

**NOTE DEL CORSO DI FISICA PER STUDENTI
DI SCIENZE BIOLOGICHE. AA 2001-2002**

TERMODINAMICA

Prof. Valeria Ferrari

La termodinamica studia il comportamento interno dei sistemi fisici sia per evoluzione spontanea che per interazione con l'esterno.

Lo studio dei fenomeni termodinamici può essere affrontato sia dal punto di vista macroscopico e fenomenologico, definendo delle variabili di stato che caratterizzano gli stati di equilibrio di un sistema, sia dal punto di vista microscopico, attraverso la teoria cinetica dei gas e la meccanica statistica.

Utilizzeremo spesso come modello di sistema termodinamico il **gas perfetto**

GAS PERFETTO: gas estremamente rarefatto, in cui le interazioni tra molecole avvengono solo tramite urti perfettamente elastici. Come vedremo, un gas perfetto è completamente descritto da pressione, temperatura e densità, o meglio da due di queste grandezze macroscopiche perché c'è una relazione che le lega.

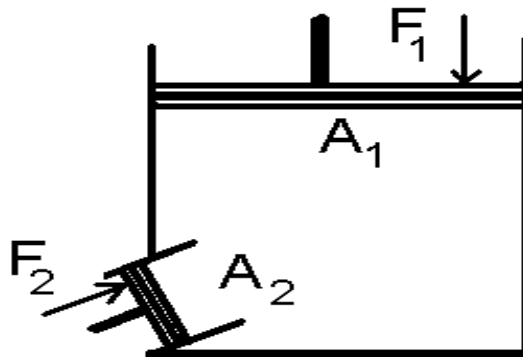
$$pV = nRT$$

NOTARE CHE: dare il volume e dare la densità di una certa quantità di gas perfetto è la stessa cosa, a patto che la densità sia costante. Se non lo è il volume è una misura della densità media

$$\bar{\rho} = \frac{m}{V} \quad \rightarrow \quad V = \frac{m}{\bar{\rho}}$$

PRESSIONE

Una forza esterna può essere applicata solo attraverso una parete rigida o un pistone:



- Se aumento F_2 dovrò aumentare anche F_1 e si vede sperimentalmente che

$$\frac{F_1}{A_1} = \frac{F_2}{A_2}, \quad \text{cioè} \quad P_1 = P_2$$

ma questa e' la legge di Pascal che avevamo gia' incontrato per i liquidi: una variazione di pressione si trasmette inalterata a tutto il fluido.

- Da quanto detto sopra si vede che il rapporto $\frac{F}{A}$ e' lo stesso dovunque lo si misuri e non dipende dall'orientazione del pistone.

Come si concilia questa affermazione con la legge di Stevino che afferma che la pressione varia con la profondita'?

Il fatto e' che quando trattiamo i gas trascuriamo l'effetto della gravita', da cui tale legge nasce.

TEMPERATURA

Per definire la temperatura dobbiamo prima definire il calore: Il calore deve essere una forma di energia: se strofino un corpo questo si riscalda:

energia cinetica (o lavoro) \longrightarrow calore

- Due corpi messi a contatto tendono a raggiungere la stessa temperatura

PRINCIPIO ZERO DELLA TERMODINAMICA

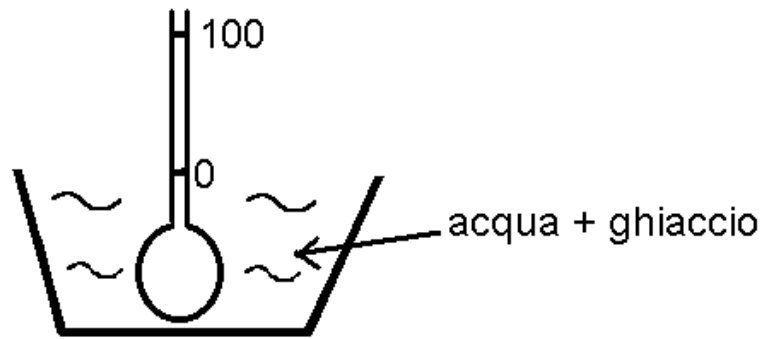
NOTARE CHE questa non e' ancora una definizione di temperatura, anzi e' ambigua proprio perche' non ho ancora definito T. Piuttosto, questa e' una definizione **operativa** di uguaglianza tra due temperature.

- **termometro** : vedo che ci sono delle proprieta' di solidi o liquidi che variano quando somministro calore: per esempio, volume, lunghezza, densita', pressione, colore, resistenza, suscettivita' magnetica etc. etc.

DECIDO DI USARE UNA DI QUESTE PROPRIETA', PER ESEMPIO IL VOLUME

MI METTO A $P = \text{cost}$

Immergo un bulbo di vetro con dentro un liquido e lo immergo in una bacinella A in cui c'e' acqua e ghiaccio



- suppongo che le pareti del bulbo non si deformino con il calore
- quando nella vaschetta A c'è acqua e ghiaccio segno una tacca sulla colonnina a livello del pelo del liquido e lo chiamo zero.
- **osservo che durante i cambiamenti di stato il volume del fluido non cambia**
- somministro del calore ad A finché l'acqua bolle. Segno una tacca sulla colonnina e la chiamo 100 (SCALA CELSIUS).
- divido la lunghezza tra le due tacche in cento parti uguali (scala Celsius)

COSI' HO COSTRUITO UN TERMOMETRO SCALA FAHRENHEIT

$$T_F = \frac{9}{5}T_C + 32^\circ.$$

Nel costruire il termometro abbiamo assunto che la variazione di volume sia proporzionale alla variazione di temperatura

$$dV = \text{cost } dt \rightarrow \int_{V_0}^V dV = \text{cost} \int_0^t dt \rightarrow V = V_0 + \text{cost } t$$

che, definendo $\alpha = \text{cost}/V_0$, si puo' scrivere come

$$V = V_0(1 + \alpha t)$$

α =coefficiente di dilatazione termica $[\alpha] = \frac{1}{[t]}$

V_0 =volume a $t = 0$

ATTENZIONE: t e' la temperatura, non confondere con il tempo!!

CRITICA: chi l'ha detto che V varia linearmente con la temperatura?

In realta' in generale si avra'

$$V \sim V_0(1 + \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3 + \dots)$$

ma per escursioni di temperatura ragionevolmente piccole possiamo assumere la dipendenza lineare.

La SCALA che fisso dipende

- dalla sostanza termometrica (α varia da sostanza a sostanza)
- dal fatto che il bulbo e la colonnina variano di volume

$$V = V_0[1 + (\alpha_{sostanza} - \alpha_{vetro})t]$$

- dal fatto che i punti fissi (ghiaccio+acqua e ebollizione dell'acqua) sono arbitrari. Nessuno mi vieta di mettere la tacca superiore alla temperatura di ebollizione dell'olio.

QUESTA DUNQUE NON E' UNA SCALA ASSOLUTA

INVECE DI UTILIZZARE LE VARIAZIONI DI VOLUME, POTREI COSTRUIRE UN TERMOMETRO UTILIZZANDO LE VARIAZIONI DI LUNGHEZZA DI UNA SBARRA.

Aumentando che le variazioni di lunghezza siano proporzionali alle variazioni di temperatura

$$dL = \text{cost } dt \quad \rightarrow \quad L = L_0(1 + \lambda t)$$

dove

$$\lambda = \frac{\text{cost}}{L_0}$$

che relazione c'è tra il coefficiente di dilatazione di volume α e quello di dilatazione di lunghezza λ ?

Siccome $V = L^3$, segue che

$$V = [L_0(1 + \lambda t)]^3$$

Se assumiamo $\lambda \ll 1$, possiamo sviluppare l'espressione $[L_0(1 + \lambda t)]^3$ in serie, trascurando i termini in λ^2 e λ^3

$$[L_0(1 + \lambda t)]^3 \sim L_0^3(1 + 3\lambda t)$$

quindi

$$V = L_0^3(1 + 3\lambda t) \rightarrow \alpha \sim 3\lambda$$

RICERCA DI UNA SCALA UNIVERSALE

- α è molto più grande nei **gas** che nei solidi o liquidi (la colonna di un termometro a gas si alza di più: meno errori)
- α varia poco tra un gas e l'altro, ma varia con la pressione. Facendo esperimenti con gas sempre più rarefatti si vede che

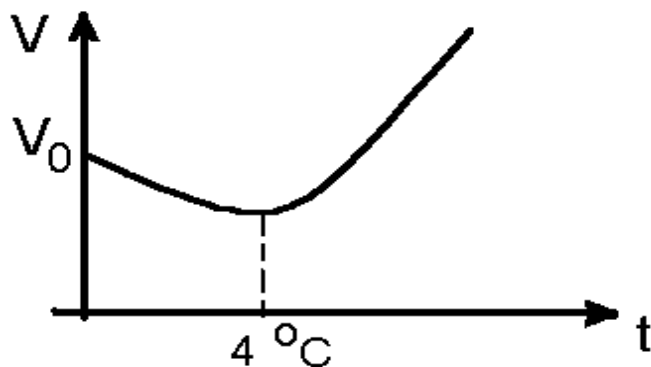
$$\alpha_{GP} \rightarrow \frac{1}{273.15} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

e il valore limite è uguale per tutti i **gas perfetti** Dunque per un gas perfetto a **pressione costante**

$$V = V_0[1 + (\alpha_{GP})t]$$

questa è la legge di **GAY-LUSSAC**

- vedremo piu' in la' che la scala fissata dalla legge di dilatazione dei volumi dei gas perfetti e' una scala termodinamica assoluta.
- La legge di GAY-LUSSAC vale non solo per un gas perfetto. Si trova che H_2 , O_2 , N_2 , aria e gas nobili si comportano come tali a meno che la temperatura non sia troppo bassa.
- Per l'acqua vale un discorso a parte. La variazione di volume in funzione della temperatura ha un andamento di questo tipo:

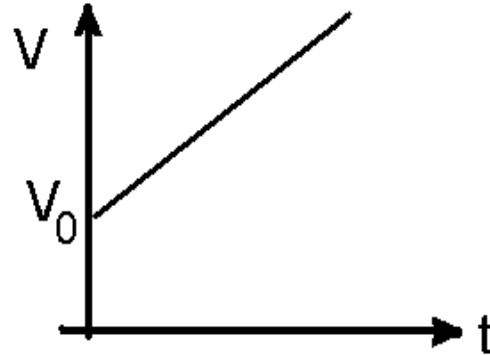
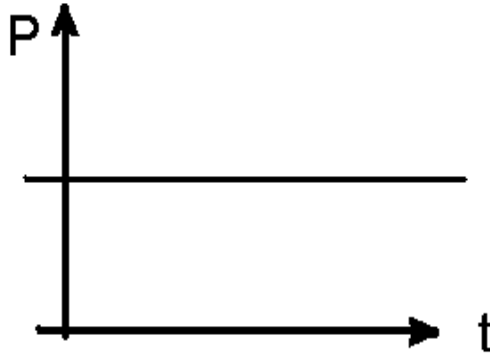


LEGGI DEI GAS PERFETTI: METTONO IN RELAZIONE TRA LORO LE GRANDEZZE MACROSCOPICHE CHE DESCRIVONO LO STATO DI UN GAS, CIOE' PRESSIONE, TEMPERATURA e VOLUME

PRIMA legge di GAY-LUSSAC: TRASFORMAZIONE ISOBARA

$$P = \text{costante}$$

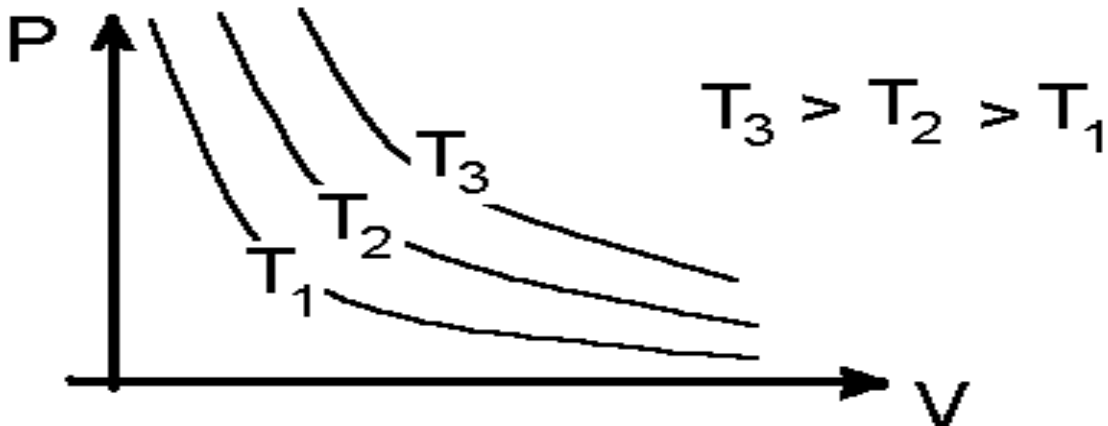
$$V = V_0(1 + \alpha t)$$



legge di BOYLE-MARIOTTE-LUSSAC: TRASFORMAZIONE ISOTERMA

$$T = \text{costante}$$

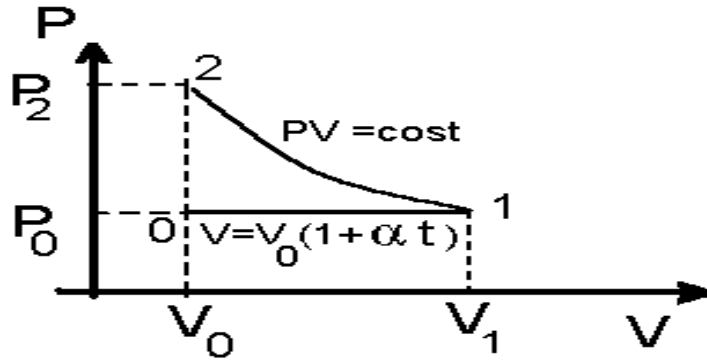
$$PV = \text{costante}$$



SECONDA legge di GAY-LUSSAC: TRASFORMAZIONE ISOCORA

$$V = \text{costante} \quad P = P_0(1 + \alpha t)$$

NOTARE: α e' lo stesso della prima legge. Possiamo derivare questa legge dalle due precedenti. Supponiamo di partire dallo stato O in figura, andare allo stato 1 lungo un'isobara e poi allo stato 2 che corrisponde allo stesso volume dello stato O, lungo un'isoterma (ATTENZIONE: $t_1 = t_2$)



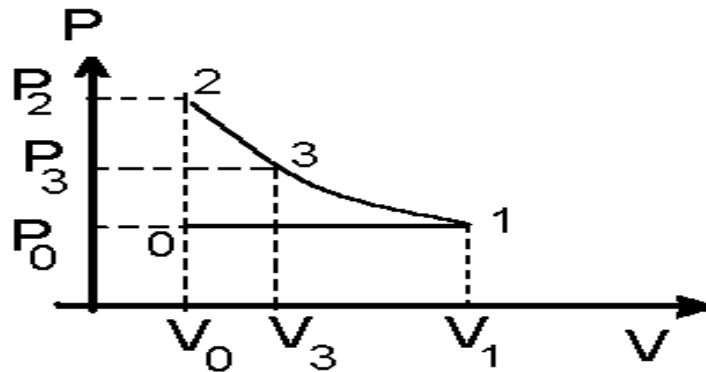
per l'isobara che passa per O e 1: $V_1 = V_0(1 + \alpha t_2)$

per l'isoterma che passa per 1 e 2: $P_0 V_1 = P_2 V_0$

da cui

$$P_2 = \frac{P_0 V_1}{V_0} = \frac{P_0 V_0 (1 + \alpha t_2)}{V_0} = P_0 (1 + \alpha t_2)$$

IMPORTANTE: la seconda legge di Gay-Lussac e' conseguenza delle altre due, quindi le tre variabili di stato P, V, T sono legate da una relazione, cioe' **NON** sono indipendenti. **CERCHIAMO UNA RELAZIONE TRA P, V, T**



Supponiamo di partire dallo stato O in figura, andare allo stato 1 lungo un'isobara e poi allo stato 3 lungo l'isoterma, e lo stato tre sia intermedio tra 1 e 2. (ATT. $t_1 = t_2 = t_3$)

per l'isobara che passa per O e 1: $V_1 = V_0(1 + \alpha t_1)$

per l'isoterma che passa per 1 e 3: $P_0V_1 = P_3V_3$

da cui

$$P_3V_3 = P_0V_0(1 + \alpha t_1) = P_0V_0(1 + \alpha t_3)$$

- divido per α

$$\frac{1}{\alpha} \cdot P_3V_3 = P_0V_0 \cdot \left(\frac{1}{\alpha} + t_3\right) \quad \rightarrow \quad \frac{P_3V_3}{\left(\frac{1}{\alpha} + t_3\right)} = \frac{P_0V_0}{\frac{1}{\alpha}}$$

- definisco

$$T_0 = \frac{1}{\alpha},$$

e quindi

$$\frac{P_3V_3}{(T_0 + t_3)} = \frac{P_0V_0}{T_0}$$

riscriviamo:

$$\frac{P_3V_3}{(T_0 + t_3)} = \frac{P_0V_0}{T_0}$$

Ora fisso una nuova scala di temperature, detta SCALA KELVIN:

$$T = t + T_0$$

dico cioè che

$$T = 0 \quad \text{QUANDO} \quad t = -T_0 = -\frac{1}{\alpha} = -273.15 \text{ } ^\circ\text{C}$$

e chiamo questa temperatura lo **ZERO ASSOLUTO**.

L'eq. precedente diventa

$$\frac{P_3V_3}{T_3} = \frac{P_0V_0}{T_0}$$

Essendo gli stati 0 e 3 del tutto arbitrari, concludiamo che

$$\frac{PV}{T} = \text{costante}$$

Questa e' L'EQUAZIONE DI STATO DEI GAS PERFETTI

- NOTARE CHE: se $t = -T_0 = -\frac{1}{\alpha}$

$$P = P_0(1 + \alpha t) = 0 \quad \text{e} \quad V = V_0(1 + \alpha t) = 0$$

cioe' pressione e volume si annullano allo **ZERO ASSOLUTO**

- L'unita' di misura viene scelta uguale a quella della scala Celsius.

$$\frac{PV}{T} = \text{costante}$$

QUANTO VALE LA COSTANTE?

- Osserviamo che se si fissano V e T , aumentando la massa del gas aumenta la pressione, quindi la costante deve dipendere dalla **massa di gas**
- Facciamo un esperimento. Fissiamo per esempio V e T . Prendo 2 g di idrogeno molecolare e trovo

$$\frac{PV}{T} = \text{costante}$$

Prendo un'altra sostanza e mi chiedo: **quanta ne devo mettere per avere la stessa costante?**. Sperimentalmente trovo che:

m in grammi	sostanza
2	H_2
28	A
32	O

Come giustifico questi dati? **RICORDARE: 2 grammi di H_2 mi danno una certa costante, e trovo la stessa costante se**

m in grammi	sostanza
28	A
32	O

Quante molecole ho in 2 grammi di H_2 ?

$$N_0 = \frac{2 \text{ g}}{\mu_{H_2}}, \quad \text{dove } \mu_{H_2} \text{ e' il peso molecolare dell'idrogeno.}$$

Ricordiamo che il peso molecolare di azoto e ossigeno e'

$$\mu_A = 14 \mu_{H_2}, \quad \text{e} \quad \mu_O = 16 \mu_{H_2},$$

quindi in 28 g di azoto e in 32 g di ossigeno avro'

$$N_A = \frac{28 \text{ g}}{\mu_A} = \frac{2}{\mu_{H_2}}, \quad N_O = \frac{32 \text{ g}}{\mu_O} = \frac{2}{\mu_{H_2}},$$

In conclusione, trovo la stessa costante perche' ho lo stesso numero di molecole!! Quindi posso scrivere

$$\text{costante} = kN,$$

dove k e' una costante che deve essere lo stesso per tutti i gas, e l'equazione di stato dei gas perfetti prende la forma

$$PV = kNT.$$

Come riscrivo l'eq. se ho il numero di moli invece del numero di molecole?

SAPPIAMO CHE: in 2 grammi di H_2 ci sono

$$N_0 = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ molecole}$$

N_0 = NUMERO di AVOGADRO

DEFINISCO UNA MOLE COME: la quantita' di sostanza in cui ci sono N_0 molecole.

Quindi: in una mole ho N_0 molecole, in n moli ne avro' $n \cdot N_0 = N$, e cioe'

$$n = \frac{N}{N_0}.$$

In conclusione il numero di moli di una data sostanza e' il rapporto tra il numero di molecole presenti e il numero di Avogadro

L'equazione di stato puo' essere riscritta cosi'

$$PV = knN_0T,$$

e se chiamiamo

$$R = kN_0 \quad \text{COSTANTE dei GAS PERFETTI}$$

$$PV = nRT$$

$$PV = kNT, \quad \text{oppure} \quad PV = nRT$$

VALORI DELLE COSTANTI

Data una mole di gas perfetto a $P = 1 \text{ atm}$ e $T = 0 \text{ }^\circ\text{C}$, questo occupa un volume $V \sim 22.415$ litri, per cui

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 22.415 \text{ litri}}{273.15} = 0.0821 \frac{\text{litri} \cdot \text{atm}}{\text{gradi} \cdot \text{mole}}$$

oppure

$$R = 0.0821 \frac{10^{-3} \text{m}^3 \cdot 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}}{\text{gradi} \cdot \text{mole}} = 8.314 \frac{\text{Joule}}{\text{gradi} \cdot \text{mole}}$$

e quindi

$$k = \frac{R}{N_0} = \frac{8,314}{6.022 \cdot 10^{23}} = 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Joule}}{k \cdot \text{mole}}$$

DEFINIZIONI

La velocità media $\langle v \rangle$ è definita come

$$\langle \vec{v} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{v}_i$$

La velocità quadratica media è

$$\langle v^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2$$

Poiché $v_i^2 = v_{xi}^2 + v_{yi}^2 + v_{zi}^2$, segue che

$$\begin{aligned} \langle v^2 \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [v_{xi}^2 + v_{yi}^2 + v_{zi}^2] = \\ &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{xi}^2 + \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{yi}^2 + \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{zi}^2 = \\ &= \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle, \end{aligned}$$

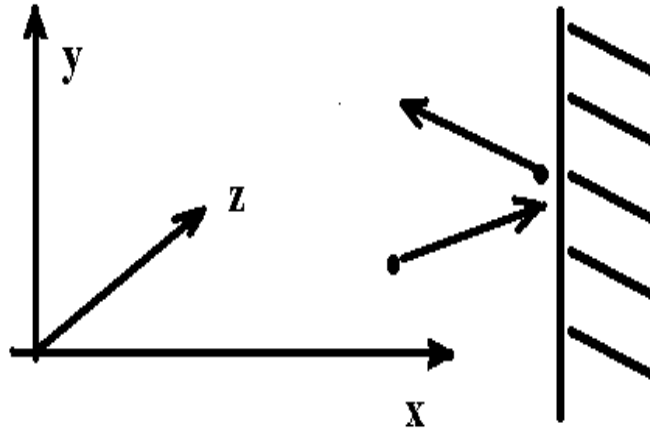
dove abbiamo definito

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{xi}^2, \quad \langle v_y^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{yi}^2, \quad \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{zi}^2,$$

In conclusione

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

URTO DI UNA PARTICELLA CONTRO UNA PARETE



Sia $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$ la velocità di una particella che urta contro la parete
1. Ricordiamo che se l'urto é elastico

$$v'_x = -v_x \quad v'_y = v_y \quad v'_z = v_z$$

Di conseguenza la variazione della sua quantità di moto

$$\Delta \vec{q} = m(\vec{v}' - \vec{v})$$

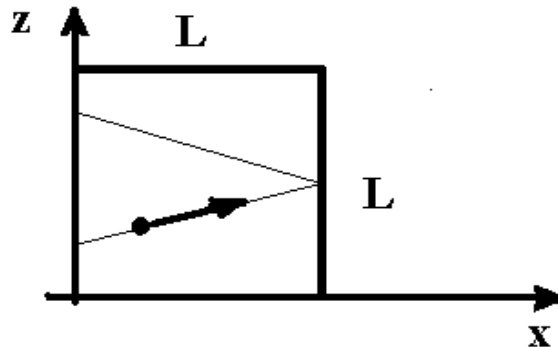
avrà le seguenti componenti:

$$\Delta q_x = -2mv_x \quad \Delta q_y = \Delta q_z = 0$$

TEORIA CINETICA DEI GAS

Ipotesi:

- gas perfetto
- numero elevatissimo di molecole
- il gas é cosí rarefatto che le particelle non interagiscono
- contano solo gli urti con le pareti e sono completamente elastici



Per ogni particella il tempo che intercorre tra un urto contro la parete e il successivo é

$$\Delta t = \frac{2L}{v_x}$$

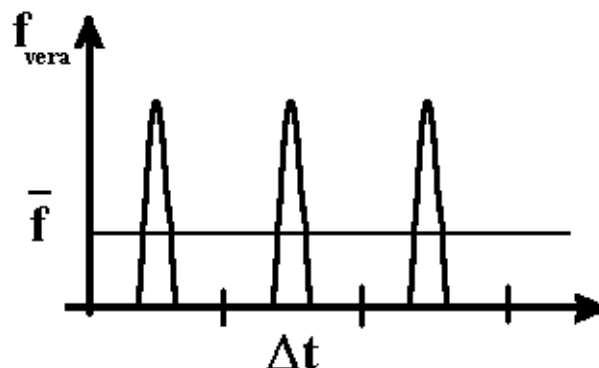
quindi la forza media che la parete esercita sulla particella é

$$\langle f_x \rangle = -\frac{2mv_x}{\Delta t} = -\frac{mv_x^2}{L}$$

e quella ricevuta dalla parete sará

$$\langle f_x \rangle = +\frac{mv_x^2}{L}$$

La forza reale esercitata da ogni particella sulla parete é



Dato che ci sono N particelle con velocità diverse, la forza media totale sarà (supponiamo che tutte abbiano la stessa massa m):

$$\langle F_x \rangle = \frac{1}{L} \sum_i m v_{x_i}^2 = \left(\frac{Nm}{L} \right) \frac{\sum_i v_{x_i}^2}{N} = \left(\frac{Nm}{L} \right) \langle v_x^2 \rangle$$

e analogamente per le altre forze medie che vengono esercitate sulle altre pareti

$$\langle F_y \rangle = \left(\frac{Nm}{L} \right) \langle v_y^2 \rangle$$

$$\langle F_z \rangle = \left(\frac{Nm}{L} \right) \langle v_z^2 \rangle$$

Ricordare inoltre che la velocità quadratica media $\langle v^2 \rangle$ è data da

$$\langle v^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_i (v_{x_i}^2 + v_{y_i}^2 + v_{z_i}^2) = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$$

A questo punto si fa un'ipotesi importante:

EQUIPARTIZIONE

Se non ci sono campi di forze esterni, in un gas non ci sono direzioni privilegiate, quindi

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{\langle v^2 \rangle}{3}$$

Ne segue che:

$$\langle F_x \rangle = \langle F_y \rangle = \langle F_z \rangle = \left(\frac{Nm}{L} \right) \frac{\langle v^2 \rangle}{3}$$

Poiché la pressione è pari a $F/S = F/L^2$, ne segue che la pressione esercitata dalle particelle sulle pareti è

$$P_x = P_y = P_z = P = \left(\frac{Nm}{L^3} \right) \frac{\langle v^2 \rangle}{3}$$

e cioè, essendo $V = L^3$:

$$PV = \frac{2}{3} N \left(\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \right) \quad (1)$$

Ma $\left(\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \right)$ è l'energia cinetica media delle molecole $\langle E_c \rangle$. Confrontando l'equazione con l'equazione di stato dei gas perfetti

$$PV = kNT \quad (2)$$

troviamo che

$$kNT = \frac{2}{3} N \langle E_c \rangle$$

da cui ricaviamo:

$$\langle E_c \rangle = \frac{3}{2}kT$$

cioé in un gas perfetto l'energia cinetica é proporzionale alla temperatura. **ATTENZIONE:** in questo modo abbiamo messo in relazione una grandezza non osservabile, $\langle E_c \rangle$, con una grandezza misurabile, T .

Altra conseguenza del fatto che $\langle E_c \rangle = \frac{3}{2}kT$. e' che essendo l'energia cinetica media

$$\langle E_c \rangle = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle$$

ne segue che la temperatura di un gas perfetto dipende dalla velocità quadratica media delle particelle.

Un modo alternativo per scrivere $\langle E_c \rangle$ é il seguente. Ricordando che

$$kN_0 = R$$

dove k é la costante di Boltzmann, N_0 il numero di Avogadro e R la costante dei gas perfetti, ne segue che

$$\langle E_c \rangle = \frac{3}{2} \frac{RT}{N_0}$$

e siccome il numero totale di particelle é $N = nN_0$:

$$\langle E_c \rangle = \frac{3}{2} \frac{nRT}{N}$$

cioé:

$$N\langle E_c \rangle = \frac{3}{2}nRT$$

dove $N\langle E_c \rangle$ é l'energia cinetica totale del gas.

ATTENZIONE: finora abbiamo supposto che le molecole (o particelle) traslassero solamente, cioè abbiamo considerato le molecole come puntiformi!

Gli urti sono elastici?

Per avere un urto anelastico con la parete, questa dovrebbe cedere alle particelle una certa quantità di energia. Però sappiamo che un atomo assorbe energia quantizzata, pari alla differenza di energia tra i suoi livelli energetici, e questa è molto grande a temperatura ambiente. Quindi negli urti la parete dovrebbe cedere una quantità di energia enorme. Se invece il gas è caldissimo, bastano piccole quantità di energia e gli urti potrebbero essere anelastici.

Abbiamo inoltre assunto che le particelle non urtino tra loro. Si può però dimostrare che anche se ci sono urti, in media si riottiene lo stesso risultato.

ATTENZIONE: è cruciale, in tutta la trattazione precedente, l'ipotesi che ci sia un numero elevatissimo di particelle, in modo che le operazioni di media abbiano significato.

VERIFICA DELLE IPOTESI: È lecito trascurare la gravità

Se per esempio la scatola ha lato $L = 1$ m, ed essendo $\mu_{2H} = 1.7 \cdot 10^{-27}$ kg il peso molecolare dell'idrogeno, la variazione di energia potenziale tra il soffitto e il fondo della scatola è

$$\Delta E_p = \mu_{2H} g \Delta z = 1.7 \cdot 10^{-27} \cdot 9.8 \cdot 1 \simeq 17 \cdot 10^{-27} J,$$

mentre l'energia cinetica media a temperatura ambiente è

$$\langle E_c \rangle = \frac{3}{2} kT = 1.5 \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 288 \simeq 6 \cdot 10^{-21} J,$$

quindi il rapporto tra la variazione di energia potenziale e energia cinetica media è

$$\frac{\Delta E_p}{\langle E_c \rangle} \simeq 3 \cdot 10^{-6}.$$

Ovviamente questo non è vero se prendo grossi dislivelli, come avviene per esempio nell'atmosfera.

L'**equipartizione** é un'ipotesi cruciale: abbiamo assunto che nel gas non ci siano direzioni privilegiate.

DOMANDA:

Se immetto particelle di dimensioni finite nella scatola, tutte con velocità diretta lungo l'asse x , é possibile raggiungere una configurazione finale che sia isotropa?

Il **teorema H di Boltzmann** asserisce che questo é possibile, basta aspettare un tempo sufficiente e il sistema si dispone nella configurazione in cui

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle.$$

Questa é la configurazione piú probabile perché é l'unica che non varia nel tempo. In questa situazione si parla di **equilibrio dinamico o stazionario**.

DISTRIBUZIONE DELLE VELOCITA' ALL'INTERNO DI UN GAS

Mettiamoci nel riferimento del centro di massa del gas. Rispetto a questo la velocità media delle particelle $\langle v \rangle$ sarà nulla, ma la velocità quadratica media $\langle v^2 \rangle$ **NO**.

Siccome abbiamo un elevatissimo numero di particelle, non ha senso chiedere quante particelle abbiano velocità v , ma possiamo chiedere quante hanno velocità compresa tra v e $v + dv$.

Questa informazione è data dalla **funzione di distribuzione**, che è stata calcolata da Maxwell e Boltzmann facendo solamente l'ipotesi dell'**EQUIPARTIZIONE dell'ENERGIA**.

Il numero dN di particelle con velocità compresa tra v e $v + dv$ sarà proporzionale al numero totale di particelle, N_{tot} , all'intervallo di velocità dv e alla probabilità, che chiamiamo $f(v)$, di trovare una particella con velocità compresa in quell'intervallo:

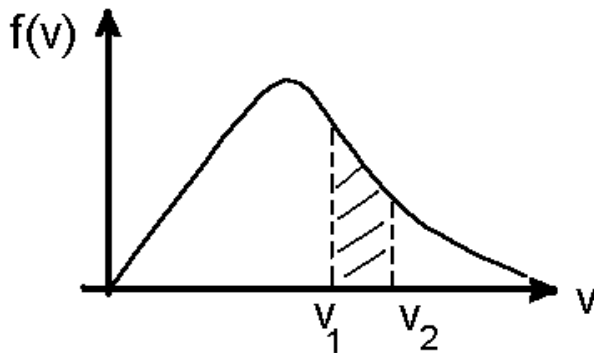
$$dN = N_{\text{tot}} f(v) dv \quad (3)$$

FUNZIONE DI DISTRIBUZIONE DI MAXWELL-BOLTZMANN

$$f(v) = C v^2 e^{-\frac{1}{2} \cdot \frac{mv^2}{kT}},$$

m è la massa delle particelle (assunte tutte uguali) e la costante di normalizzazione è data da

$$C = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}}$$



$$f(v) dv = \frac{dN}{N_{\text{tot}}} =$$

= (numero di particelle con velocità compresa tra v e $v + dv$) / (numero totale particelle)

- La probabilità di trovare una particella con velocità compresa tra zero e infinito sarà

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = 1.$$

- Per calcolare quante particelle hanno velocità compresa tra v_1 e v_2

$$N_{tot} \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv = \text{numero di part. con } v_1 < v < v_2.$$

Come calcolare la velocità quadratica media?

Se dN è il numero di particelle con velocità tra v e $v+dv$, la velocità quadratica media sarà

$$\langle v^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2 = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v^2 dN$$

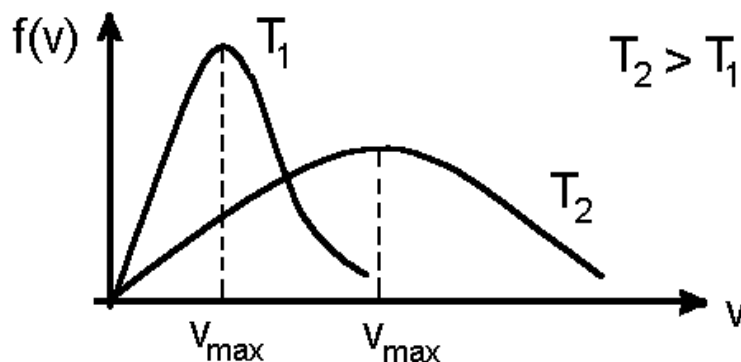
Poiché

$$dN = N f(v) dv,$$

allora

$$\langle v^2 \rangle = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v^2 N f(v) dv = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv.$$

Se la temperatura T aumenta, $f(v)$ si abbassa e si allarga, perché si ha maggiore probabilità di trovare particelle con velocità grande. Il valore della velocità per cui $f(v)$ ha un massimo corrisponde al valore più probabile della velocità.



COME SI MISURA IL CALORE? DEFINIZIONE OPERATIVA

$$dQ = CdT, \quad \text{oppure} \quad dQ = cMdT.$$

NOTARE la convenzione: se T aumenta $dT > 0$ e $dQ > 0$, cioè si assume che se il corpo assorbe calore dQ è positivo, mentre è negativo se lo cede.

- C è la capacità termica, $C = \frac{dQ}{dT}$
cioè è la quantità di calore dQ da somministrare a un corpo perché la sua temperatura si innalzi di dT .
unità di misura: $C = [\text{cal}]/[\text{grado}]$
- c è il calore specifico $c = \frac{dQ}{MdT}$
cioè è la quantità di calore dQ da somministrare a una massa M , perché la sua temperatura si innalzi di dT .
unità di misura: $C = [\text{cal}] / [\text{grado grammo}]$
 c dipende dalla sostanza. Per esempio

$$c_{\text{acqua}} = 1 \frac{\text{cal}}{^{\circ}\text{C} \cdot \text{g}} \quad c_{\text{piombo}} = 0.0305 \frac{\text{cal}}{^{\circ}\text{C} \cdot \text{g}}$$
$$c_{\text{alluminio}} = 0.215 \frac{\text{cal}}{^{\circ}\text{C} \cdot \text{g}} \quad c_{\text{alcoetilico}} = 0.58 \frac{\text{cal}}{^{\circ}\text{C} \cdot \text{g}}$$

ATTENZIONE: assumiamo che C e c siano delle costanti, ma questo è vero solo per intervalli ragionevolmente piccoli di temperature, perché in realtà variano con la temperatura.

INOLTRE: il calore specifico dell'acqua è definito pari a $1 \frac{\text{cal}}{^{\circ}\text{C} \cdot \text{g}}$ tra 14.5°C e 15.5°C .

- Definiamo **SORGENTE TERMICA** un dispositivo che ha capacità termica infinita $C \rightarrow \infty$. Cioè, una sorgente cede calore senza variare la sua temperatura.

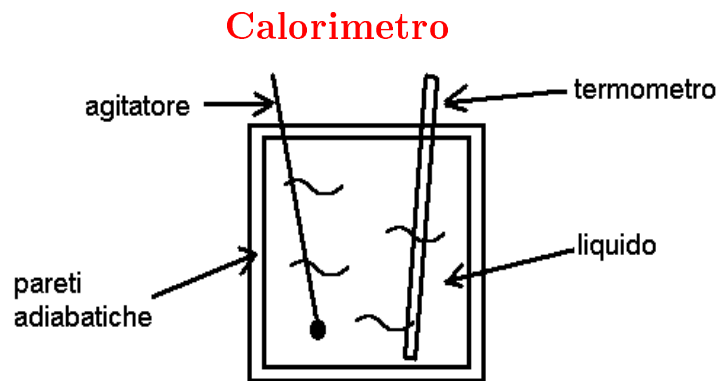
Si osserva che durante i cambiamenti di stato la temperatura rimane costante. La quantità di calore da somministrare a una massa dM di una certa sostanza affinché cambi di stato è

$$dQ = \lambda dM,$$

dove λ e' detto **calore latente (di fusione, di evaporazione etc.)**.
Per esempio il calore latente di fusione del ghiaccio e'

$$\lambda = 80 \frac{\text{cal}}{\text{g}}.$$

Come si misura il calore specifico?



- All'interno del recipiente c'è un liquido di cui conosco c_l , un agitatore e un termometro di cui conosco c_a e c_t , a una certa temperatura T_i . Le pareti sono adiabatiche (il sistema non scambia calore con l'esterno)
- Immergo un corpo di massa M , temperatura T_0 e calore specifico c_x ignoto ; mescolo con l'agitatore e misuro la temperatura finale

Siano Q_1 e Q_2 le quantità di calore assorbite o cedute dal corpo e dal calorimetro, rispettivamente

$$Q_1 = \int_{T_0}^{T_F} c_x M dT = c_x M (T_F - T_0)$$

$$Q_2 = \int_{T_i}^{T_F} [c_l M_l + c_a M_a + c_t M_t] dT = [c_l M_l + c_a M_a + c_t M_t] (T_F - T_i)$$

Poiche' non si e' disperso calore la somma delle quantità di calore assorbite e cedute deve essere = 0

$$c_x M (T_F - T_0) + [c_l M_l + c_a M_a + c_t M_t] (T_F - T_i) = 0.$$

Da questa equazione si trova c_x .

Se nel calorimetro c'è acqua e ghiaccio (calorimetro a ghiaccio), bisognerà mettere nel bilancio energetico anche il calore di fusione $\Delta Q = \lambda \Delta M$, necessario per fondere una certa massa di ghiaccio che si misurerà'.

COME SI DEFINISCONO I CALORI SPECIFICI DEI GAS?

Definiamo il **calore specifico molare**

$$c = \frac{dQ}{ndT} \quad \rightarrow \quad [cal]/[grado\ mole]$$

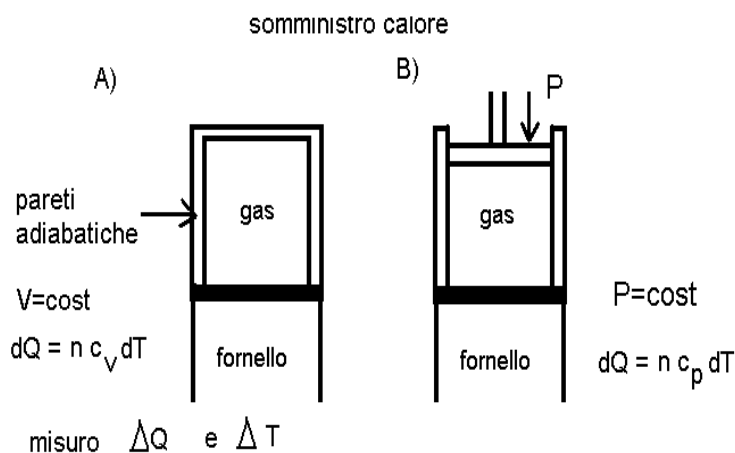
Siccome possiamo somministrare (o sottrarre) il calore in infiniti modi diversi, **avremo infiniti calori specifici**:

il calore specifico di un gas dipende dalla trasformazione termodinamica cui il gas e' sottoposto

per esempio, si definiscono il calore specifico a pressione costante c_p e quello a volume costante c_v

$$c_p = \left(\frac{dQ}{ndT} \right)_{P=cost}, \quad c_v = \left(\frac{dQ}{ndT} \right)_{V=cost}$$

COME MISURARLI?



Come varia la temperatura di un corpo nel tempo?

Sia T_0 la temperatura ambiente e $T > T_0$ la temperatura di un corpo. Il corpo si raffredda cedendo calore all'ambiente. Come varia dQ_{ceduta} in funzione del tempo t ?

Facciamo l'ipotesi che dQ sia proporzionale all'intervallo di tempo considerato dt , e alla differenza di temperatura

$$dQ = -k(T - T_0)dt. \quad (4)$$

ATTENZIONE: nella formula precedente k e' una costante che dipende dal materiale di cui e' fatto il corpo, t e' il tempo, T

la temperatura. Inoltre abbiamo messo il segno meno perche' il corpo cede calore

Sappiamo anche che

$$dQ = cMdT, \quad (5)$$

e combinando la (1) e la (2)

$$cMdT = -k(T - T_0)dt \quad \rightarrow \quad \frac{dT}{(T - T_0)} = -\frac{k}{Mc}dt$$

che integrata da'

$$\int_{T_{in}}^{T(t)} \frac{dT}{(T - T_0)} = -\int_0^t \frac{k}{Mc}dt \quad \rightarrow \quad \log \frac{T(t) - T_0}{T_{in} - T_0} = -\frac{k}{Mc}t$$

elevando entrambi i membri alla e

$$\frac{T(t) - T_0}{T_{in} - T_0} = e^{-\frac{k}{Mc}t}, \quad \rightarrow \quad T(t) = T_0 + (T_{in} - T_0)e^{-\frac{k}{Mc}t}.$$

Definiamo τ , la costante di tempo che indica quanto e' rapido il trasferimento di calore

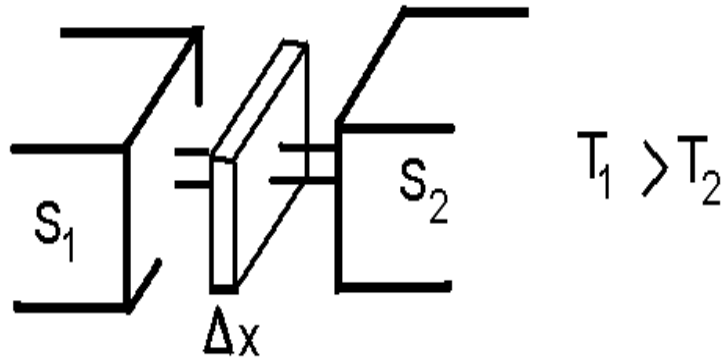
$$\tau = \frac{1}{\frac{k}{Mc}}$$

ATTENZIONE: abbiamo assunto $dQ/dt \sim \Delta T$, ma, a meno che non si considerino piccoli intervalli di temperatura si ha che $dQ/dt = \alpha\Delta T + \beta(\Delta T)^2 + \dots$

COME SI TRASMETTE IL CALORE?

- **CONDUZIONE**: contatto tra corpi solidi; non c'è movimento di materia.

Caso semplice: due sorgenti a contatto con una lamina di superficie A e spessore Δx



La quantità di calore che fluisce attraverso la lamina in un tempo dt è

$$dQ = \lambda \frac{A}{\Delta x} (T_1 - T_2) dt \quad T_1 > T_2$$

(Per esempio T_1 può essere un fornello e T_2 l'ambiente.)

QUINDI

$$\frac{dQ}{dt} = \lambda \frac{A}{\Delta x} (T_1 - T_2).$$

$\frac{dQ}{dt}$ è il **flusso di calore**

λ è la conducibilità termica del materiale

$$[\lambda] = \frac{[Q][l]}{[t][l^2][T]} = \frac{[Q]}{[t][l][T]} \rightarrow \frac{\text{Watt}}{\text{mk}}$$

A temperatura ambiente

$$\begin{array}{ll} \text{rame} & \lambda \sim 1 \frac{\text{cal}}{\text{s m k}} \\ \text{aria} & \lambda \sim 6 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cal}}{\text{s m k}} \end{array} \quad \text{vetro} \quad \lambda \sim 3 \cdot 10^{-2} \frac{\text{cal}}{\text{s m k}}$$

quindi l'aria isola, rispetto alla conduzione, molto bene (meglio del polistirolo)

CONVEZIONE NATURALE

Il fenomeno va messo in relazione con il **principio di Archimede**: il fluido a contatto con una sorgente si riscalda, localmente il suo volume aumenta e la densita' diminuisce. A questo punto il peso della porzione di fluido diventa inferiore alla spinta di Archimede, e quindi il fluido riscaldato sale. Man mano che sale pero' si raffredda e avviene il processo inverso: la densita' diminuisce finche' il peso diventa minore della spinta di Archimede e il fluido riscende. Quindi si generano delle correnti ascensionali e discensionali.

Legge sperimentale

$$\frac{dQ}{dt} = k(T - T_0)^m \quad 1.25 < m < 1.33.$$

Questa e' per esempio la convezione che genera le correnti nel mare o i venti nell'atmosfera. La variabilita' del coefficiente m dipende dal fatto che la convezione sia laminare o turbolenta.

CONVEZIONE ARTIFICIALE: La convezione puo' essere forzata da pale o pompe.

IRRAGGIAMENTO: un corpo si raffredda anche se e' nel vuoto, perche' irraggia (per esempio il sole!).

La teoria termodinamica dell'irraggiamento e' stata elaborata da Boltzmann nel secolo scorso ed e' stata alla base della successiva elaborazione della meccanica quantistica (teoria del corpo nero)

RISULTATI PRINCIPALI

Nel vuoto

$$\frac{dE}{dt} = \epsilon\sigma T^4,$$

- E e' l'energia assorbita o emessa **per unita' di superficie**
- ϵ e' il coefficiente di assorbimento (ed emissione): vale 1 se la superficie e' nera e ruvida, ed e' circa zero per superfici bianche e riflettenti. Una superficie scura assorbe e emette piu' energia di una chiara.

- Assorbimento ed emissione soddisfano la stessa legge

ISOLAMENTO TERMICO: ESEMPI

il termos e' argentato all'interno perche' le superfici argentate hanno un bassissimo coefficiente di assorbimento.

Inoltre c'e' un'intercapedine piena d'aria tra i due recipienti, perche' l'aria conduce pochissimo. Meglio sarebbe il vuoto che non conduce e non ha correnti convettive.

Perche' ci vestiamo di lana? La lana e' cattiva conduttrice di calore, (bassissima conducibilita' termica) quindi non disperde il calore del corpo.

IN CHE UNITA' MISURIAMO IL CALORE

Abbiamo definito il calore attraverso l'equazione

$$Q = Mc\Delta T,$$

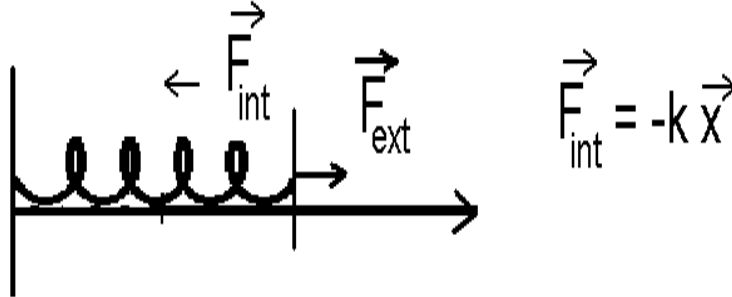
dove c e' il calore specifico della massa M cui si somministra calore e la cui variazione di temperatura ΔT si misura.

Si definisce **caloria** la quantita' di calore necessaria a far innalzare la temperatura di un grammo di acqua da $14.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $15.5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

LAVORO IN MECCANICA

$$L_{AB} = \int_A^B \vec{F} \cdot d\vec{s} \quad \rightarrow \quad \delta L = \vec{F} \cdot d\vec{s}$$

Scrivo δL perché posso scrivere dL solo se \vec{F} è una forza conservativa (ricordare che in questo caso dL è un differenziale esatto e perciò posso definire la funzione energia potenziale $dL = -dU$)



Supponiamo di applicare una forza \vec{F}_{ext} a una molla e allungiamola piano piano in modo che ad ogni istante

$$\vec{F}_{ext} + \vec{F}_{int} = 0 \quad \rightarrow \quad L_{ext} + L_{int} = 0,$$

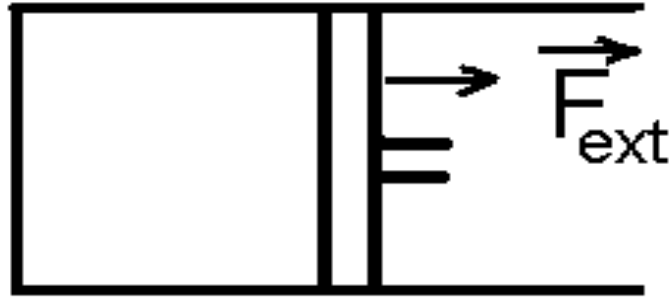
dove

$$L_{int} = -L_{ext} = - \int_A^B \vec{F}_{ext} \cdot d\vec{s}$$

cioè abbiamo espresso il lavoro fatto dalle forze interne tramite quello che sappiamo di aver fatto dall'esterno. In generale se il processo non è lento

$$L_{int} \neq -L_{ext}$$

LAVORO IN TERMODINAMICA



Supponiamo di applicare al pistone una forza esterna, e di farlo espandere così lentamente che la trasformazione sia una **successione di stati di equilibrio** tali che

$$\vec{F}_{ext} + \vec{F}_{int} = 0.$$

Poiché

$$p_{ext} = \frac{|\vec{F}_{ext \perp}|}{A} \quad \text{e} \quad p_{int} = \frac{|\vec{F}_{int \perp}|}{A}$$

segue che

$$p_{ext} = p_{int}.$$

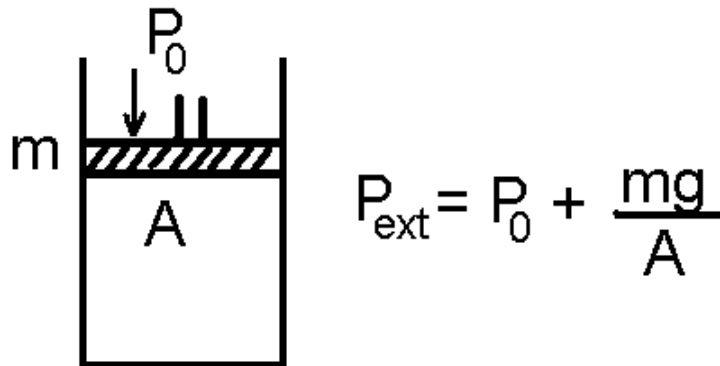
Siccome conosciamo \vec{F}_{ext} , possiamo calcolare il lavoro **fatto dal gas** attraverso il calcolo del lavoro fatto dalla forza esterna sul gas. Infatti:

$$L_{int} = -L_{ext} = - \int_A^B p_{ext} A dx = - \int_A^B p_{ext} dV$$

Quindi

$$L_{int} = - \int_A^B p_{ext} dV$$

Altro esempio



Abbiamo affermato che, per essere una successione di stati di equilibrio, una trasformazione deve essere lenta:

Lenta rispetto a cosa?

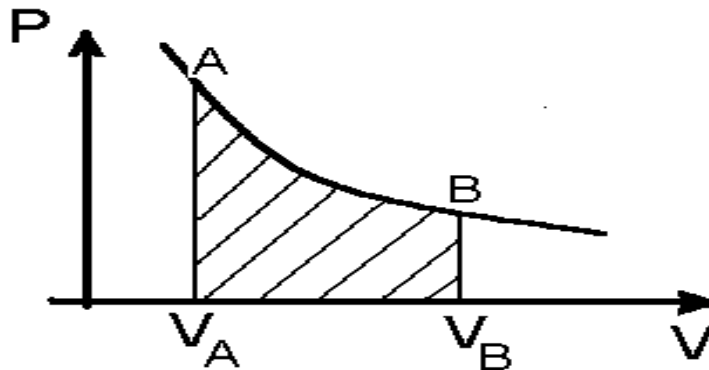
Rispetto alla radice quadrata della velocità quadratica media delle molecole (che è poi legata alla velocità del suono nel gas)

$$\sqrt{v^2}$$

Questa richiesta è necessaria perché il gas deve avere il tempo di mettersi in equilibrio in modo tale che istante per istante la pressione interna uguagli quella esterna.

Supponiamo ora di conoscere come varia la pressione in una trasformazione termodinamica: come calcoliamo il lavoro fatto dal gas?

per esempio supponiamo di avere un gas perfetto che esegue una trasformazione reversibile a temperatura costante



$$pV = nRT \quad \rightarrow \quad p = \frac{nRT}{V}$$

e il lavoro sarà

$$L_{gas} = \int_A^B p \, dV = \int_A^B \frac{nRT}{V} \, dV = nRT \log \frac{V_B}{V_A},$$

dove T è la temperatura a cui avviene la trasformazione.

Quanto vale L_{ext} ?

$$L_{ext} = -L_{int} = -nRT \log \frac{V_B}{V_A}$$

Il lavoro è l'area sotto la curva che descrive la trasformazione

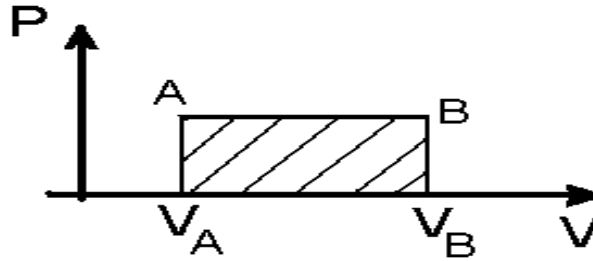
nel piano ($p - V$) e, a parità di stato e' iniziale e finale, e' diverso a seconda della trasformazione eseguita. QUINDI: in generale il lavoro in termodinamica NON e' associato a forze conservative

- Il lavoro in un ciclo (trasf. in cui si torna allo stato iniziale) NON e' zero.

ALTRI ESEMPI

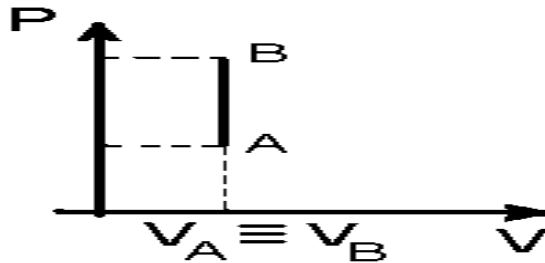
$$L_{AB} = \int_A^B p dV$$

Trasformazione isobara



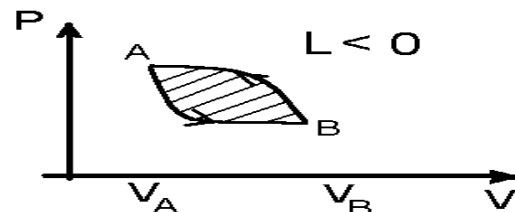
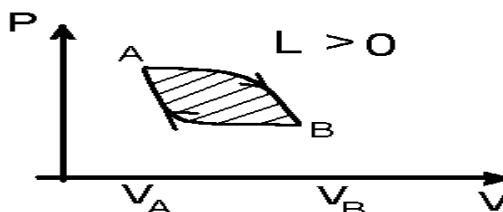
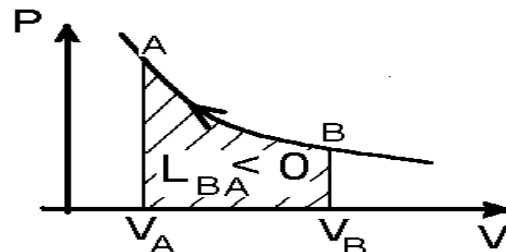
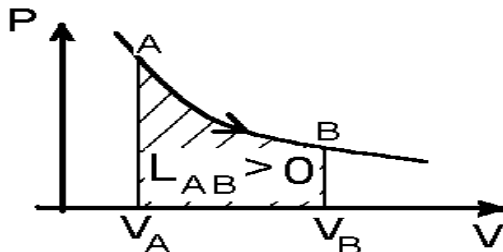
$$L_{AB} = \int_A^B p dV = p (V_B - V_A)$$

Trasformazione isocora



$$L_{AB} = 0$$

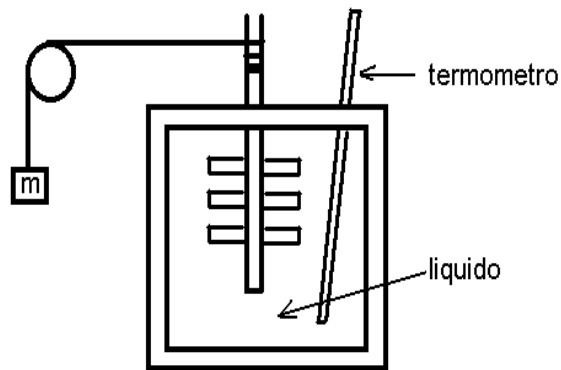
Lavoro positivo e lavoro negativo



$$L_{AB} + L_{BA} > 0$$

$$L_{AB} + L_{BA} < 0$$

PRIMA ESPERIENZA DI JOULE



- il recipiente ha pareti adiabatiche
- all'interno c'è un liquido + termometro
- il mulinello viene fatto girare per esempio facendo cadere il peso a velocità costante

Si trova che man mano che il peso scende il liquido si riscalda e misurando ΔT si può calcolare la quantità di calore prodotta:

$$Q = M_{liq}c_{liq}\Delta T.$$

PERCHE' IL LIQUIDO SI RISCALDA? Per attrito tra le pale del mulinello e il liquido.

Il lavoro fatto per far scendere il peso si trasforma interamente in calore

$$mg\Delta z = JQ,$$

dove **J** è una costante di proporzionalità dovuta al fatto che Q è espresso in calorie e il lavoro è espresso in Joule.

L'esperimento viene ripetuto altre volte:

- Si cambia la massa m per verificare che la legge di proporzionalità non dipenda dal lavoro fatto.
- Si cambia il liquido per vedere che il risultato non dipenda dal liquido scelto:

SI TROVA SEMPRE

$$L = JQ,$$

dove

$$\mathbf{J} = 4.184 \frac{\text{Joule}}{\text{caloria}}$$

Definiamo quindi l'**equivalente meccanico della caloria**: per innalzare di ΔT la temperatura di una certa massa M di sostanza o gli somministriamo una quantita' di calore

$$Q = Mc\Delta T,$$

oppure facciamo un lavoro, per esempio tramite il mulinello di Joule, pari a

$$L = \mathbf{J}Q.$$

**COSA CONCLUDIAMO DALL'ESPERIMENTO DI JOULE?
IL CALORE E' UNA FORMA DI ENERGIA, E CALORE E LA-
VORO SI POSSONO TRASFORMARE L'UNO NELL'ALTRO.**

CONSEGUENZA IMPORTANTE DELL'ESPERIMENTO DI JOULE

Supponiamo di eseguire un ciclo cosiffatto

- facciamo un lavoro L_{AB}^{ext} con il mulinello di Joule e sappiamo che il fluido assorbe

$$L_{AB}^{ext} = Q_{AB}, \quad (6)$$

(non abbiamo messo la costante \mathbf{J} perche' supponiamo di misurare calore e lavoro nelle stesse unita': o entrambi in Joule o in calorie)

- sottraiamo al liquido la quantita' di calore

$$Q_{BA} = -Q_{AB}. \quad (7)$$

Il gas torna dunque nello stato iniziale, e per la (6) e (7) si ha che

$$L_{AB}^{ext} + Q_{BA} = 0.$$

Questa equazione vale in generale e possiamo affermare che in un qualsiasi ciclo termodinamico **la somma dei calori scambiati e dei lavori fatti sul sistema e' uguale a zero**, cioe'

$$\text{in un ciclo} \quad \sum L_i^{ext} + \sum Q_i = 0. \quad (8)$$

Riscriviamo l'equazione

$$\text{in un ciclo} \quad \sum L_i^{ext} + \sum Q_i = 0. \quad (9)$$

lavoro e calore sono misurati nelle stesse unita'

Ricordiamo la definizione di energia potenziale in meccanica: supponiamo che il lavoro fatto da una forza non dipenda dal cammino percorso, ma solo dalla posizione iniziale e finale (forza conservativa); se cio' accade, **il lavoro fatto dalla forza in un ciclo sara' zero**, e si puo' definire una funzione, **energia potenziale** tale che :

$$\Delta U_{AB} = -L_{AB}.$$

L'energia potenziale e' una **funzione di stato**.

Analogamente, l'eq. (9) dice che esiste una grandezza,

$$\sum L_i^{ext} + \sum Q_i$$

che valutata su un qualsiasi ciclo (cioe' stato iniziale= stato finale) e' zero; questo vuol dire che se la valuto tra uno stato A e uno stato B con $A \neq B$, il risultato non dipendera' dalla trasformazione che ha portato il sistema da A a B, ma solo dagli stati stessi. Quindi, come in meccanica, potremo definire una **funzione di stato** che chiamiamo **energia interna** U tale che

$$\Delta U_{AB} = \sum L_{AB}^{ext} + \sum Q_{AB},$$

o, usando la notazione comune

$$\Delta U = L^{ext} + Q,$$

dove per L^{ext} si intende la somma dei lavori fatti per far passare il sistema da uno stato A a uno stato B, e Q sono le somme dei calori scambiati.

PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Data una qualsiasi trasformazione di un sistema termodinamico

$$\Delta U = L^{ext} + Q,$$

oppure

$$\Delta U = -L^{int} + Q,$$

Questa equazione generalizza la legge di conservazione dell'energia meccanica, includendo anche gli scambi di energia termica

Se la trasformazione e' infinitesima scriveremo

$$dU = \delta L^{ext} + \delta Q, \quad \text{oppure} \quad dU = -\delta L^{int} + \delta Q.$$

Ricordiamo che

- dU e' un differenziale esatto, perche' U e' una funzione di stato, quindi se integrato tra A e B il risultato **non** dipendera' dalla trasformazione
- δL^{ext} e δQ sono il lavoro fatto **sul** sistema e il calore scambiato (positivo se assorbito e negativo se ceduto dal sistema); non sono differenziali esatti : se integrati tra A e B il risultato dipendera' dalla trasformazione.

La funzione di stato ENERGIA INTERNA

In generale l'energia interna dipende da tanti parametri che variano da sistema a sistema

$$U = U(p, V, T, \text{ compos. chimica, etc..})$$

Assegnare U significa assegnare un'equazione di stato.

Per i gas bastano due variabili

$$U = U(V, T), \quad \text{oppure} \quad U = U(p, T), \quad \text{oppure} \quad U = U(p, V).$$

Allora una variazione infinitesima di energia interna si puo' esprimere nel modo seguente

$$\begin{aligned} dU &= \frac{\partial U}{\partial V} dV + \frac{\partial U}{\partial T} dT, & \text{oppure} & & (10) \\ dU &= \frac{\partial U}{\partial p} dp + \frac{\partial U}{\partial T} dT, & \text{o anche} & & \\ dU &= \frac{\partial U}{\partial p} dp + \frac{\partial U}{\partial V} dV, & & & \end{aligned}$$

I coefficienti si misurano. Per esempio, supponiamo di fare una trasformazione a $T = \text{cost}$; dalla (10) si trova

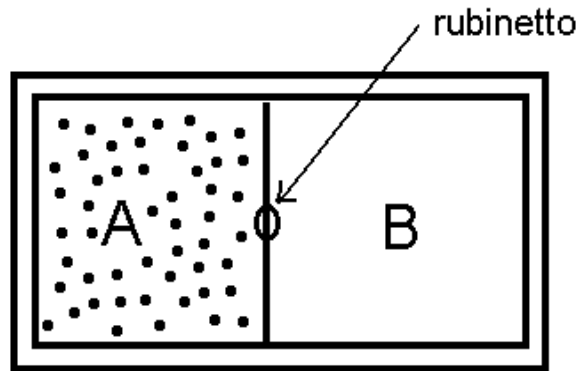
$$dU = \frac{\partial U}{\partial V} dV,$$

e siccome per il primo principio

$$dU = \delta L^{ext} + \delta Q,$$

misurando il lavoro fatto dall'esterno δL^{ext} e la quantita' di calore ceduta o sottratta al gas δQ si ricava dU , e conoscendo di quanto e' variato il volume dV si puo' stimare $\frac{\partial U}{\partial V}$.

SECONDA ESPERIENZA DI JOULE



- il recipiente ha pareti indeformabili, adiabatiche ed e' diviso in due parti, A e B. All'inizio in A c'e' un gas a una certa temperatura, e in B il vuoto.
- Si apre il rubinetto che consente al gas di fluire in B.
N.B. NON SI FA ALCUN LAVORO SUL GAS
- Questa trasformazione si dice **espansione libera**; e' irreversibile e adiabatica (non viene scambiato calore con l'esterno)
Alla fine dell'espansione si misura la temperatura.
- L'esperimento fu ripetuto con gas sempre piu' rarefatti, e Joule trovo' che la temperatura finale era tanto piu' vicina a quella iniziale, quanto piu' il gas era rarefatto e prossimo al comportamento di un gas perfetto. Ne dedusse quindi che

In un'espansione libera, la temperatura di un gas perfetto rimane costante.

Cosa deduciamo dall'esperienza di Joule?

Sappiamo dal Primo Principio che nella trasformazione
 $\Delta U = L^{ext} + Q$.

Essendo

$$L^{ext} = 0, \quad e \quad Q = 0 \quad \rightarrow \quad \Delta U = 0.$$

Scriviamo l'espressione di dU , scegliendo come variabili indipendenti V e T , ricordando che T non varia

$$dU = \frac{\partial U}{\partial V} dV + \frac{\partial U}{\partial T} dT = \frac{\partial U}{\partial V} dV;$$

ma $dU = 0$, quindi essendo $dV \neq 0$ segue che

$$\frac{\partial U}{\partial V} = 0,$$

cioe' l'energia interna del gas perfetto non dipende da V . Ora scegliamo come variabili indipendenti p e T , e ripetiamo il ragionamento

$$dU = \frac{\partial U}{\partial p} dp + \frac{\partial U}{\partial T} dT = \frac{\partial U}{\partial p} dp;$$

ma $dU = 0$, quindi essendo $dp \neq 0$ segue che

$$\left. \frac{\partial U}{\partial p} \right|_T = 0,$$

cioe' l'energia interna del gas perfetto non dipende da p .

Il gas pero' ha variato il suo stato termodinamico, perche' sono variate pressione e volume, quindi la conclusione e' che **per un gas perfetto l'energia interna e' funzione solo della temperatura** $U = U(T)$.

Abbiamo ritrovato il risultato gia' dedotto dalla teoria cinetica dei gas.

Energia interna di un gas perfetto

Abbiamo visto che dall'esperienza di Joule si deduce che $U = U(T)$. Possiamo trovarne l'espressione esplicita? Ci sono due strade:

1) usare il Primo Principio, 2) usare la teoria cinetica

- 1 Supponiamo di fare una trasformazione a volume costante. Dal Primo Principio

$$V = \text{cost} \quad \rightarrow \quad dU = \delta Q$$

Poiche' $\delta Q = nc_v dT$, segue che

$$dU = nc_v dT.$$

Questa espressione dipende solo dalla temperatura, quindi **deve valere in generale**, e integrando

$$U = nc_v T + \text{cost} \quad \text{seconda eq. dei gas perfetti}$$

- 2 Dalla teoria cinetica

Energia cinetica : traslazione + rotazione.

Dalla teoria cinetica avevamo ricavato che se un gas perfetto e' monoatomico, l'energia cinetica e' solo traslazionale. Trovavamo che l'energia cinetica media e'

$$\bar{E}_c = \frac{3}{2}kT,$$

o, per n moli e N particelle

$$N\bar{E}_c = \frac{3}{2}nRT.$$

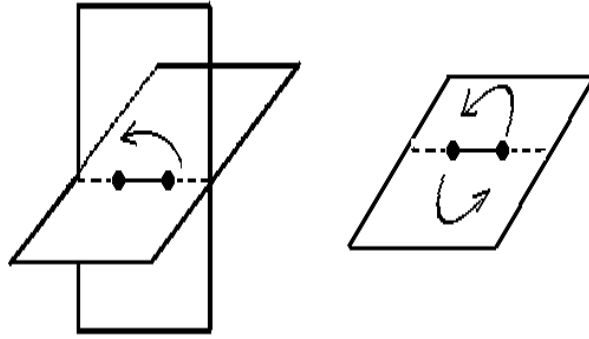
Quindi l'energia interna di un gas perfetto monoatomico e'

$$U = \frac{3}{2}nRT.$$

Ricordare che questo risultato deriva dal principio di equipartizione dell'energia

Se il gas e' formato da molecole bi-atomiche, poiche' la molecola puo', oltre che traslare, anche ruotare in due modi diversi, i gradi di liberta' sono $3+2=5$. L'energia si "equipartisce" su questi cinque gradi di liberta' e

$$U = \frac{5}{2}nRT.$$



Ovviamente molecole piu' complesse hanno gradi di liberta' via via maggiori: per ogni atomo in piu' se ne aggiungono 2. Quindi in generale

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

dove g e' il numero dei gradi di liberta'

Interpretazione microscopica dell'energia interna

Per capire cos'e' l'energia interna, vediamo in che modo essa si puo' distribuire nella materia:

- **Energia cinetica** : traslazione + rotazione.
- **Energia di legame tra le molecole (en.chimica)**: L'energia chimica e' dovuta all'interazione elettromagnetica tra gli elettroni piu' esterni delle molecole
- **Energia vibrazionale delle molecole**
- **Energia di legame degli elettroni con il nucleo**. Anche questa e' di natura elettromagnetica (ricordare che la forza elettrica e' conservativa). Per strappare un elettrone al nucleo occorre un'energia multipla di un quanto, $h\nu$, ed e' tanto piu' grande quanto piu' interne sono le orbite su cui si trovano gli elettroni .
- **Energia di legame dei nuclei (enorme)**
- $E = mc^2$, **energia di riposo**

Se fornisco energia alla materia, piu' alta e' T piu' l'energia si distribuisce sui vari gradi di liberta' . Questo spiega perche' in generale i calori specifici crescono con la temperatura: per fare innalzare T di un grado devo somministrare piu' calore.

CALORI SPECIFICI DEI GAS PERFETTI

Come sappiamo, esistono infiniti calori specifici di un gas perfetto, che dipendono dalla particolare trasformazione attraverso cui il gas scambia calore

Ricordiamo la definizione di calore specifico molare:

$$c = \frac{1}{n} \cdot \frac{\delta Q}{dT}.$$

TRA I TANTI, possiamo calcolare c_V , calore specifico a volume costante, e c_p , calore specifico a pressione costante. Utilizzeremo il primo principio in forma differenziale

$$dU = \delta L^{ext} + \delta Q,$$

e il fatto che, dalla teoria cinetica,

$$U = \frac{\mathbf{g}}{2} nRT.$$

dove \mathbf{g} indica il numero di gradi di liberta'.

- $V = cost, \rightarrow \delta L^{ext} = 0$

$$\delta Q = nc_v dT \quad \text{e} \quad dU = \delta Q_{V=cost},$$

quindi

$$c_v = \frac{1}{n} \cdot \frac{\delta Q}{dT} = \frac{1}{n} \cdot \frac{dU}{dT} = \frac{\mathbf{g}}{2} R,$$

quindi, se il gas e' monoatomico

$$c_V = \frac{3}{2} R$$

se il gas e' biatomico

$$c_V = \frac{5}{2} R$$

etc.... Questi valori si ritrovano anche sperimentalmente.

- $p = \text{cost}$

$$c_p = \frac{1}{n} \cdot \frac{\delta Q}{dT}$$

Dal primo principio

$$\delta Q = dU - \delta L^{ext} = dU + \delta L^{gas} \quad \rightarrow \quad \frac{dQ}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{p dV}{dT}.$$

Sappiamo inoltre che

$$pV = nRT \quad \rightarrow \quad p dV + V dP = nRdT \quad \rightarrow \quad p dV = nRdT,$$

quindi

$$\frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU}{dT} + nR = nc_v + nR$$

e infine

$$c_p = \frac{1}{n} [nc_v + nR] \quad \rightarrow \quad c_p = c_v + R.$$

Quindi $c_p > c_v$. Il motivo e' quando si riscalda un gas a pressione costante, una parte del calore viene speso per fare lavoro (il volume cambia). Quindi

$$\text{gas monoat.} \quad \rightarrow \quad c_p = \frac{5}{2}R, \quad \text{gas biat.} \quad \rightarrow \quad c_p = \frac{7}{2}R$$

etc....

Questi valori si ritrovano anche sperimentalmente.

Anche i calori specifici dei gas perfetti dipendono dalla temperatura

Per esempio si consideri un gas biatomico. Se la temperatura e' molto bassa i gradi rotazionali non vengono eccitati. A qualche decina di gradi kelvin cominciano a essere eccitati, quindi sicuramente lo sono a 300 *k* (temperatura ambiente).

I gradi di liberta' vibrazionali partecipano all'equipartizione solo se *T* cresce ulteriormente. In generale *c* aumenta' perche' si devono eccitare piu' gradi di liberta' e di conseguenza bisogna fornire piu' calore (o piu' lavoro) per aumentare la temperatura.

TRASFORMAZIONI ADIABATICHE dei GAS PERFETTI

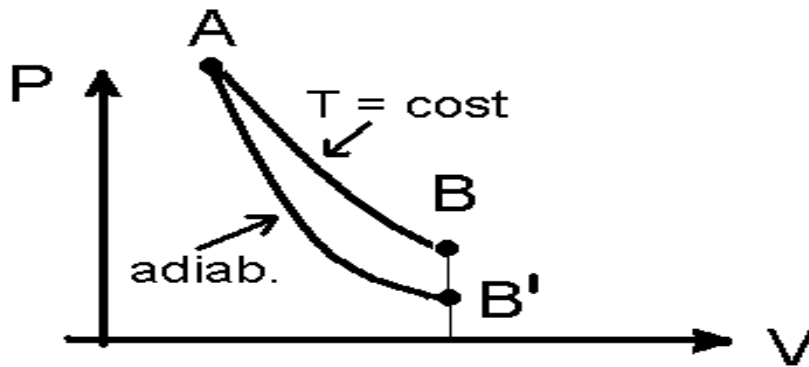
Si dice **adiabatica** una trasformazione che avviene senza scambi di calore. Poiché $\delta Q = 0$,

$$dU = \delta L_{ext}.$$

Se la trasformazione è **reversibile**, cioè è una **successione di stati di equilibrio**, istante per istante la pressione interna è uguale a quella esterna e $\delta L^{ext} = -\delta L^{int} = -pdV$, quindi

$$dU = -pdV. \quad (11)$$

Dalla (11) si vede che se il gas si espande ($dV > 0$), dU è negativa, quindi U diminuisce, e poiché $U = \frac{g}{2} nRT$, la temperatura diminuisce



T diminuisce perché nell'espansione il gas fa lavoro verso l'esterno, e questo avviene a spese dell'energia interna.

ATTENZIONE: nell'espansione di Joule la temperatura **non** diminuisce perché $L^{ext} = 0$ e la trasformazione era irreversibile. **Ricaviamo le equazioni delle adiabatiche reversibili, utilizzando le eq. dei gas perfetti**

$$dU = nc_v dT, \quad \text{e} \quad pV = nRT.$$

Sostituiamole nell'eq. $dU = -pdV$

$$nc_v dT = -nRT \frac{dV}{V} \rightarrow \frac{dT}{T} = -\frac{R}{c_v} \frac{dV}{V}.$$

Integrando tra uno stato iniziale e uno finale

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -\frac{R}{c_v} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}, \quad \rightarrow \quad \ln \frac{T_2}{T_1} = -\frac{R}{c_v} \ln \frac{V_2}{V_1} = \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{R}{c_v}}.$$

Essendo

$$c_p = c_v + R \quad \rightarrow \quad \frac{R}{c_v} = \frac{c_p - c_v}{c_v} = \frac{c_p}{c_v} - 1 = \gamma - 1,$$

dove abbiamo definito **l'esponente adiabatico** $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$. Quindi

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \rightarrow T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

ed essendo gli stati 1 e 2 generici, concludiamo che

$$\mathbf{TV^{\gamma-1} = cost.} \quad (12)$$

- Sostituendo $T = \frac{pV}{nR}$ nell'eq. (12) si trova

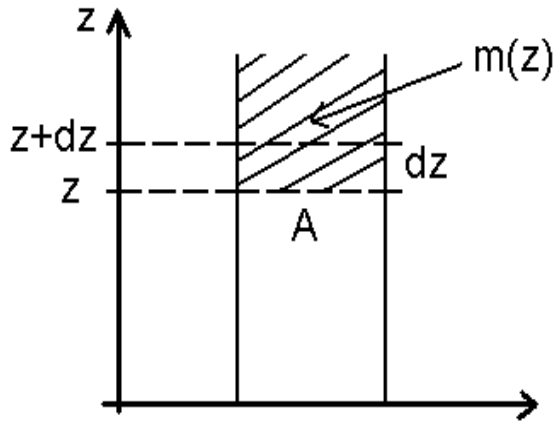
$$\frac{pV}{nR} \cdot V^{\gamma-1} = cost \rightarrow \mathbf{pV^{\gamma} = cost1.} \quad (13)$$

- Ricavo V dalla 13: $V = \left(\frac{cost1}{p} \right)^{\frac{1}{\gamma}}$, e sostituisco in 12

$$T \frac{(cost1)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}{p^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}} = cost \rightarrow \mathbf{Tp^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = cost2.} \quad (14)$$

Variazione della pressione atmosferica con l'altezza

La pressione atmosferica e' data dal peso della colonna di gas soprastante la sezione A



$$p(z) = \frac{m(z) g}{A}$$

quindi la variazione di pressione tra z e $z+dz$ e'

$$dp = \frac{dm g}{A} = -\frac{\rho A dz g}{A}$$
$$dp = -\rho g dz$$

la densita' $\rho = \frac{m}{V}$ non e' costante, ma varia con la quota. Se assumiamo che l'aria si comporti come un gas perfetto

$$pV = nRT \quad \rightarrow \quad \frac{pm}{\rho} = nRT \quad \rightarrow \quad \rho = \frac{pm}{nRT};$$

essendo il peso molecolare $\mu = \frac{m}{n}$,

$$\rho = \frac{\mu p}{RT}$$

Sostituiamo nell'eq. per dp

$$dp = -\frac{\mu p g}{RT} dz \quad \rightarrow \quad \frac{dp}{p} = -\frac{\mu g}{RT} dz.$$

A questo punto, per integrare l'equazione dovremmo sapere come varia la temperatura con la quota, cioe' $T(z)$. Facciamo l'ipotesi che, se Δz non e' troppo grande, T sia costante. In questo caso l'eq. si integra facilmente

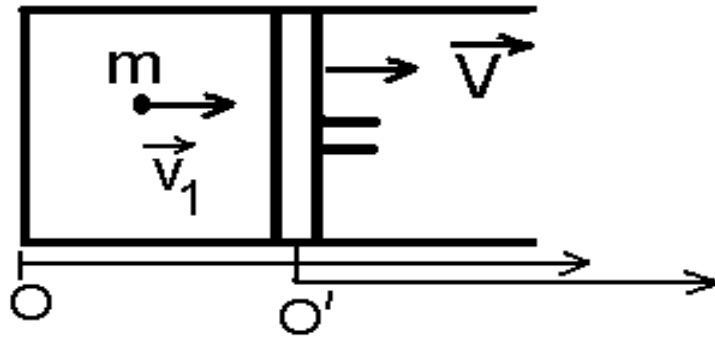
$$\int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = -\frac{\mu g}{RT} \int_{z_0}^z dz \quad \rightarrow \quad \ln \frac{p}{p_0} = -\frac{\mu g}{RT} (z - z_0),$$

e infine

$$p = p_0 e^{-\frac{\mu g}{RT} \Delta z},$$

questa e' la formula barometrica

Perche' se un gas si espande T diminuisce?



Sia O il riferimento solidale con la base del cilindro, e O' quello solidale con il pistone che si muove con velocita' \vec{V} .

Consideriamo una particella di massa m che si muova con velocita' \vec{v}_1 rispetto a O. Rispetto a O' la particella avra' velocita'

$$v'_1 = v_1 - V.$$

Dopo l'urto

$$v'_{1 \text{ dopo}} = -v'_1 = -(v_1 - V)$$

Qual e' la velocita' della particella dopo l'urto rispetto a O?

$$v_{1 \text{ dopo}} = v'_{1 \text{ dopo}} + V = -(v_1 - V) + V = -v_1 + 2V$$

Se per esempio $V = 10 \text{ m/s}$, e $v_1 = 300 \text{ m/s}$,

$$v_{1 \text{ dopo}} = -300 + 20 = -280 \text{ m/s}$$

quindi l'energia cinetica e' minore di quella prima dell'urto, e cosi' sara' anche per l'energia cinetica media delle particelle che formano il gas dentro il cilindro che si espande. Di conseguenza il gas si raffredda, perche' sappiamo dalla teoria cinetica che l'energia cinetica media e' proporzionale alla temperatura

per es. $\bar{E}_c = \frac{3}{2}kT$ gas monoatomico.

TRASFORMAZIONI TERMODINAMICHE

Una trasformazione termodinamica si dice **reversibile** se e' una successione di stati di equilibrio. Allora istante per istante si avra' che

$$\vec{F}^{ext} + \vec{F}^{int} = 0 \quad \rightarrow \quad p^{int} = -p^{ext}$$

e quindi

$$L^{ext} + L^{int} = 0, \quad \rightarrow \quad L^{ext} = -L^{int} = -\int p dV$$

dove p e' la pressione **del** gas.

Se invece la trasformazione e' **irreversibile**

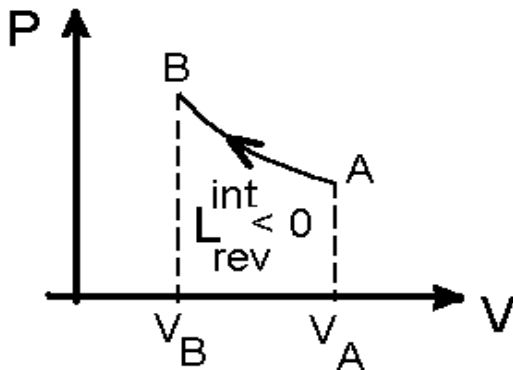
$$L^{ext} \neq -\int p dV$$

ATTENZIONE: irreversibile **non** vuol dire che il gas non puo' tornare allo stato di partenza. Per esempio nell'espansione libera di Joule si puo' far rientrare tutto il gas nel primo recipiente aumentando moltissimo la pressione nel secondo, cioe' bisogna fare un lavoro dall'esterno.

Vogliamo confrontare due trasformazioni che avvengano tra gli stessi stati A e B, una reversibile e l'altra no. Supponiamo per es. che siano **ISOTERME**.

COMPRESSIONE ISOTERMA

- **Traformazione reversibile:** a ogni istante



$$\vec{F}^{ext} + \vec{F}^{int} = 0,$$

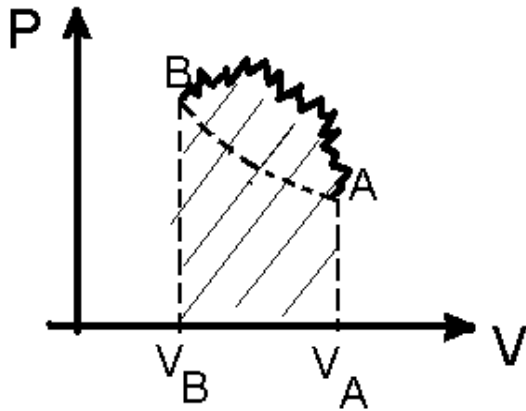
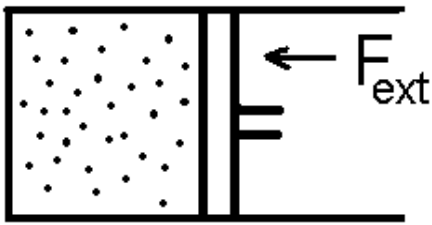
$$L_{rev}^{ext} = -L_{rev}^{int}$$

$$L_{rev}^{ext} = -\int_{V_A}^{V_B} p dV = -nRT \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} \\ = nRT \ln \frac{V_A}{V_B}$$

$$\text{Essendo } V_A > V_B, \quad L_{rev}^{ext} > 0$$

- **Traformazione irreversibile**

All'inizio il sistema e' in equilibrio, quindi la forza esercitata dall'esterno e' uguale e opposta a quella interna $\vec{F}^{ext} + \vec{F}^{int} = 0$.



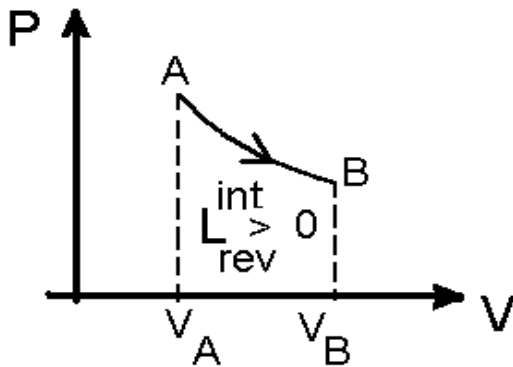
Per comprimere il gas spingiamo il pistone **velocemente**. Non possiamo piu' calcolare $\int pdV$ perche' non sappiamo quanto vale p all'interno del gas. Sappiamo pero' che le particelle avranno, rispetto al pistone, una velocita' maggiore che nel caso reversibile (il pistone viene loro incontro), e di conseguenza la forza media che queste esercitano sul pistone e' maggiore;

quindi la forza esterna che dobbiamo applicare per far scender il pistone e' maggiore di quella che si applicava nel caso reversibile, e, per arrivare allo stesso stato finale, bisogna fare un lavoro maggiore.

$$L_{irr}^{ext} > L_{rev}^{ext}$$

ESPANSIONE ISOTERMA

- Traformazione reversibile:



$$L_{rev}^{ext} = -L_{rev}^{int}$$

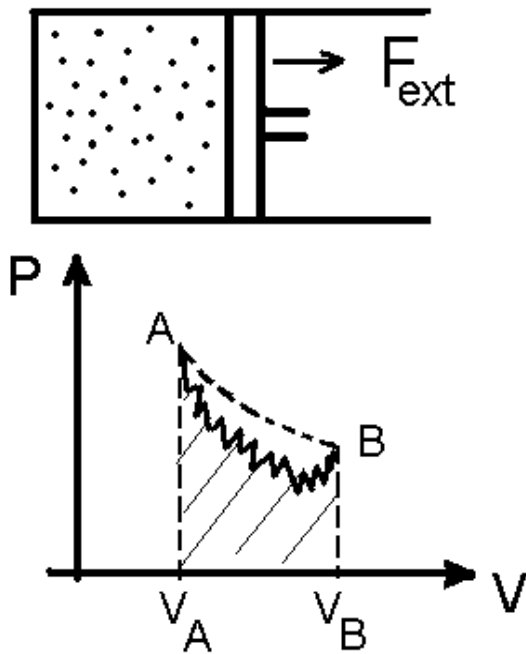
$$L_{rev}^{ext} = -\int_{V_A}^{V_B} pdV = nRT \ln \frac{V_A}{V_B}$$

Essendo $V_A < V_B$,

$$L_{rev}^{ext} < 0$$

- Traformazione irreversibile

All'inizio il sistema e' in equilibrio, e $\vec{F}^{ext} + \vec{F}^{int} = 0$.



Poi allontaniamo velocemente il pistone. Le particelle avranno, rispetto al pistone, una velocità **minore** che nel caso reversibile (il pistone si allontana più velocemente), quindi la forza media che esercitano è **minore**, e la forza esterna che bisogna applicare per far scorrere il pistone è **minore** di quella che si applicava nel caso reversibile. Di conseguenza, il lavoro da A a B sarà, **in modulo**, minore

$$|L_{irr}^{ext}| < |L_{rev}^{ext}|$$

Bisogna però ricordare che siccome il gas si sta espandendo, il lavoro esterno è negativo e quindi sarà ancora

$$L_{irr}^{ext} > L_{rev}^{ext}$$

VEDIAMO COSA SUCCEDE AL CALORE SCAMBIATO

Nella trasformazione da A a B l'energia interna varia di ΔU_{AB} , sia che la trasformazione sia reversibile che irreversibile (funzione di stato!). Allora si avrà

$$\Delta U_{AB} = \begin{cases} L_{rev}^{ext} + Q_{rev} & \text{lungo la trasf. reversibile} \\ L_{irr}^{ext} + Q_{irr} & \text{lungo la trasf. irreversibile} \end{cases}$$

ma siccome

$$L_{irr}^{ext} > L_{rev}^{ext}$$

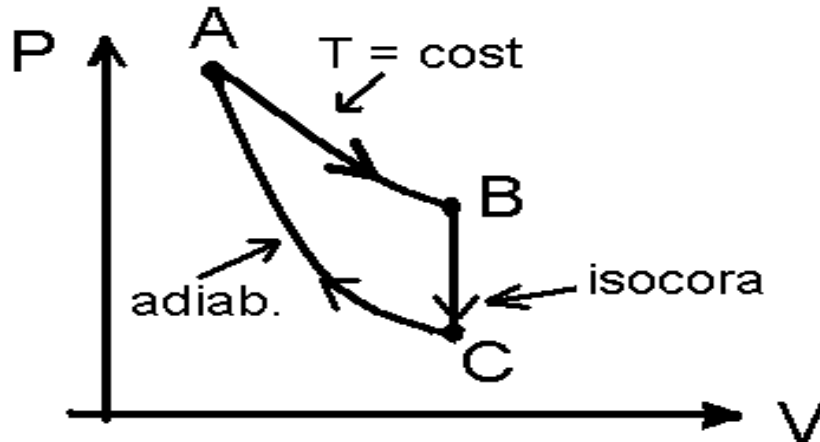
segue che

$$Q_{irr} < Q_{rev}$$

MACCHINE TERMICHE

Le macchine termiche sono dispositivi che **assorbono calore e fanno lavoro, o viceversa (macchina frigorifera)**.

Consideriamo per esempio il ciclo reversibile indicato in figura formato da : un'espansione isoterma (AB), una compressione isocora (BC) e una compressione adiabatica (CA)



$$L_{AB}^{ext} + L_{CA}^{ext} + Q_{AB} + Q_{BC} = 0 \quad (15)$$

Notare che

$$L_{AB}^{ext} < 0, \quad e \quad L_{CA}^{ext} > 0, \quad e \quad \left| L_{AB}^{ext} \right| > \left| L_{CA}^{ext} \right|$$

quindi

$$L_{ciclo}^{ext} < 0,$$

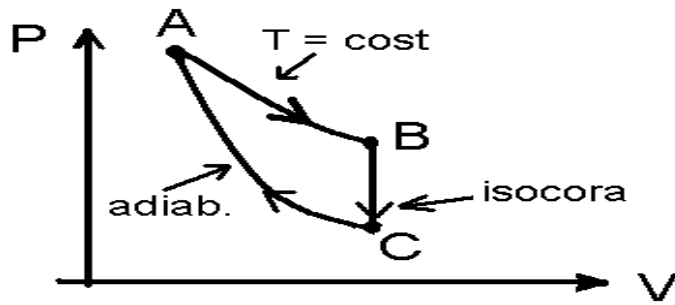
cioe' il sistema **fa lavoro verso l'esterno**;
dalla (15) segue che

$$Q_{AB} + Q_{BC} > 0$$

cioe' il sistema **assorbe calore dall'esterno**;

Se eseguiamo il ciclo all'incontrario, avremo $L_{ciclo}^{ext} > 0$, e $Q_{AB} + Q_{BC} < 0$, cioe' una macchina frigorifera.

Calcoliamo lavoro e calore scambiati nelle trasformazioni del ciclo, supponendo che la macchina lavori con un gas perfetto



- Trasformazione **AB (isoterma)**

$$L_{AB}^{ext} = -L_{AB}^{int} = - \int_{V_A}^{V_B} p dV = -nRT \ln \frac{V_B}{V_A} = nRT \ln \frac{V_A}{V_B}$$

e

$$\Delta U_{AB} = 0, \quad \rightarrow \quad Q_{AB} = -L_{AB}^{ext}$$

- Trasformazione **BC (isocora)**

$$Q_{BC} = n c_v (T_C - T_B)$$

e

$$L_{BC}^{ext} = 0, \quad \rightarrow \quad \Delta U_{BC} = Q_{BC}$$

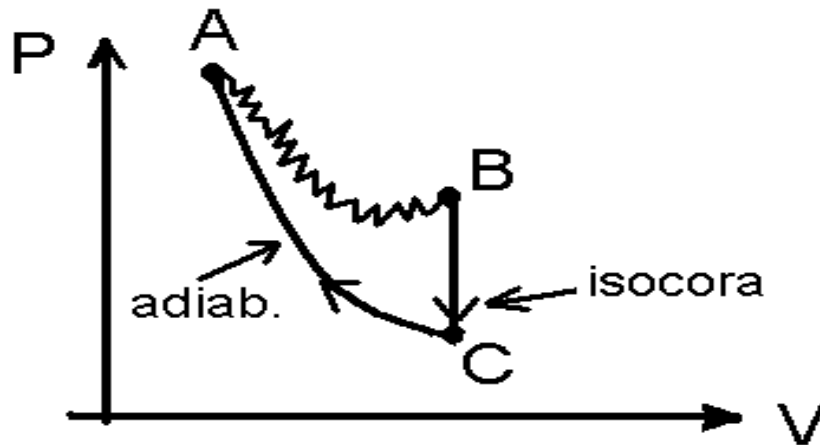
- Trasformazione **CA (adiabatica)**

$$\Delta U_{CA} = n c_v (T_A - T_C)$$

e

$$Q_{CA} = 0, \quad \rightarrow \quad \Delta U_{CA} = L_{CA}^{ext}$$

Adesso supponiamo di fare il ciclo di prima, ma la trasformazione AB sia irreversibile



Nel caso di prima, totalmente reversibile, avevamo

$$L_{AB}^{ext\ rev} + L_{CA}^{ext\ rev} + Q_{AB}^{rev} + Q_{BC}^{rev} = 0$$

es. $-10\ J \quad 7\ J \quad 4\ J \quad -1\ J = 0$

Ora avremo

$$L_{AB}^{ext\ irr} + L_{CA}^{ext\ rev} + Q_{AB}^{irr} + Q_{BC}^{rev} = 0$$

Inoltre sappiamo che

$$L_{AB}^{ext\ irr} > L_{AB}^{ext\ rev},$$

quindi deve essere

$$Q_{AB}^{irr} < Q_{AB}^{rev}$$

cioe' per esempio avremo

$$L_{AB}^{ext\ irr} + L_{CA}^{ext\ rev} + Q_{AB}^{irr} + Q_{BC}^{rev} = 0$$

es. $-8\ J \quad 7\ J \quad 2\ J \quad -1\ J = 0$

Questo significa che, il lavoro totale fatto dalla macchina irreversibile verso l'esterno e' minore (nel caso rev. era 3 Joule, ora e' 1 Joule), quindi se si vuole ottenere lo stesso lavoro di prima bisogna somministrare altro calore.

In pratica, nei cicli reali (irreversibili) il processo di trasformazione di calore in lavoro e' meno efficiente che in quelli ideali. Come spiegare questa diversita'?

ENTROPIA

Definiamo la funzione di stato ENTROPIA utilizzando un gas perfetto; in seguito dimostreremo che la definizione e' generale.

Sappiamo che

$$\delta Q = dU - \delta L^{ext} = dU + pdV = nc_v dT + nRT \frac{dV}{V}$$

ATTENZIONE: nel sostituire $\delta L^{ext} = -pdV$, cioe' $\delta L^{ext} = -\delta L^{int}$, stiamo assumendo che il calore sia scambiato lungo una trasformazione **reversibile**. Quindi d'ora in avanti scriveremo δQ^{rev} . Sappiamo che Q non e' una funzione di stato e quindi δQ non e' un differenziale esatto; infatti

$$\int \delta Q^{rev} = nc_v \Delta T + nR \int_{V_1}^{V_2} T \frac{dV}{V}. \quad (16)$$

Se Q fosse una funzione di stato, $\int \delta Q$ non dipenderebbe dalla trasformazione, ma solo dagli stati iniziali e finali. Invece si vede chiaramente che il secondo termine nell'eq. (16) **dipende** da come varia T lungo la trasformazione.

PERO', se dividiamo δQ per T

$$\frac{\delta Q^{rev}}{T} = nc_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

che integrata tra due generici stati 1 e 2 da'

$$\begin{aligned} \int \frac{\delta Q^{rev}}{T} &= nc_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \\ &= nc_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$

che dipende solo dallo stato iniziale e da quello finale!!

Allora posso definire una funzione di stato S tale che

$$dS = \frac{\delta Q^{rev}}{T} \rightarrow S = S_0 + nc_v \ln T + nR \ln V,$$

dove S_0 e' una costante.

$$dS = \frac{\delta Q^{\text{rev}}}{T} \rightarrow S = S_0 + n c_v \ln T + n R \ln V,$$

IMPORTANTE:

- dalla definizione vediamo che l'entropia non dipende dal lavoro, ma solo dal calore scambiato. Quindi l'entropia dà informazioni sul calore che un sistema scambia con l'esterno.
- Siccome nella definizione c'è $1/T$ la variazione di entropia dipende anche dalla temperatura a cui lo scambio di calore avviene.
- Notiamo anche che se un sistema fa' o riceve lavoro senza scambiare calore, la sua entropia **NON** varia.
- **Su un ciclo $\Delta S = 0$, sia che sia irreversibile o meno**

Altre funzioni di stato

ENTALPIA

Molti processi avvengono a pressione costante. Salvo che per le variazioni meteorologiche, in pratica la nostra vita avviene a $p = \text{cost}$. In questi casi e' utile definire una nuova funzione

$$H = U + pV.$$

H e' una **funzione di stato** perche' U e' una funzione di stato, e anche pV ; infatti

$$d(pV) = nRdT.$$

Calcoliamo il differenziale di H :

$$\begin{aligned} dH &= dU + pdV + Vdp = -\delta L^{int} + \delta Q + pdV + Vdp \\ &= -pdV + \delta Q + pdV + Vdp = \delta Q + Vdp, \end{aligned}$$

quindi

$$dH = \delta Q + Vdp.$$

Il vantaggio di usare H sta nel fatto che mentre l'energia interna U dipende sia dal calore scambiato che dal lavoro ($dU = \delta L^{ext} + \delta Q$), se la pressione e' costante H dipende solo dal calore scambiato. Per esempio possiamo esprimere il calore specifico a pressione costante in funzione dell'entalpia

$$c_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right) = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p=\text{cost}}.$$

ENERGIA LIBERA

Abbiamo visto che l'entropia rende conto degli scambi di calore, l'energia interna di quelli di calore e lavoro, l'entalpia e' utile quando si lavora a pressione costante.

Se lavoriamo a $T=\text{cost}$, puo' risultare conveniente introdurre

L'ENERGIA LIBERA, o **POTENZIALE di HELMOLTZ**, cosi' definita

$$F = U - TS \quad \rightarrow \quad dF = dU - d(TS) = \delta L^{ext} + \delta Q - dTS - TdS$$

Se $T=\text{cost}$ questa espressione diventa

$$F = \delta L^{ext} + \delta Q - TdS.$$

Se la trasformazione e' reversibile

$$\delta Q^{rev} - TdS = 0,$$

quindi

$$dF = \delta L^{ext}|_{T=T_0},$$

quindi mentre l'entalpia diventa uguale a δQ se $p=\text{cost}$, l'energia libera diventa pari al lavoro se $T=\text{cost}$.

In realta' l'importanza dell'energia libera si capisce se si studia la meccanica statistica, perche' si puo' calcolare direttamente attraverso la descrizione microscopica, e da essa si possono derivare tutte le funzioni termodinamiche.

RENDIMENTO DI UN CICLO TERMODINAMICO

Si definisce rendimento di un ciclo, il rapporto tra il valore assoluto del lavoro fatto dalla macchina, L_M , diviso il calore assorbito Q_{ass}

$$\eta = \frac{|L_M|}{Q_{ass}}$$

Siccome per il primo principio in un ciclo si ha

$$-L_M + Q_{ass} + Q_{ced} = 0$$

dove Q_{ced} e' tutto il calore ceduto, segue che

$$L_M = Q_{ass} + Q_{ced}$$

o anche, essendo Q_{ced} negativo

$$L_M = Q_{ass} - |Q_{ced}|$$

Quindi il rendimento di una macchina termica si puo' scrivere come

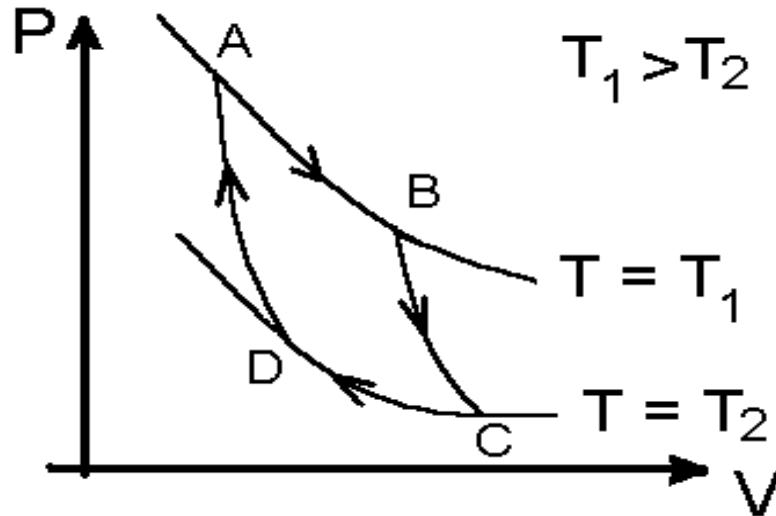
$$\eta = \frac{Q_{ass} - |Q_{ced}|}{Q_{ass}} = 1 - \frac{|Q_{ced}|}{Q_{ass}}$$

ATTENZIONE: dato che l'energia si conserva, se somministriamo alla macchina una certa quantita' di energia termica, Q_{ass} , in linea di principio potremmo ottenere un lavoro che **al massimo** e' pari a Q_{ass} . In realta' vedremo che, anche nel migliore dei cicli ideali, il rendimento e' sempre minore di 1, quindi non tutta l'energia termica data al sistema puo' essere convertita in lavoro.

IL CICLO DI CARNOT

Il ciclo di Carnot e' il ciclo termodinamico ideale piu' semplice perche' lavora tra **due sole sorgenti**. E' composto dalle seguenti trasformazioni reversibili

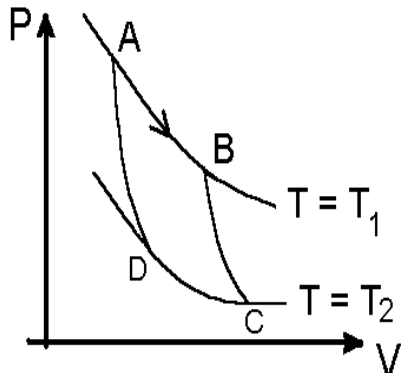
- un'espansione isoterma AB $T = T_1$
- un'espansione adiabatica BC
- una compressione isoterma CD $T = T_2$
- una compressione adiabatica DA



Se il ciclo e' eseguito nel verso indicato in figura, la macchina assorbe la quantita' di calore Q_{AB} dalla sorgente a temperatura piu' alta T_1 e cede la quantita' di calore Q_{CD} dalla sorgente a temperatura piu' bassa T_2 . Calcoliamo esplicitamente lavoro e calore scambiati nel ciclo di Carnot supponendo che la macchina lavori con un **gas perfetto**. Indicando con L il lavoro fatto **dal** sistema. Ricordiamo che

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

- Espansione isoterma AB $T = T_1$



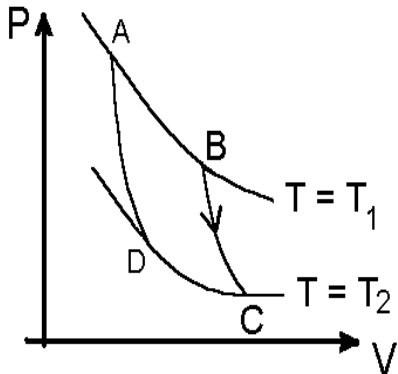
$$\begin{aligned} L_{AB} &= \int_{V_A}^{V_B} p dV = \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT_1}{V} dV = \\ &= nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} > 0 \end{aligned}$$

$$\Delta U_{AB} = 0, \quad \rightarrow \quad Q_{AB} = L_{AB} > 0$$

- Espansione adiabatica **BC**

$$L_{BC} = \int_{V_B}^{V_C} p dV$$

poiche' in un'adiabatica



$$pV^\gamma = \text{cost} \quad \rightarrow \quad p = \frac{\text{cost}}{V^\gamma}$$

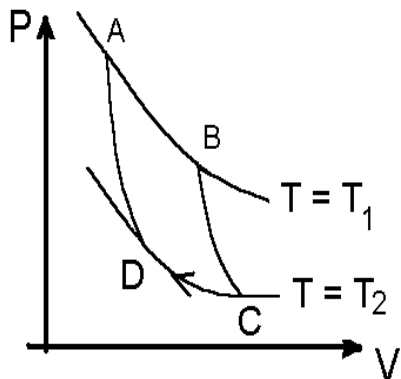
$$\begin{aligned} L_{BC} &= \text{cost} \int_{V_B}^{V_C} \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{\text{cost}}{1-\gamma} [V^{1-\gamma}]_{V_B}^{V_C} \\ &= \frac{\text{cost}}{1-\gamma} [V_C^{1-\gamma} - V_B^{1-\gamma}] > 0 \end{aligned}$$

La costante si puo' calcolare se si conosce per es.lo stato B

$$p_B V_B^\gamma = \text{cost} \quad \rightarrow \quad \text{cost} = \frac{1}{p_B V_B^\gamma}$$

Si ha inoltre che $Q_{BC} = 0$, $\rightarrow \Delta U_{BC} = -L_{BC}$

- Compressione isoterma **CD** $T = T_2$

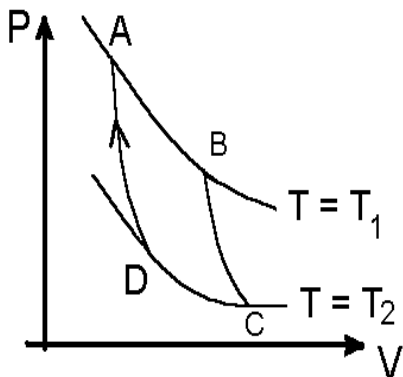


$$L_{CD} = \int_{V_C}^{V_D} p dV = nRT_2 \ln \frac{V_D}{V_C} < 0$$

$$\Delta U_{CD} = 0, \quad \rightarrow \quad Q_{CD} = L_{CD} < 0$$

- Compressione adiabatica **DA**

$$L_{DA} = \int_{V_D}^{V_A} p dV = \text{cost} \int_{V_D}^{V_A} \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{\text{cost}}{1-\gamma} [V_A^{1-\gamma} - V_D^{1-\gamma}] < 0$$



e la costante e' data da

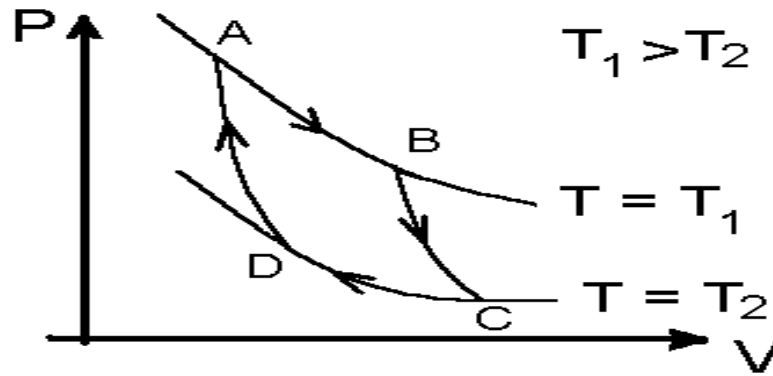
$$p_A V_A^\gamma = \text{cost} \quad \rightarrow \quad \text{cost} = \frac{1}{p_A V_A^\gamma}$$

Si ha inoltre che

$$Q_{DA} = 0, \quad \rightarrow \quad \Delta U_{DA} = -L_{DA}$$

Calcoliamo la variazione di entropia nel ciclo di Carnot

Ovviamente $\Delta S = 0!!!$



Poiche' lungo le due adiabatiche non si scambia calore

$$\Delta S = \Delta S_{AB} + \Delta S_{CD} = 0$$

In una trasformazione isoterma T rimane costante, quindi

$$\Delta S_{AB} = \int \frac{\delta Q^{rev}}{T} = \frac{1}{T_1} \int_A^B \delta Q^{rev} = \frac{Q_{AB}}{T_1} > 0$$

e analogamente

$$\Delta S_{CD} = \frac{Q_{CD}}{T_2} < 0$$

quindi

$$\Delta S_{AB} + \Delta S_{CD} = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{Q_{AB}}{T_1} + \frac{Q_{CD}}{T_2} = 0$$

Riscriviamola in modo equivalente

$$\frac{Q_{AB}}{T_1} - \frac{|Q_{CD}|}{T_2} = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{Q_{AB}}{T_1} = \frac{|Q_{CD}|}{T_2} \quad (17)$$

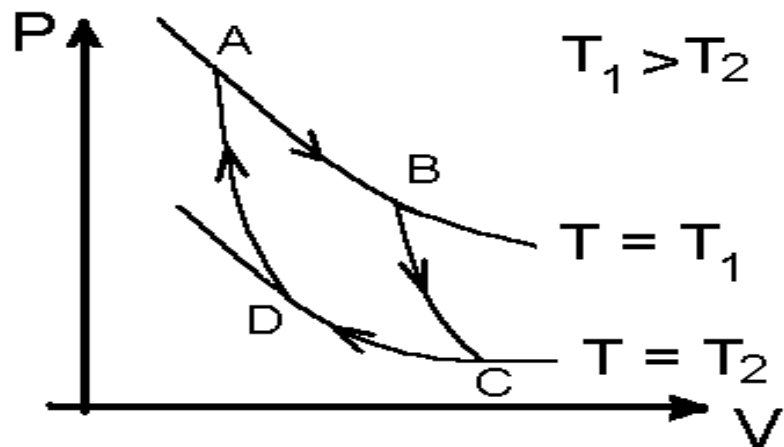
dato che $T_1 > T_2$, segue che

$$Q_{AB} > |Q_{CD}|$$

cioe' **il calore assorbito Q_{AB} non viene utilizzato tutto per compiere lavoro, una parte di questo viene ceduto alla sorgente a temperatura minore.** $\eta = 1 - \frac{|Q_{ced}|}{Q_{ass}} < 1.$

Piu' e' piccola la quantita' di calore non utilizzabile, piu' il ciclo e' efficiente.

RENDIMENTO DEL CICLO DI CARNOT



Abbiamo visto che in un ciclo di Carnot

$$\frac{Q_{AB}}{T_1} = \frac{|Q_{CD}|}{T_2}$$

quindi

$$\frac{|Q_{CD}|}{Q_{AB}} = \frac{T_2}{T_1}$$

e dalla definizione di rendimento

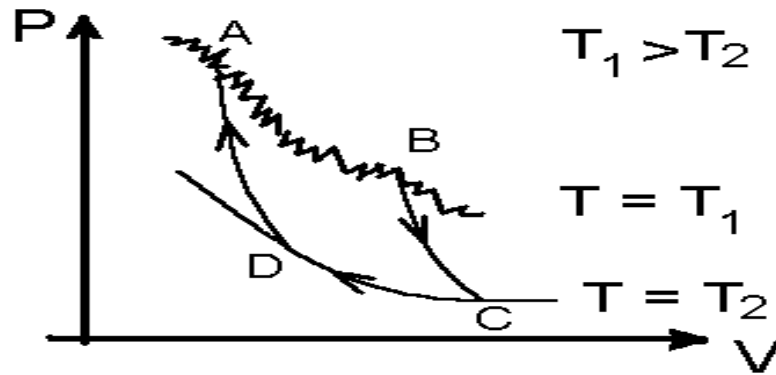
$$\eta = \frac{|L_M|}{Q_{ass}} = 1 - \frac{|Q_{ced}|}{Q_{ass}} \rightarrow \eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} < 1$$

Quindi il rendimento di un Ciclo di Carnot **reversibile** si puo' esprimere in funzione delle temperature delle due sorgenti.

Si osservi inoltre che, pur trattandosi di un ciclo ideale, il suo rendimento e' comunque minore di 1.

Cosa accade se il ciclo e' irreversibile?

Supponiamo per es. che la trasformazione AB sia un'isoterma irreversibile



ΔU_{AB} e' la stessa sia che AB sia reversibile o irreversibile (funzione di stato); inoltre sappiamo che $L_{irr}^{ext} > L_{rev}^{ext}$ e

$$Q_{AB}^{irr} < Q_{AB}^{rev},$$

quindi, poiche' sia la trasf. reversibile che quella irreversibile avvengono alla stessa temperatura $T = T_1$

$$\int_A^B \frac{\delta Q^{irr}}{T} < \int_A^B \frac{\delta Q^{rev}}{T}$$

Ma

$$\int_A^B \frac{\delta Q^{rev}}{T} \equiv \Delta S_{AB}$$

quindi segue che **la variazione di entropia e' sempre maggiore della somma (o integrale) delle quantita' di calore scambiate irreversibilmente, ciascuna divisa per la temperatura a cui viene scambiata, cioe', in generale,**

$$\Delta S_{AB} > \int_A^B \frac{\delta Q^{irr}}{T}$$

Questa e' la **DISUGUAGLIANZA DI CLAUSIUS**

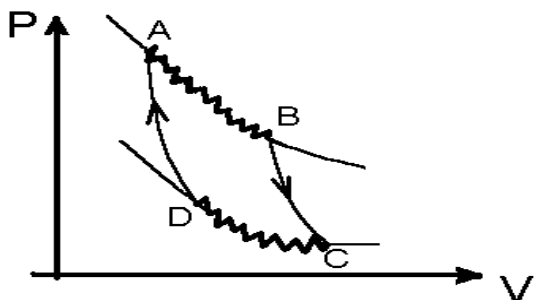
Generalizziamola al caso di un ciclo

$$\Delta S_{ciclo} > \oint \frac{\delta Q^{irr}}{T} \rightarrow \oint \frac{\delta Q^{irr}}{T} < 0$$

dato che $\Delta S_{ciclo} = 0$. L'integrale indica la somma algebrica di tutte le quantita' di calore scambiate, divise per la temperatura a cui lo scambio avviene. Se tutte le trasformazioni sono reversibili ovviamente metteremo il segno di uguale, perche'

$$\oint \frac{\delta Q^{rev}}{T} = \Delta S_{ciclo} = 0$$

Qual e' il significato della disuguaglianza di Clausius?



Supponiamo di avere una macchina di Carnot in cui le due isoterme siano irreversibili, e confrontiamo il rendimento con quello di una macchina di Carnot completamente reversibile

$$\eta_{Carnot}^{rev} = 1 - \frac{|Q_{ced}^{rev}|}{Q_{ass}^{rev}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \quad \eta_{Carnot}^{irr} = 1 - \frac{|Q_{ced}^{irr}|}{Q_{ass}^{irr}}.$$

per la disuguaglianza di Clausius segue che

$$\frac{Q_{ass}^{irr}}{T_1} + \frac{Q_{ced}^{irr}}{T_2} < 0 \quad \rightarrow \quad \frac{Q_{ass}^{irr}}{T_1} < \frac{|Q_{ced}^{irr}|}{T_2} \quad \rightarrow \quad \frac{T_2}{T_1} < \frac{|Q_{ced}^{irr}|}{Q_{ass}^{irr}}$$

e quindi

$$\eta_{Carnot}^{rev} > \eta_{Carnot}^{irr}$$

Cioe' l'irreversibilita' abbassa il rendimento!!!

ALTRA CONSEGUENZA IMPORTANTE DELLA DISUGUAGLIANZA DI CLAUSIUS

$$\Delta S_{AB} \geq \int_A^B \frac{\delta Q^{irr}}{T}$$

ora abbiamo messo anche il segno di uguale per includere il caso in cui la trasformazione sia reversibile.

Se un sistema e' isolato non scambia ne' lavoro ne' calore con l'esterno, quindi

$$\int_A^B \frac{\delta Q^{irr}}{T} = 0,$$

e dalla disuguaglianza di Clausius segue che

$$\Delta S_{AB} \geq 0$$

Questo vuol dire che in una trasformazione di un sistema isolato l'entropia aumenta o, se la trasformazione e' reversibile, rimane costante. Quindi, conoscere l'entropia di due stati di un sistema isolato, vuol dire conoscere quale dei due precede l'altro, cioe' **l'entropia e' un indicatore temporale dell'evoluzione dei sistemi.**

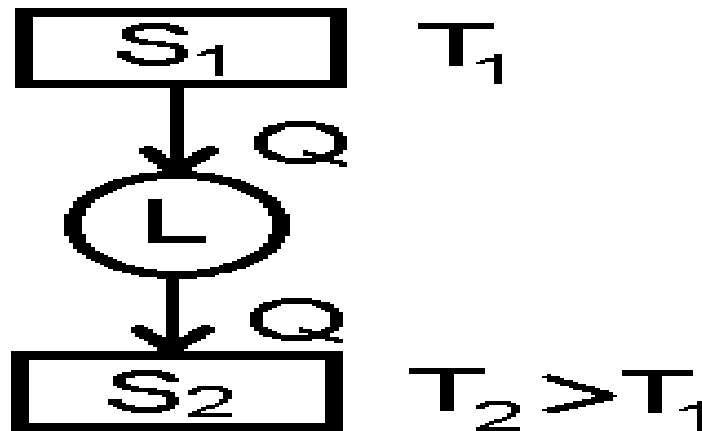
Possiamo ora enunciare il

SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

- **enunciato di Kelvin:** e' impossibile realizzare una trasformazione termodinamica il cui **unico risultato** sia quello di prelevare energia termica da una sola sorgente e trasformarlo tutto in lavoro.
- **enunciato di Clausius:** e' impossibile realizzare una trasformazione termodinamica il cui **unico risultato** sia il trasferimento di calore da un sistema a temperatura T a un altro a temperatura maggiore di T .

Violare una delle due enunciazioni vuol dire violare l'altra.

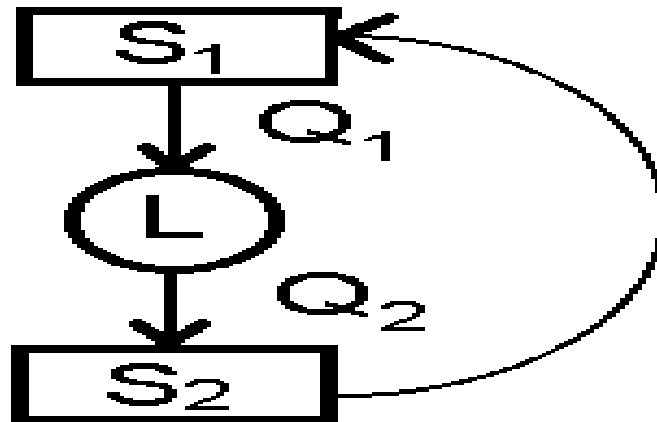
Per es. violiamo l'enunciazione di Kelvin. Supponiamo di avere una macchina termica che lavori nel modo seguente:



viene prelevato calore dalla sorgente S_1 a temp. T_1 e viene trasformato tutto in lavoro L . Questo lavoro puo' poi essere utilizzato per cedere energia termica a una sorgente $T_2 > T_1$ (per esempio tramite un mulinello di Joule). Ma se questo fosse possibile violeremmo l'enunciato di Clausius perche' avremmo avuto come unico risultato quello di cedere calore da una sorgente piu' fredda a una piu' calda!

Ora violiamo l'enunciazione di Clausius

Supponiamo di avere una macchina di Carnot che lavori tra T_1 e T_2 con $T_1 > T_2$.



Assorbiamo Q_1 dalla sorgente S_1 e cediamo Q_2 dalla sorgente S_2 . Violando Clausius potremmo, ad ogni ciclo, far rifluire Q_2 dalla sorgente a temperatura T_2 a quella a temperatura piu' alta T_1 .

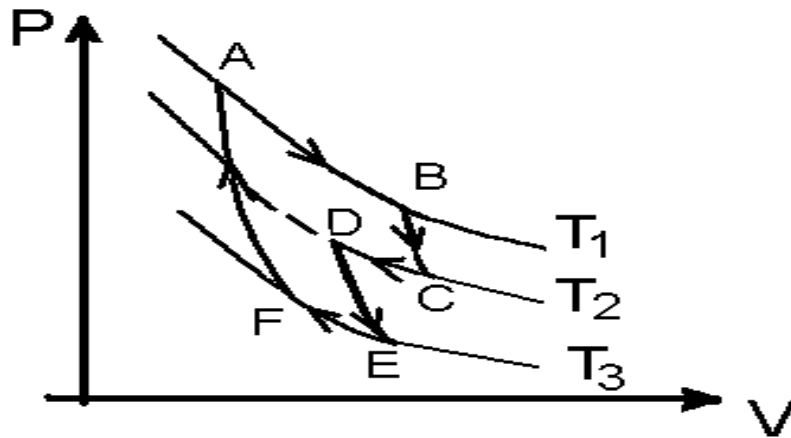
In questo modo sarebbe come se la sorgente a temperatura T_2 non ci fosse: la macchina lavorerebbe solo con S_1 producendo lavoro, e violando l'enunciato di Kelvin.

TEOREMA DI CARNOT

Dimostreremo ora che

1. il rendimento del ciclo di Carnot e' maggiore di quello di qualsiasi altra macchina reversibile e irreversibile
2. il rendimento del ciclo di Carnot reversibile e'
 $\eta_{Carnot}^{rev} = 1 - T_2/T_1$ anche se la macchina lavora con un fluido che non sia un gas perfetto
3. la definizione di entropia $\Delta S_{AB} = \int_A^B \frac{\delta Q^{rev}}{T}$ vale per un qualsiasi sistema (ricordare che avevamo introdotto la funzione di stato entropia usando i gas perfetti)

Consideriamo il seguente ciclo



AB, CD e EF sono isoterme, le altre sono adiabatiche.

$$\eta = \frac{|L_M|}{Q_{ass}} = \frac{Q_{AB} - |Q_{CD}| - |Q_{EF}|}{Q_{AB}} = 1 - \frac{|Q_{CD}|}{Q_{AB}} - \frac{|Q_{EF}|}{Q_{AB}}$$

dove ricordiamo che L_M e' il lavoro fatto dalla macchina. Se avessi una macchina di Carnot che lavora tra la temperatura piu' alta T_1 e quella piu' bassa T_3 , il suo rendimento sarebbe

$$\eta_{Carnot}^{rev} = 1 - \frac{T_3}{T_1}$$

Vogliamo dimostrare che

$$\eta_{Carnot}^{rev} > \eta \quad \text{cioe'} \quad 1 - \frac{T_3}{T_1} > 1 - \frac{|Q_{CD}|}{Q_{AB}} - \frac{|Q_{EF}|}{Q_{AB}}$$

Vogliamo dimostrare che

$$\eta_{Carnot}^{rev} > \eta \quad \text{cioe',} \quad 1 - \frac{T_3}{T_1} > 1 - \frac{|Q_{CD}|}{Q_{AB}} - \frac{|Q_{EF}|}{Q_{AB}}$$

cioe',

$$\frac{T_3}{T_1} < \frac{|Q_{CD}|}{Q_{AB}} + \frac{|Q_{EF}|}{Q_{AB}}$$

o anche, dividendo per T_3 e moltiplicando per Q_{AB}

$$\frac{Q_{AB}}{T_1} < \frac{|Q_{CD}|}{T_3} + \frac{|Q_{EF}|}{T_3} \quad \rightarrow \quad \frac{Q_{AB}}{T_1} - \frac{|Q_{EF}|}{T_3} < \frac{|Q_{CD}|}{T_3} \quad (18)$$

Sappiamo poi che la variazione di entropia nel ciclo e' zero, cioe'

$$\frac{Q_{AB}}{T_1} - \frac{|Q_{CD}|}{T_2} - \frac{|Q_{EF}|}{T_3} = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{Q_{AB}}{T_1} - \frac{|Q_{EF}|}{T_3} = \frac{|Q_{CD}|}{T_2}$$

sostituendo in (18) si trova

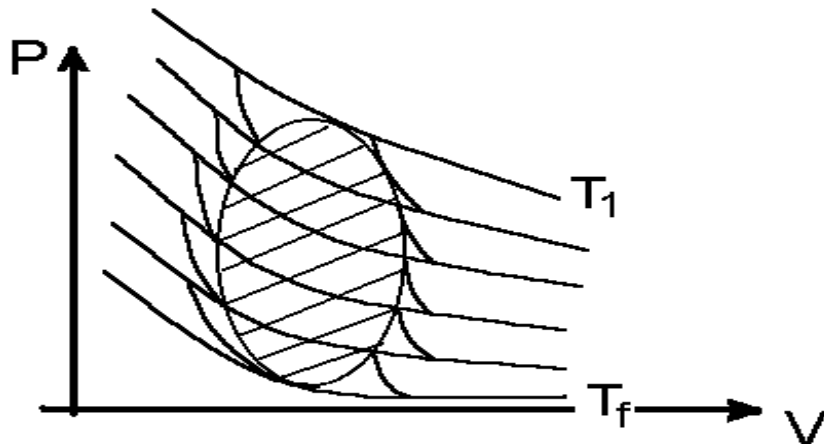
$$\frac{|Q_{CD}|}{T_2} < \frac{|Q_{CD}|}{T_3}$$

che e' sicuramente vera perche' $T_2 > T_3$ quindi

$$\eta_{Carnot}^{rev} = 1 - \frac{T_3}{T_1} > \eta$$

Il ciclo con cui abbiamo confrontato il ciclo di Carnot era una sovrapposizione di due cicli di Carnot. Per dimostrare il punto 1, dobbiamo pero' dimostrare che $\eta_{Carnot}^{rev} > \eta$, qualsiasi sia il ciclo reversibile considerato.

Dato un ciclo qualsiasi, questo si puo' "affettare" in tanti cicli di Carnot infinitesimi come segue



quindi, ripetendo il ragionamento precedente troveremo sempre che

$$\eta_{Carnot}^{rev} = 1 - \frac{T_f}{T_1} > \eta$$

dove T_f e T_1 sono, rispettivamente, le temperature piu' bassa e piu' alta tra cui lavora la macchina.

Avevamo prima dimostrato che date due macchine di Carnot, una reversibile e una irreversibile

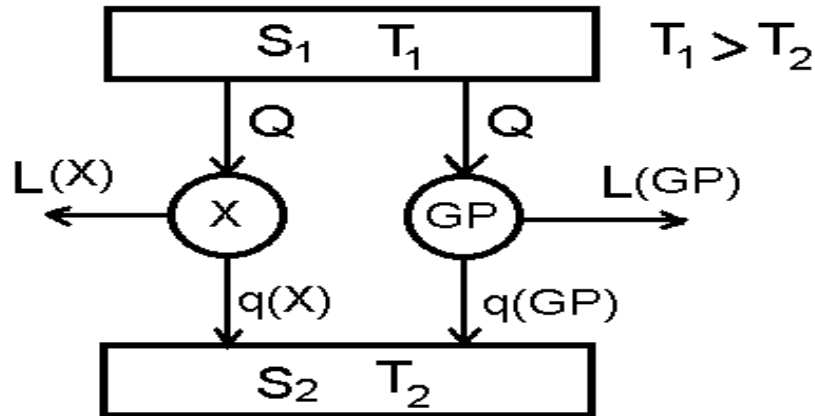
$$\eta_{Carnot}^{rev} > \eta_{Carnot}^{irr}$$

Allora se consideriamo un ciclo qualsiasi irreversibile e immaginiamo di spezzettarlo in tanti cicli di Carnot irreversibili, e' chiaro che il rendimento totale sara' sempre minore di quello di una macchina di Carnot reversibile che lavori tra la temperatura piu' alta e quella piu' bassa.

Conclusion: il ciclo di Carnot reversibile e' quello che ha il rendimento maggiore di qualsiasi macchina termica, reversibile e irreversibile.

Dimostriamo ora che il rendimento di un ciclo di Carnot reversibile e' lo stesso qualsiasi sia la sostanza che compie il ciclo.

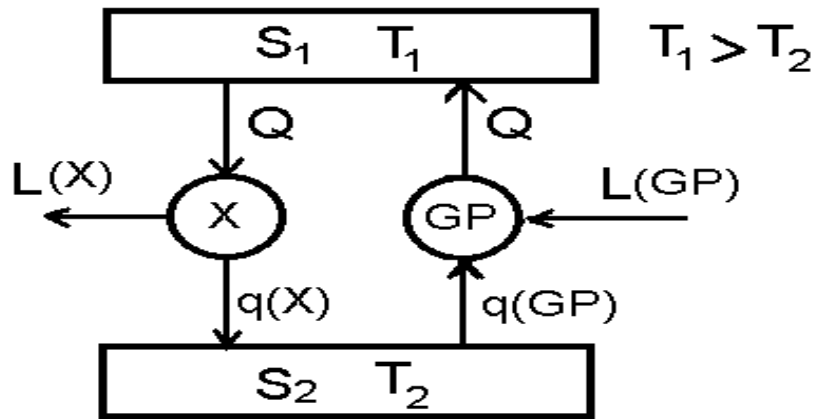
Consideriamo due macchine di Carnot reversibili che lavorano tra T_1 e T_2 . Una usa un gas perfetto (GP) l'altra una sostanza arbitraria (X). Assumiamo che ad ogni ciclo entrambe assorbano la stessa quantita' di calore Q



Siano $q(X)$ e $q(GP)$ i valori assoluti delle quantita' di calore che le due macchine cedono alla sorgente piu' fredda a temperatura T_2 , e $L(X)$ e $L(GP)$ i rispettivi lavori fatti dalle macchine

$$\begin{aligned}
 X) \quad Q - q(X) - L(X) &= 0 & \eta(X) &= 1 - \frac{q(X)}{Q} \\
 GP) \quad Q - q(GP) - L(GP) &= 0 & \eta(GP) &= 1 - \frac{q(GP)}{Q} \\
 & & &= 1 - \frac{T_2}{T_1}
 \end{aligned}$$

Invertiamo la macchina a gas perfetto in modo che assorba $q(GP)$ e ceda Q .



$$\begin{array}{l}
 X) \quad Q - q(X) - L(X) = 0 \\
 GP) \quad -Q + q(GP) + L(GP) = 0
 \end{array}$$

In pratica e' come se avessimo eliminato la sorgente S_1 e avessimo una sola macchina, quindi

$$L_{tot} = -L(GP) + L(X) \quad \text{e} \quad Q_{tot} = q(GP) - q(X)$$

dato che per il primo principio $-L_{tot} + Q_{tot} = 0$

$$L_{tot} = Q_{tot} \rightarrow L(X) - L(GP) = q(GP) - q(X)$$

ma siccome la macchina lavora con una sola sorgente, non puo' fare lavoro positivo verso l'esterno altrimenti violerebbe l'enunciato di Kelvin del secondo principio, quindi deve essere

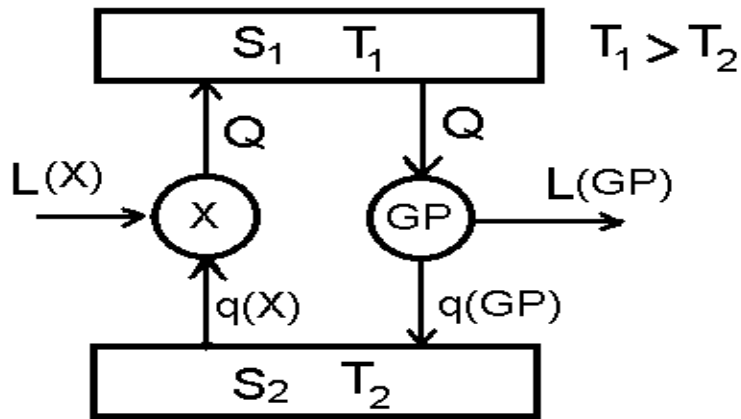
$$L(X) - L(GP) \leq 0 \rightarrow q(GP) - q(X) \leq 0 \rightarrow q(X) \geq q(GP)$$

ricordando che i rendimenti delle due macchine erano

$$\eta(X) = 1 - \frac{q(X)}{Q}, \quad \eta(GP) = 1 - \frac{q(GP)}{Q},$$

(il rendimento non cambia se si inverte il ciclo) ne deduciamo che

$$\eta(X) \leq \eta(GP)$$



Ora invertiamo la macchina con il fluido X

$$\begin{array}{l} X) \quad -Q + q(X) + L(X) = 0 \\ GP) \quad Q - q(GP) - L(GP) = 0 \end{array}$$

$$L_{tot} = +L(GP) - L(X) \quad \text{e} \quad Q_{tot} = q(X) - q(GP)$$

per il primo principio $-L_{tot} + Q_{tot} = 0$ quindi

$$L_{tot} = Q_{tot} \quad \rightarrow \quad L(GP) - L(X) = q(X) - q(GP)$$

ma siccome una macchina che lavora con una sola sorgente non puo' fare lavoro positivo verso l'esterno, deve essere

$$L(GP) - L(X) \leq 0 \quad \rightarrow \quad q(X) - q(GP) \leq 0 \quad \rightarrow \quad q(GP) \geq q(X)$$

e i rendimenti delle due macchine

$$\eta(X) = 1 - \frac{q(X)}{Q}, \quad \eta(GP) = 1 - \frac{q(GP)}{Q},$$

dovranno essere

$$\eta(GP) \leq \eta(X)$$

Le due relazioni trovate per i rendimenti valgono simultaneamente solo se

$$\eta(GP) = \eta(X)$$

quindi, **una macchina di Carnot reversibile che lavori con un fluido qualsiasi ha lo stesso rendimento di quella a gas perfetti, e pari a**

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

Vogliamo ora dedurre l'esistenza della funzione di stato entropia, che avevamo introdotto utilizzando i gas perfetti, per un sistema termodinamico arbitrario.

Data una macchina di Carnot reversibile, il suo rendimento e'

$$\eta_{Carnot}^{rev} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

indipendentemente dal fluido utilizzato. Ma essendo in generale

$$\eta = \frac{|L_M|}{Q_{ass}} = 1 - \frac{|Q_{ced}|}{Q_{ass}},$$

segue che per una macchina di Carnot reversibile che lavori con un fluido qualsiasi

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

e di conseguenza

$$\frac{|Q_{ced}|}{T_2} = \frac{Q_{ass}}{T_1} \quad \rightarrow \quad \frac{Q_{ced}}{T_2} + \frac{Q_{ass}}{T_1} = 0$$

Questo significa che in un ciclo reversibile, la somma dei calori scambiati, diviso la temperatura a cui avviene lo scambio, e' zero

$$\oint \frac{\delta Q^{rev}}{T} = 0,$$

e **questo e' vero indipendentemente dalla sostanza con cui lavora la macchina e dalle trasformazioni fatte durante il ciclo.** Quindi vuol dire che **in generale** possiamo definire una funzione di stato

$$dS = \frac{\delta Q^{rev}}{T}$$

tale che

$$\oint dS = 0 \quad \text{e} \quad \int_A^B \frac{\delta Q^{rev}}{T} = S(B) - S(A)$$

che e' la stessa che avevamo definito per i gas perfetti, ma ha validita' generale.

Una conseguenza importante di quanto affermato prima e' che possiamo definire una scala termodinamica assoluta.

Il teorema di Carnot asserisce che se una macchina **reversibile** lavora

tra due sorgenti T_1 e T_2 con $T_1 > T_2$, indipendentemente dalla sostanza che esegue il ciclo

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

Questo vuol dire che fare misure di rendimento, quindi di rapporti di energia, equivale a misurare rapporti di temperature.

Se prendiamo una delle due temperature come riferimento, per esempio T_1 , possiamo scrivere che

$$-\frac{T_2}{T_1} = \eta - 1 \quad \rightarrow \quad T_2 = T_1(1 - \eta)$$

cioè misurando η possiamo definire una scala delle temperature che non dipende dalla sostanza termometrica, quindi una scala termometrica assoluta.

Possiamo dare una descrizione microscopica dell'entropia così come abbiamo fatto per l'energia interna

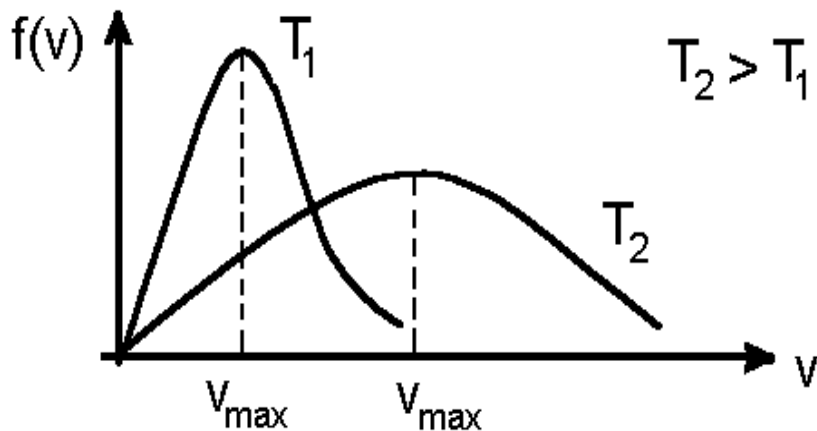
$$(U = N\bar{E}_c = \frac{1}{2}NkT)?$$

Un solido è formato di tante particelle ma per descriverne il moto bastano le tre componenti della velocità del centro di massa più, se il corpo ruota attorno a un asse, la velocità angolare con cui ruota. Si parla in questo caso di **moto ordinato**.

Sappiamo inoltre che per far variare l'energia cinetica del corpo dobbiamo fare lavoro.

In un gas, invece, le velocità delle particelle che lo compongono sono arbitrarie, anche se soddisfano una certa legge di distribuzione (distribuzione di Maxwell), e sono tra loro scorrelate. Parliamo in questo caso di **sistema disordinato**.

Sappiamo che se aumenta la temperatura aumenta la velocità quadratica media delle particelle e le velocità possibili si distribuiscono su un intervallo più ampio



questo vuol dire che il sistema sarà **più disordinato**.

Sappiamo anche che se somministriamo calore l'entropia aumenta, quindi possiamo pensare che essa sia in qualche modo in relazione con lo **stato di disordine** del sistema. Dobbiamo dunque definire il **disordine**.

Diciamo che il **microstato** di un sistema è definito quando conosciamo tutte le quantità di moto $m_i\vec{v}_i$ delle particelle che lo compongono. È chiaro che se abbiamo 10^{23} particelle esiste un numero grandissimo di microstati possibili. Per esempio, basta che cambi una delle $m_i\vec{v}_i$ per far cambiare il microstato.

Definiamo invece come **macrostato** lo stato di un sistema definito dalle variabili macroscopiche $p, V, T, \rho, \text{ etc.}$

A ogni macrostato corrisponde un numero w di microstati possibili, e w viene preso come una misura del disordine del sistema.

Per esempio, sappiamo che la pressione e' proporzionale alla velocita' quadratica media

$$p \propto \langle v^2 \rangle, \quad \text{dove} \quad \langle v^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2$$

Supponiamo di avere solo tre particelle (nei sistemi reali ce ne sono dell'ordine di 10^{23} !!); in questo caso

$$\langle v^2 \rangle = \frac{1}{3} (v_1^2 + v_2^2 + v_3^2)$$

Supponiamo che $\bar{v}^2 = 10$. Questo valore si puo' ottenere con tanti microstati diversi, per es.

$$\begin{aligned} v_1^2 = 10 & \quad v_2^2 = 10 & \quad v_3^2 = 10 \\ v_1^2 = 1 & \quad v_2^2 = 20 & \quad v_3^2 = 9 \\ v_1^2 = 4 & \quad v_2^2 = 9 & \quad v_3^2 = 7 \end{aligned}$$

etc. etc.

Boltzmann dimostro' che l'entropia e' proporzionale al logaritmo del numero di microstati che corrispondono a un dato macrostato

$$S = k \ln w$$

dove $k = R/N_0$ e' la costante di Boltzmann.

Se un dato macrostato corrisponde a un valore grande di w , vuol dire che e' piu' probabile. Infatti, dato che si puo' realizzare in tanti modi diversi, tramite gli urti tra le particelle, prima o poi il sistema si disporra' in uno di questi stati. D'altra parte, se w e' grande, lo e' anche l'entropia, e questo conferma il fatto che l'entropia di un sistema isolato tende a crescere, come avevamo dimostrato con la disuguaglianza di Clausius

Detto in modo diverso:

un sistema tende a disporsi naturalmente in una configurazione ad alta probabilita', cioe' che corrisponde a un numero elevato di microstati. Questo implica che l'entropia, che e' proporzionale al logaritmo di w tende a crescere.

Notare che la relazione di Boltzmann e' assoluta (non c'e' costante!): essa stabilisce che a $T=0$, quando cioe' $\bar{v}^2 = 0$ e $p = 0$, c'e' un solo stato

possibile (tutto fermo!), quindi

$$w = 1 \quad \text{e} \quad S = 0$$

e questo e' il **TERZO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA**