_2$  cede il calore  $Q$  a un serbatoio a temperatura minore  $T_1$ . Le due temperature non variano durante il processo, perché per definizione un serbatoio termico ha una capacità termica molto grande rispetto a  $Q$ . Se non ci sono perdite,  $Q$  è anche il calore che assorbe  $T_1$ . Con la convenzione sui segni,  $Q_2 = -Q$  e  $Q_1 = Q$ , perciò la variazione di entropia è

$$S(B)-S(A) = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = Q \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0, \text{ perché } T_2 > T_1. \text{ Il passaggio di calore da un corpo più caldo a}$$

uno più freddo è infatti un processo tipicamente irreversibile.

Per altri esempi, che richiedono il calcolo integrale, vedi Appendice 3.

### Appendice 1.

L'equazione di una trasformazione adiabatica (reversibile) di un gas perfetto si trova così:

$dQ=0$  implica  $dL + dU=0$ , ovvero  $p dV + C_v dT=0$ . Dall'equazione di stato  $pV=RT$  si ricava  $RT dV/V + C_v dT=0$ . Separando le variabili e integrando si ha  $R \ln(V) + C_v \ln(T) = \text{costante}$ , da cui  $\ln(V^R \cdot T^{C_v}) = \text{costante}$  e quindi  $T \cdot V^{\gamma-1} = \text{costante}$ . (Si ricordi che  $R=C_p-C_v$  e  $\gamma=C_p/C_v$ ).

Applicando l'equazione di stato dei gas perfetti, si trova che l'equazione dell'adiabatica si può scrivere anche nella forma  $pV^\gamma = \text{costante}$ .

**Esercizio.** Il lavoro lungo una trasformazione dallo stato 1 allo stato 2 è  $L = \int_{V_1}^{V_2} p dV$ . Per un'adiabatica  $p = \text{Costante}/V^\gamma$ ; calcolando l'integrale, si trova (utilizzando anche l'equazione di stato)  $L = \frac{-R}{\gamma-1} (T_2 - T_1)$ . Se sapete fare l'integrale, verificatelo. **In ogni caso** verificate che tale valore di  $L$  è opposto al valore di  $\Delta U = C_v(T_2 - T_1)$  calcolato a pagina 4 in modo immediato.

### Appendice 2.

Il lavoro lungo un'isoterma reversibile di un gas perfetto è  $dL = p dV = RT dV/V$ . Integrando dal volume iniziale  $V_A$  a quello finale  $V_B$ , si ottiene

$$L = \int_{V_A}^{V_B} RT \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_B}{V_A}.$$

Ciò per una mole; per  $n$  moli, si moltiplichi il risultato per  $n$ .

### Appendice 3.

- 1) Calcolare la variazione di entropia nel processo di mescolamento di una mole d'acqua a  $0^\circ\text{C}$  con una mole d'acqua a  $100^\circ\text{C}$ .

Si supponga  $C_p$  costante = 18 cal /Mole  $^\circ\text{K} \approx 75$  J/Mole  $^\circ\text{K}$ .

La temperatura di equilibrio è  $T_e = (273+373)/2 = 323^\circ\text{K}$ .



$$\Delta S = C_p \ln \frac{323}{273} + C_p \ln \frac{323}{373} = 75[0.168 - 0.144] \approx 1.8 J / ^\circ K .$$

Si noti che l'acqua calda, raffreddandosi, ha diminuito la sua entropia, ma l'acqua fredda, riscaldandosi, l'ha aumentata in misura maggiore, perciò l'**entropia** totale è **aumentata**: si tratta di un processo **irreversibile**.

- 2) Un termostato, o serbatoio di calore, è un sistema la cui capacità termica (massa x calore specifico) è così elevata rispetto agli scambi di calore che effettua, da mantener praticamente costante la sua temperatura. In un termostato a temperatura  $T_2$  sia immerso un corpo di massa  $m$  e calore specifico  $c$ , alla temperatura  $T_1 < T_2$ . Il corpo raggiunge la temperatura  $T_2$ , che è quella di equilibrio. Il termostato cede la quantità di calore  $mc(T_2 - T_1)$ , perciò la sua diminuzione di entropia è  $\Delta S_{\text{termostato}} = -mc(T_2 - T_1)/T_2$ . Il corpo, riscaldandosi, aumenta invece l'entropia della quantità  $\Delta S_{\text{corpo}} = mc \ln(T_2/T_1)$ . Siccome il processo è irreversibile, la variazione totale di entropia,  $mc[\ln(T_2/T_1) - (T_2 - T_1)/T_2]$  deve essere positiva. Lo dimostro ponendo  $(T_2 - T_1)/T_1 = x$ ; segue  $T_2/T_1 = 1+x$  e  $(T_2 - T_1)/T_2 = x/(1+x)$ . A meno del fattore positivo  $mc$ , la variazione totale di entropia è  $y = \ln(1+x) - x/(1+x)$ , la cui derivata è  $y' = x/(1+x)^2 > 0$ . Siccome  $y(0) = 0$ , per  $x > 0$  anche  $y$  sarà maggiore di zero, come deve essere.
- 3) Dall'Appendice 2 si ricava che  $\Delta S_T = R \ln(V_B/V_A)$ . (per una mole). N.B. Trasform. rev.
- 4) In un'isocora  $\Delta S_V = C_V \ln(T_B/T_A) = C_V \ln(p_B/p_A)$ . (per una mole). N.B. Trasform. rev.
- 5) In un'isobara  $\Delta S_p = C_p \ln(T_B/T_A) = C_p \ln(V_B/V_A)$ . (per una mole). N.B. Trasform. rev.
- 6) Variazione di entropia di una mole di gas perfetto in una trasformazione dallo stato A allo stato B. Se la trasformazione è reversibile e adiabatica,  $\Delta Q = 0$  e  $\Delta S = 0$ . Se invece è **irreversibile**, anche se adiabatica e perciò  $\Delta Q = 0$ , la variazione di entropia  $\Delta S$  sarà **maggiore di zero**, se è vero che  $\Delta S$  misura il grado di **irreversibilità**. Si deve trovare e usare una trasformazione reversibile da A a B, per esempio l'isocora AC seguita dall'isobara CB. Si veda la Fig. 5.

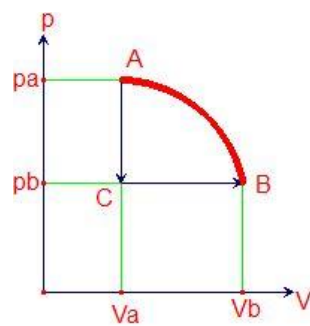


Fig. 5

#### Appendice 4. Rendimento del ciclo di Carnot.

Studiamo le due adiabatiche di raccordo BC e DA (vedi Fig. 4).

$T_2 V_B^{\gamma-1} = T_1 V_C^{\gamma-1}$  e analogamente per DA:  $T_1 V_D^{\gamma-1} = T_2 V_A^{\gamma-1}$ . Confrontando, segue

$$[16] \quad \frac{V_C}{V_B} = \frac{V_D}{V_A} \Rightarrow \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D} .$$

Il calore che il fluido termodinamico scambia con le sorgenti  $T_2$  e  $T_1$  lungo le isoterme ( $\Delta U = 0$ ) è  $Q_2 = L_{AB} = RT_2 \ln(V_B/V_A)$  e  $Q_1 = L_{CD} = RT_1 \ln(V_D/V_C) = -RT_1 \ln(V_C/V_D) = -RT_1 \ln(V_B/V_A)$  per la formula [16]. Segue che il lavoro compiuto dalla macchina di Carnot in un ciclo è

[17]  $L = Q_2 - Q_1 = R(T_2 - T_1) \ln(V_B/V_A)$  e il rendimento della macchina reversibile di Carnot è

$$[18] \eta_R = \left( \frac{Q_2^R - Q_1^R}{Q_2^R} \right)_{rev} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}. \text{ (Sto considerando positive } Q_2 \text{ e } Q_1).$$

Per una macchina generica M il rendimento è  $\eta_M = \left( \frac{Q_2^M - Q_1^M}{Q_2^M} \right)$ .

Dico che  $\eta_R \geq \eta_M$  valendo l'**uguaglianza solo se anche M è reversibile**. Consideriamo infatti la macchina composta  $M + R^{-1}$  ( $R^{-1}$  inversa della macchina di Carnot) e regoliamo le cose in modo che  $Q_2^M = Q_2^R$ . **Se M fosse miglior di R**, cioè se  $\eta_M > \eta_R$ ,  $Q_1^R$  sarebbe maggiore di  $Q_1^M$ . Siccome la macchina di Carnot funziona alla rovescia, il lavoro totale è  $(Q_2^M - Q_1^M) - (Q_2^R - Q_1^R) = Q_1^R - Q_1^M > 0$ . In definitiva, **la macchina composta avrebbe compiuto un lavoro positivo** funzionando con **l'unica sorgente  $T_1$** , contro l'enunciato di Kelvin. Si conclude che  **$\eta_M > \eta_R$  è falso**, dunque deve essere  $\eta_R \geq \eta_M$ . **Se anche M fosse reversibile**, invertendo M anziché R, si ricaverebbe  $\eta_M \geq \eta_R$  e pertanto  $\eta_M = \eta_R$ .

**Esercizio.** Il ciclo di sinistra (Fig. 6) è percorso in senso orario, quello di destra in senso antiorario; quale è la differenza fisica tra i due cicli?

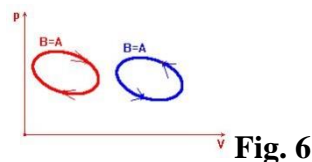


Fig. 6

**Bibliografia.** (I testi riportati sono a livello universitario.)

**A livello liceale** si veda, nel mio sito <http://digilander.libero.it/ottavioserra0>, la cartella **Lezioni allo Scorza, Fisica 2010, le prime due lezioni**).

- 1) Gilberto Bernardini: "Fisica sperimentale" parte prima, Eredi Virgilio Veschi Editrice universitaria, 1950 Roma. **Molto chiaro.**
- 2) Eligio Perucca: "Fisica generale e sperimentale" vol. 1°, UTET, 1966 Torino. **Completo.**
- 3) Fleury e Mathieu: "Trattato di fisica generale e sperimentale" vol 2°, Zanichelli, 1964 Bologna. **Esauriente, ricco di esempi e di descrizione di esperimenti.**
- 4) Fleuriy e Mathieu: "Esercizi di fisica", vol. 9° del trattato precedente, Zanichelli, 1970 Bologna. **I numerosi problemi sono risolti in appendice.**
- 5) Enrico Fermi: "Termodinamica", Boringhieri, 1970 Torino.  
**E' la traduzione italiana del famoso "Fermino", che raccoglie le lezioni di Fermi a un seminario estivo a Chicago del 1936. Importante anche per i chimici, perché tratta i potenziali termodinamici (Entalpia, energia libera, ccetera).**
- 6) Mark Zemansky: "Calore e Termodinamica" 2 voll. Zanichelli, 1970 Bologna.
- 7) Frederick Reif: "Meccanica statistica", 5° volume del corso "La fisica di Berkeley", Zanichelli, 1974 Bologna.

**In 6) e 7) viene tratta anche il caso della temperatura assoluta negativa.**

**In 7) la trattazione è imperniata sulla meccanica statistica di Maxwell-Boltzmann e Gibbs, chiarendo il significato probabilistico del 2° principio: il calore potrebbe passa-**

**re spontaneamente da un corpo freddo a uno caldo, ma data la grandezza del numero di Avogadro, il processo ha una probabilità così piccola, che a tutti gli effetti è zero.**