

# Unità Didattica N° 19

## I principi della termodinamica

- 1) Introduzione alla termodinamica
- 2) Sistema termodinamico
- 3) L'equilibrio termodinamico
- 4) Trasformazioni termodinamiche reversibili ed irreversibili
- 5) Energia interna
- 6) L'espressione del lavoro in termodinamica
- 7) Il calore e l'energia molecolare
- 8) Il principio di equivalenza
- 9) Il primo principio della termodinamica
- 10) Calcolo dell'energia interna di un gas perfetto
- 11) Calori specifici e calori molari di un gas perfetto
- 12) Trasformazione adiabatica
- 13) Alcune considerazioni sulla conservazione dell'energia
- 14) Definizione di sorgente di calore e di macchina termica
- 15) Osservazioni sui principi della termodinamica : la possibilità di trasformazione dell'energia ed il primo principio della termodinamica
- 16) Lord Kelvin ed il secondo principio della termodinamica
- 17) Macchina di Carnot
- 18) Clausius ed il secondo principio della termodinamica : l'evoluzione spontanea delle trasformazioni reali
- 19) L'entropia nei processi reversibili
- 20) L'aumento di entropia nei processi irreversibili

## Introduzione alla termodinamica

La **termodinamica** è quella parte della fisica che studia le leggi con cui i **sistemi fisici** <sup>(1)</sup> scambiano ( cioè cedono o ricevono ) lavoro e calore con l'ambiente che li circonda ( detto **ambiente esterno** ).

In termodinamica definiamo **fluido omogeneo** una qualsiasi sostanza per la quale esiste una **equazione di stato** , cioè una equazione che lega tra loro le variabili termodinamiche fondamentali ( dette **parametri termodinamici** o **grandezze termodinamiche** ) quali la pressione **p** , il volume **V** , la temperatura **T** . Il gas perfetto ed un gas reale sono esempi di **fluidi omogenei** .

**La termodinamica studia i sistemi termodinamici dal punto di vista degli scambi di energia sotto forma di lavoro e calore con l'ambiente esterno.**

Ogni sistema può essere osservato dal punto di vista dei trasferimenti di energia con l'ambiente esterno . E' questo il punto di vista della **termodinamica** che studia le leggi con cui i corpi scambiano ( cedono o ricevono ) lavoro e calore con l'ambiente che li circonda .

Compito principale della **termodinamica** è quello di occuparsi delle trasformazioni del calore in lavoro meccanica e delle trasformazioni inverse di lavoro meccanico in calore .

Solo in tempi relativamente recenti è stato riconosciuto dai fisici che il calore è una forma di energia che può essere trasformata in altre forme di energia . In passato gli scienziati pensavano che il **calore** fosse una specie di fluido indistruttibile ( **teoria del calorico** ) ed interpretavano il processo di riscaldamento di un corpo semplicemente come il passaggio di questo fluido da un corpo all'altro . Noi oggi sappiamo che il principio fondamentale per comprendere l'equivalenza tra calore ed energia deve ricercarsi nell'interpretazione cinetica che riduce tutti i fenomeni termici a movimenti disordinati di atomi e molecole . Da questo punto di vista , lo studio del calore va considerato come un **ramo speciale della meccanica** : la meccanica di un insieme così numeroso di particelle ( atomi o molecole ) che la descrizione dettagliata dello stato e del moto perde importanza ed occorre considerare solamente le proprietà medie dell'insieme . Questo ramo della meccanica è chiamato **meccanica statistica** . Esso ha portato ad una comprensione molto soddisfacente delle leggi fondamentali della termodinamica . Il punto di vista della **termodinamica classica** è però differente : qui i principi fondamentali sono assunti come postulati fondati sull'esperienza e si traggono conclusioni da essi senza entrare nel meccanismo cinetico dei fenomeni .

---

<sup>(1)</sup> In termodinamica un sistema fisico prende il nome di **sistema termodinamico** e rappresenta un sistema di corpi che è separato dall'ambiente esterno da una superficie ideale chiusa e che viene studiato dal punto di vista degli scambi di lavoro e di calore . Come esempio di sistema termodinamico utilizzeremo un fluido omogeneo ( in particolare un gas perfetto ) posto all'interno di un recipiente cilindrico munito di un pistone mobile e dotato degli strumenti di misura necessari .

Questo modo di procedere ha il vantaggio di essere largamente indipendente dalle ipotesi semplificatrici che vengono spesso introdotte quando si fanno considerazioni di meccanica statistica ; ne segue che i risultati termodinamici sono generalmente molto precisi .D'altro canto , è piuttosto insoddisfacente ottenere dei risultati senza essere in grado di vedere in dettaglio come vanno le cose . Spesso , è assai opportuno completare un risultato termodinamico con una interpretazione cinetica , sia pure grossolana .

La termodinamica classica è fondata su due principi ( **primo e secondo principio della termodinamica** ) che hanno carattere estremamente generale . Ad essi sono soggetti tutti i sistemi che esistono in natura , indipendentemente dalla loro complessità e dai fenomeni che avvengono al loro interno . Il **primo principio della termodinamica** è un'estensione della legge di conservazione dell'energia meccanica . Come forma di trasferimento dell'energia tiene conto non soltanto del lavoro ma anche del calore .

Il **secondo principio della termodinamica** stabilisce delle precise **limitazioni** alla possibilità di trasformazione del calore in lavoro meccanico .

I sistemi di cui si occupa la termodinamica sono costituiti da moltissimi atomi e molecole . Essa ne studia le proprietà da un punto di vista **macroscopico** , cioè li descrive mediante grandezze ( pressione , volume , temperatura ,..) che si possono misurare con strumenti grandi rispetto alle molecole . Queste grandezze macroscopiche sono legate in modo semplice ai **valori medi** delle grandezze che descrivono i moti molecolari .

Concludendo possiamo affermare che la **termodinamica classica** è quel ramo della fisica che si occupa di trovare delle relazioni quantitative che debbono intercorrere tra lavoro meccanico e calore sia nel caso in cui si voglia trasformare lavoro in calore sia nel caso in cui si voglia utilizzare calore per ottenere lavoro .

La termodinamica si basa essenzialmente su 4 leggi o principi :

1) **Principio zero della termodinamica** il quale afferma l'idea fondamentale che la temperatura di un corpo è una grandezza fisica che , trascorso un tempo sufficiente , raggiunge il valore della temperatura dei corpi con i quali è a contatto .

2) **primo principio della termodinamica** che è l' estensione ai fenomeni termici del **principio di conservazione dell'energia meccanica** . Con questo principio si stabilisce definitivamente che il calore è una forma di energia .

La sua validità risiede nel fatto che le forze fondamentali della natura , al nostro attuale livello di conoscenza , sono tutte conservative . In particolare sono conservative le forze di natura fisica e chimica agenti a livello atomico-molecolare , le quali sono tutte di origine **elettromagnetica** .

Potendo nel **primo principio della termodinamica** comparire ogni forma di energia conosciuta , esso diventa la formulazione più ampia del **principio di conservazione dell'energia** , una delle basi su cui si fonda il comportamento del mondo fisico .

3) **Secondo principio della termodinamica** che ci dice quali trasformazioni termodinamiche si verificano spontaneamente in natura . Con questo principio si sancisce che il calore può essere trasformato integralmente in lavoro in quanto una parte di esso rimane calore ad una temperatura inferiore ( **degradazione del calore** )

4) **Terzo principio della termodinamica** che postula l'impossibilità che un qualsiasi corpo possa raggiungere lo **zero assoluto** .

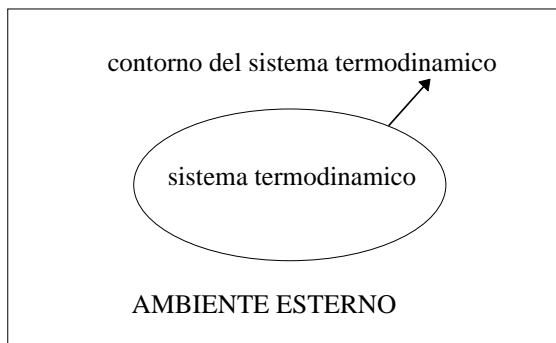
### Sistema termodinamico

Abbiamo detto che la termodinamica classica si occupa delle reciproche trasformazioni di calore in energia meccanica . In termodinamica piuttosto che di corpi si parla **sistemi termodinamici** e di **ambiente esterno** . Sarà bene precisare il significato di questi termini .

Chiamiamo **sistema termodinamico** una porzione del mondo circostante che diventi oggetto della nostra osservazione e studio per quanto riguarda le proprietà fisiche macroscopiche che lo contraddistinguono e le loro eventuali variazioni . In particolare per **sistema termodinamico** intendiamo un sistema fisico che viene studiato dal punto di vista degli scambi di calore e di lavoro .

Sono sistemi termodinamici un gas nel suo contenitore , un liquido durante l'ebollizione , una soluzione di acqua e sale . Esternamente al **sistema termodinamico** esiste un insieme di corpi che con esso interagiscono e che ne determinano lo stato fisico e la sua evoluzione temporale . A tali corpi si dà il nome di **ambiente esterno** . Immagineremo sempre che il sistema termodinamico sia separata dall'ambiente esterno da una superficie ideale ,detta **contorno** o **confine** del sistema termodinamico . Sinteticamente possiamo dire che un **sistema termodinamico** è un insieme complesso di materia ed energia del quale vogliamo studiare il suo comportamento fisico cercando di scoprire come esso interagisca con l ' **ambiente esterno** . Col nome di **universo** intendiamo indicare il **sistema termodinamico** più l ' **ambiente esterno** .

$$\text{sistema termodinamico} + \text{ambiente esterno} = \text{UNIVERSO}$$



Schematizzazione grafica di un **sistema termodinamico**, dell' **ambiente esterno** e dell'universo.

Per esempio, il **sistema termodinamico** può essere un grave e l'ambiente esterno l'aria e la terra. Nel caso della caduta libera si cerca di osservare come l'aria e la terra influenzano il moto del corpo. In questo caso si parla di **sistema meccanico** in quanto le grandezze fisiche che caratterizzano il fenomeno sono di natura meccanica. Se si studia il comportamento di un gas, il **sistema termodinamico** è costituito dal gas stesso, mentre l' **ambiente esterno** è costituito dal recipiente rigido che lo contiene, dal pistone scorrevole che chiude il recipiente, dalla sorgente di calore in grado di fornire calore al gas. Noi cerchiamo di determinare come le proprietà ed il comportamento del gas (**sistema termodinamico**) sono influenzati dal recipiente, dal pistone, dalla sorgente di calore (**ambiente esterno**). Un **sistema termodinamico** è separato dall' **ambiente esterno** da opportune superfici (o pareti) che possono essere di due tipi: **adiabatiche** (isolanti e che, quindi, non si lasciano attraversare dal calore) o **diatermiche** (conduttrici e, quindi, si lasciano attraversare dal calore).

In termodinamica chiamiamo **fluido omogeneo** qualunque corpo il cui comportamento è regolato da un'equazione di stato, cioè da una relazione che legghi le tre grandezze temperatura **T**, pressione **p** e volume **V** quando conosciamo il numero **n** di moli del fluido. Le tre grandezze  $p$ ,  $v$ ,  $t$  prendono il nome di **variabili termodinamiche** o **parametri termodinamici** o **grandezze termodinamiche** del **sistema termodinamico**.

Le cose che diremo sono valide per un qualsiasi **sistema termodinamico**. Tuttavia, per semplicità di esposizione, noi faremo riferimento ad un gas perfetto posto all'interno di un cilindro dotato di un pistone a tenuta, che può essere lasciato libero di scorrere oppure fissato in una posizione arbitraria.

Il cilindro è dotato di strumenti di misura che ci consentiranno di calcolare la temperatura, la pressione ed il volume del gas ideale.

Se attraverso il contorno del **sistema termodinamico** avvengono scambi di materia e di energia con l' **ambiente esterno**, il **sistema termodinamico** si dice **aperto**.

L'acqua che bolle in una pentola senza coperchio rappresenta un **sistema termodinamico** aperto in quanto , a causa dell'evaporazione tumultuosa una parte dell'acqua si disperde nell'ambiente esterno .

Se attraverso il contorno del **sistema termodinamico** avvengono scambi di energia ma non di materia con l' **ambiente esterno** , il **sistema termodinamico** si dice **chiuso** .

La terra , in prima approssimazione , può essere considerata un **sistema termodinamico** in quanto riceve energia dal sole , disperde energia termica verso lo spazio cosmico ma non scambia materia con l' **ambiente esterno** <sup>(6)</sup> . un **sistema termodinamico** è detto **isolato** se non scambia con l' **ambiente esterno** né energia né materia . Consideriamo come **sistema termodinamico** una massa di gas racchiusa in un volume  $V$  ad una pressione  $p$  . La descrizione di un sistema siffatto può essere affrontata in due modi diversi . Un modo ( **metodo microscopico** ) implica una descrizione con riferimento alle molteplici particelle (le molecole ) che compongono il gas . Richiede numerose ipotesi sulle particelle , ipotesi che è difficile verificare direttamente . Per esempio , si suppone che il gas sia costituito da  $N$  molecole ciascuna delle quali si muove in maniera casuale compiendo percorsi complicati con urti elastici contro altre molecole e contro le pareti del recipiente . Per l'enorme valore di  $N$  è impossibile applicare le leggi della dinamica separatamente a ciascuna molecola o persino elencare le coordinate di ciascuna molecola . ( Ad esempio 1 mole di ossigeno , cioè  $32\text{ g}_r$  di ossigeno , contiene  $N_A = 6 \cdot 10^{23}$  molecole ) . ma , proprio perché  $N$  è così grande , i metodi statistici applicati sono molto precisi . Lo studio dei **sistemi termodinamici** dal punto di vista microscopico viene trattato dalla meccanica statistica . nel **metodo macroscopico** caratteristico della termodinamica classica , il **sistema termodinamico** è descritto mediante un numero ristretto di variabili ( detta **variabili termodinamiche** o **parametri termodinamici** o **grandezze termodinamiche** ) per esempio , la pressione  $p$  , la temperatura  $t$  , il volume  $V$  .

Queste variabili sono strettamente legate ai nostri sensi e possono essere misurate facilmente mediante procedimenti di laboratorio . Nella descrizione macroscopica dei **sistemi termodinamici** vengono formulate poche ipotesi e per questo motivo i **principi della termodinamica** ( come le leggi del moto di Newton ) sono eleganti e compatte generalizzazioni dei risultati dell'esperienza .

Inoltre sono del tutto generali ed indipendenti da qualunque ipotesi molecolare fatta nel metodo microscopico . Il numero minimo di **variabili microscopiche** necessarie per descrivere un **sistema termodinamico** dipende dalla particolare natura del **sistema termodinamico** considerato , ma è sempre un numero piccolo .

---

<sup>(6)</sup> se trascuriamo il fenomeno dei meteoriti , delle polveri e dei raggi cosmici

## L ' equilibrio termodinamico

Un **sistema termodinamico** è caratterizzato da un numero relativamente piccolo di grandezze fisiche direttamente osservabili e misurabili . Le **grandezze fisiche** che caratterizzano il **sistema termodinamico** si dicono **variabili termodinamiche** . Precisiamo inoltre che , di norma , non tratteremo sistemi in movimento , dove è necessario tenere conto della velocità globale del **sistema termodinamico** , dell'energia potenziale e di altre proprietà macroscopiche . Se non viene detto esplicitamente il contrario , ci interesseremo soltanto di **sistemi termodinamici** macroscopicamente in quiete .

Consideriamo una sostanza omogenea e pura : ad essa possiamo associare proprietà fisiche come la massa , il volume , la pressione , la massa volumica , la temperatura , l'indice di rifrazione e così di seguito . Non tutte queste grandezze sono indipendenti , né tutte sono **significative** dal punto di vista termodinamico .

Per una grandezza fisica omogenea e pura , si scelgono come **variabili termodinamiche** il volume , la pressione , la temperatura ed anche l '**energia interna** , l '**entropia** ed altre grandezze fisiche che studieremo in seguito . Le **variabili termodinamiche** possono essere divise in due categorie : quelle di natura locale ( **pressione** , **temperatura** , **massa volumica** ) note come **variabili termodinamiche intensive** e quelle che corrispondono a misure fatte globalmente sul **sistema termodinamico** ( **massa** , **volume** , **energia interna** , **quantità di moto** ) , note come **variabili termodinamiche estensive** ( variabili additive ) . In generale si chiamano **grandezze estensive** quelle grandezze i cui valori si sommano come le quantità scalari o vettoriali . Le **variabili estensive** di un **sistema termodinamico** sono proporzionali alla massa del sistema in esame o al numero di particelle che esso contiene se restano immutate le **variabili intensive** del sistema . La massa di un corpo è una **grandezza fisica estensiva** in quanto se il corpo è costituito da due altri corpi aventi rispettivamente massa  $m_1$  ed  $m_2$  ha massa  $m = m_1 + m_2$  somma delle masse dei due corpi .

Si dicono **intensive** quelle grandezze i cui valori , per un dato **sistema termodinamico** , non dipendono in modo diretto dall'estensione del sistema stesso .

I **parametri estensivi** caratterizzano delle **quantità additive** : se essi hanno un certo valore in una porzione del sistema ed un altro valore in un'altra porzione , mettendo assieme le due porzioni il relativo valore del **parametro estensivo** è pari alla somma del valore che aveva su ciascuna delle due porzioni ( e non pari alla media come nel caso di **parametri intensivi** ) .

Le **variabili intensive**, pur essendo locali, hanno significato solo in senso macroscopico. In altre parole esse devono essere misurate in una porzione molto piccola del sistema che tuttavia deve contenere un numero  $N$  di molecole molto elevato, sicché la porzione stessa possa essere considerata come un sistema.

Uno **stato termodinamico** rappresenta l'insieme di numerosissime possibili configurazioni molecolari cui corrispondono però gli stessi valori di **variabili termodinamiche** misurabili macroscopicamente, come il volume, la pressione e la temperatura.

nell'enorme varietà di stati di un **sistema termodinamico**, hanno particolare significato in termodinamica gli **stati di equilibrio**. In uno **stato di equilibrio termodinamico** le variabili termodinamiche non mutano nel tempo. Inoltre le variabili intensive sono uniformi in tutto lo spazio occupato dal sistema. In un **sistema termodinamico** all'equilibrio, le variabili termodinamiche si chiamano **variabili di stato**. Se almeno una variabile termodinamica muta nel tempo, e/o quelle **intensive** nello spazio, allora il **sistema termodinamico** sta eseguendo una **trasformazione termodinamica**. La termodinamica classica si occupa di trasformazioni termodinamiche, ma trae conclusioni solo sulle relazioni tra gli stati di equilibrio iniziale e finale del **sistema termodinamico**.

Per individuare uno **stato di equilibrio** di un **sistema termodinamico**, basta conoscere un numero limitato, talvolta molto piccolo, di variabili di stato.

Sotto quali condizioni un **sistema termodinamico** si trova in equilibrio termodinamico?

**C.N.S.** perché un **sistema termodinamico** sia in **equilibrio termodinamico** è che il sistema si trovi contemporaneamente in **equilibrio meccanico, termico, chimico**.

1) Un **sistema termodinamico** è in **equilibrio meccanico** quando la pressione in ogni suo punto è costante ed uguale a quella dell'ambiente esterno. Di conseguenza un **sistema termodinamico** in equilibrio meccanico non può subire né compressioni né espansioni. Durante l'equilibrio meccanico non debbono essere presenti forze non equilibrate né all'interno del sistema, né tra il sistema e l'ambiente esterno. Per esempio, un gas posto in un cilindro munito di pistone mobile esercita sulle pareti delle forze, a causa dei numerosi urti delle sue molecole contro le pareti stesse.

Perché il pistone non si sollevi è necessario applicare dall'esterno una forza  $F_{est}$  che faccia equilibrio alla forza interna da parte del gas. In queste condizioni lo stato termodinamico del gas è definito dai parametri di stato pressione, volume, temperatura, numero di moli (cioè massa). In **assenza di equilibrio meccanico** il pistone si muoverebbe, e nel gas si creerebbe una situazione tale da non consentire la definizione dello stato del gas con un unico valore del parametro di stato **pressione**.



2) Un **sistema termodinamico** è in **equilibrio termico** quando la temperatura è definita in ogni punto del sistema e rimane costante nel tempo. Questo significa che tra il **sistema termodinamico** ( o tra sue parti ) e l ' **ambiente esterno** non ci sono differenze di temperatura e quindi non è possibile scambi di calore. Perché un **sistema termodinamico** sia in **equilibrio termico** la sua temperatura deve essere uniforme in tutto il fluido, questo vuole dire che tutte le parti del **sistema termodinamico** sono alla stessa temperatura che coincide con la temperatura dell ' **ambiente esterno**. Uno stato di equilibrio termico può essere ottenuto sia isolando il fluido dall'ambiente esterno, sia ponendo il **sistema termodinamico** a contatto con una fonte di calore alla stessa temperatura del fluido.

3) Un **sistema termodinamico** è in **equilibrio chimico** quando tra il sistema ( o tra sue parti ) e l ' ambiente esterno non avvengono reazioni chimiche. Durante l ' **equilibrio chimico** la struttura interna e la composizione chimica del **sistema termodinamico** devono rimanere inalterate.

In termodinamica si chiama convenzionalmente **trasformazione chimica** ogni trasformazione che comporti trasferimenti di materia entro un sistema, sia da una fase ad un'altra di una sostanza. L'equilibrio chimico interviene dunque anche nel caso in cui non siano coinvolte vere e proprie reazioni chimiche, ma solo trasferimento di un componente.

L ' **equilibrio chimico** garantisce che non sono in corso reazioni che alterino la composizione relativa del sistema. In questa situazione, per un **sistema termodinamico** a due componenti basta dare i valori  $n_1$  ed  $n_2$  del numero di moli dei due componenti per descrivere completamente lo stato complessivo del sistema dal punto di vista chimico. Un **sistema termodinamico**, se lasciato isolato per un tempo sufficientemente lungo, raggiunge un **equilibrio termodinamico**. Si osservi che uno **stato di equilibrio termodinamico macroscopico** è molto diverso da uno stato di equilibrio microscopico, che è specificato dalle posizioni, dalle velocità e dalle coordinate interne di tutte le molecole del **sistema termodinamico**. In un gas ideale in **equilibrio termodinamico** lo stato microscopico cambia continuamente perché le molecole cambiano posizione e velocità come conseguenza dei continui urti, mentre lo **stato macroscopico** resta invariato. Ad un singolo stato macroscopico in equilibrio corrispondono differenti stati microscopici.

## Trasformazioni termodinamiche reversibili ed irreversibili

Noi sappiamo che lo stato fisico di un **sistema termodinamico** è individuato da un numero limitato di **variabili termodinamiche** ( ad esempio la pressione , il volume , la temperatura , lo stato elettrico , lo stato magnetico ,...). Quando i **valori** di queste **variabili termodinamiche** non mutano nel tempo si dice che il **sistema termodinamico è in equilibrio** . Se almeno una di queste variabili termodinamiche muta il suo valore si dirà che il **sistema termodinamico** subisce una **trasformazione termodinamica** al termine della quale il **sistema termodinamico** raggiunge un nuovo stato di equilibrio caratterizzato da differenti valori dei **parametri termodinamici** .

Consideriamo il seguente esempio . Se si fornisce calore ad un gas contenuto in un recipiente munito di un pistone scorrevole senza attrito , esso si dilata e solleva il pistone . Il suo volume aumenta , la sua pressione diminuisce . Se al termine della trasformazione lo stato fisico del **sistema termodinamico** coincide con quello iniziale ( e questo si verifica quando tutte le **variabili termodinamiche** hanno ripreso il loro valore iniziale ) si dirà che il **sistema termodinamico** ha subito una **trasformazione ciclica** .

Per le nostre considerazioni noi ci limiteremo ad caso di un **sistema termodinamico** completamente definito dalle tre seguenti variabili termodinamiche : 1) il **volume V** 2) la **temperatura T** costante in tutti i punti del **sistema termodinamico** 2) la **pressione p** costante in tutti i punti del **sistema termodinamico** . Ciò succede per i **fluidi omogenei** , di natura chimica determinata , in equilibrio termodinamico , posti in un recipiente fermo , non elettrizzati né magnetizzati .

Quando un **sistema termodinamico** cessa di essere in equilibrio ed evolve da uno stato fisico iniziale **A** ad uno stato fisico finale **B** si dice che ha subito una **trasformazione termodinamica** da **A a B** .

Si chiamano **trasformazioni termodinamiche** tutti quei processi nei quali muta almeno un parametro termodinamico .

Si dà una **rappresentazione grafica** delle trasformazioni usando un sistema di assi cartesiani ( **piano di Clapeyron** ) di ascissa **V** ed ordinata **p** . Un punto  $P(V, p)$  rappresenta uno **stato di equilibrio** . La linea che congiunge i punti  $A(V_A, p_A)$  e  $B(V_B, p_B)$  rappresenta la **trasformazione** . Ogni punto intermedio rappresenta uno **stato di equilibrio termodinamico** . Se questa trasformazione avviene lentamente , in modo che le tre **variabili di stato p , V , T** siano definite istante per istante , la **trasformazione** è detta **reversibile** .

In questa caso tutti gli stati intermedi tra quello iniziale e quello finale sono stati di equilibrio e la trasformazione può essere rappresentata nel piano di Clapeyron  $(V, p)$  da una curva continua che collega lo stato iniziale **A** con quello finale **B** .

Le **trasformazioni reversibili** sono trasformazioni **quasistatiche** che avvengono in assenza di ogni fenomeno dissipativi come attriti interni o esterno . Questo significa che ripercorrendo la trasformazione in senso contrario , al termine del processo complessivo di andata e ritorno le caratteristiche fisiche sia del **sistema termodinamico** che dell ' **ambiente esterno** con cui esso ha interagito sono integralmente ripristinate . Trasformazioni che soddisfano rigorosamente a queste condizioni non esistono in natura . Tuttavia esse possono essere approssimate sperimentalmente mediante **trasformazioni reali** opportunamente condotte .<sup>(12)</sup>

Una **trasformazione termodinamica** si dice **reversibile** quando è possibile eseguire ( praticamente o concettualmente ) una trasformazione che riporti il **sistema termodinamico** allo stato iniziale seguendo a ritroso la stessa sequenza di stati intermedi che il **sistema termodinamico** ha seguito nella trasformazione diretta dallo stato iniziale a quello finale .

Una trasformazione termodinamica non reversibile dicesi **trasformazione termodinamica irreversibile** . In ogni **trasformazione termodinamica irreversibile** non è possibile definire lo stato fisico del **sistema termodinamico** che esegue la trasformazione in quanto almeno un parametro termodinamico che individua lo stato fisico del sistema rimane indeterminato .

La **rappresentazione grafica** delle trasformazioni irreversibili mediante linee continue nel piano di Clapeyron non è più lecita in quanto rimangono indeterminati i valori dei parametri termodinamici che individuano lo stato fisico del **sistema termodinamico** . Spesso , nel piano di Clapeyron , una trasformazione irreversibile viene indicata mediante una linea seghettata .

Consideriamo un esempio di trasformazione irreversibile . Supponiamo di avere a disposizione il solito sistema cilindro-pistone e che esso contenga un gas in uno stato A di **equilibrio termodinamico** . Immaginiamo di spostare bruscamente il pistone verso l'alto di  $20\text{ cm}$  . Poiché lo spostamento è istantaneo noi non siamo in grado di misurare né la pressione né la temperatura del gas in quanto la pressione e la temperatura del gas variano dal punto a punto del gas , cioè volumetti infinitesimi diversi del gas hanno pressioni diverse e temperature diverse .

Soltanto dopo un certo intervallo di tempo , quando tutti i fenomeni transitori saranno cessati ed il gas sarà tornato di nuovo all'equilibrio ( in uno stato fisico **B** con temperatura e pressione uguali in tutti i punti del gas , anche se diversi da quelli che si avevano nello stato iniziale **A** ) , potremo descrivere lo stato fisico del gas mediante la sua equazione di stato .

---

<sup>(12)</sup> Le trasformazioni fisiche effettivamente realizzabili sono in realtà **irreversibili** per cui partendo da uno stato A non sono definibili stati di equilibrio intermedi che portano allo stato B

A detta dell'esperienza sono **irreversibili** le seguenti trasformazioni :

- a) qualunque trasformazione con attrito
- b) la propagazione del calore da un corpo caldo ad uno freddo
- c) l'espansione senza lavoro esterno
- d) la diffusione di due liquidi miscibili .

Concludendo possiamo dire che sono **trasformazioni reversibili** quelle trasformazioni costituite da una successione continua di stati di equilibrio in assenza di attrito . Le **trasformazioni reversibili** risultano un caso limite delle **trasformazioni reali** perché vi deve mancare l'attrito , perché gli scambi di calore debbono avvenire tra corpi a temperature uguali ( quindi debbono avvenire con **estrema lentezza** ) , perché le variazioni di volume debbono essere così lente da permettere che la pressione  $p$  sia definita e costante in tutti i punti del corpo .

Si osservi che , dati gli stati estremi **A** e **B** della trasformazione , si possono di regola trovare sia delle trasformazioni reversibili , sia delle trasformazioni irreversibili che portano il **sistema termodinamico** dall'uno ( **A** ) all'altro ( **B** ) di tali stati estremi .

A che scopo introdurre le **trasformazioni reversibili** quando i processi reali non ne soddisfano mai le stringenti condizioni ? La risposta a questo quesito diverrà chiara nel seguito , specialmente quando introdurremo l' **entropia** , la grandezza fondamentale del **secondo principio della termodinamica** . Al momento osserviamo solo che una trasformazione reversibile ha il pregio di potere essere rappresentata in forma matematica . Durante la stessa le variabili di stato debbono obbedire all'equazione di stato , una funzione sperimentalmente nota . Pertanto esse sono vincolate a verificare una relazione matematica precisa . Ad esempio , per un gas perfetto che verifica l'equazione di stato  $pV = nRT$  la terna di valori  $p, V, T$  dovrà soddisfare detta equazione in ogni punto della trasformazione . Di solito si considerano le seguenti **trasformazioni termodinamiche** :

#### **Trasformazione isoterma** ( isotermica )

E' quella che avviene a **temperatura costante** . I processi isotermi debbono essere molto lenti per dare tempo alla temperatura di raggiungere lo stesso valore in ogni punto del **sistema termodinamico** . Per il gas ideale , tale rappresentazione nel piano di Clapeyron è rappresentata da un arco di iperbole equilatera .

#### **Trasformazione isobara** ( isobarica )

E' una trasformazione che avviene a pressione costante . Nel piano di Clapeyron una trasformazione isobara è rappresentata da un segmento parallelo all'asse delle ascisse ( asse dei volumi ) .

#### **Trasformazione isocora** ( isometrica o isovolumica )

E' una trasformazione che avviene a volume costante . Nel piano di Clapeyron una trasformazione isocora è rappresentata da un segmento parallelo all'asse delle ordinate ( asse delle pressioni ) .

#### **Trasformazione adiabatica**

E' una trasformazione che avviene senza scambio di calore tra il **sistema termodinamico** e l' **ambiente esterno** . Le trasformazioni che avvengono in un recipiente a pareti cattive conduttrici del calore ( vetro , legno , sughero ) e in un tempo sufficientemente breve , sono **adiabatiche** in quanto , sia per la natura delle pareti che per la rapidità della trasformazione , non è possibile un apprezzabile scambio di calore tra il corpo in studio e l'ambiente esterno . Il corpo dicesi **termicamente isolato** . Si parlerà di **pareti adiabatiche** , cioè di pareti impermeabili al calore .

I **thermos** ( Vasi Dewar ) sono i migliori recipienti a pareti adiabatiche che si conoscono . Essi sono costituiti da un recipiente di vetro a doppia parete . Le due pareti sono inargentate internamente e tra loro è fatto il vuoto . Dunque né per conduzione né per convezione il calore può attraversare le pareti di siffatti recipienti : **nel vuoto non si ha né conduzione né convezione** . Né può avvenire uno scambio di energia termica tra l'esterno e l'interno del thermos mediante emissione di energia raggianti che , come la luce , viene riflessa quasi integralmente dall'argentatura speculare . E' possibile solo uno scambio di calore con l'esterno attraverso la bocca di siffatti vasi . Poiché questa bocca deve essere piuttosto larga per permettere l'introduzione di corpi o apparecchi in studio , i vasi Dewar debbono essere molto profondi .

#### **Trasformazione endotermica**

E' quella che avviene mediante assorbimento di calore dall'esterno .

#### **Trasformazione esotermica**

E' quella che avviene mediante cessione di calore all'esterno

#### **Trasformazioni quasi statiche**

Sono definite come trasformazioni durante le quali il **sistema termodinamico** passa solo attraverso stati di equilibrio . In natura non esistono trasformazioni quasi statiche . Esse rappresentano una **schematizzazione teorica** cui le trasformazioni reali possono più o meno avvicinarsi . La trattazione delle trasformazioni quasi statiche può essere fatta in maniera semplice e univoca e rappresenta un interessante caso limite per le trasformazioni reali .

#### **Trasformazioni spontanee**

A partire da uno stato di equilibrio **A** un **sistema termodinamico** può allontanarsi da esso per portarsi ad un altro stato ( di equilibrio oppure no ) solo se il sistema stesso non è isolato . Partendo però da uno stato lontano dall'equilibrio , il **sistema termodinamico** , lasciato isolato , compie spontaneamente una trasformazione portandosi in uno stato di equilibrio . Una tale trasformazione

si chiama **trasformazione spontanea** . Una trasformazione spontanea non è quasistatica in quanto durante la trasformazione il **sistema termodinamico** non è in equilibrio e lo raggiunge solo nello stato finale .

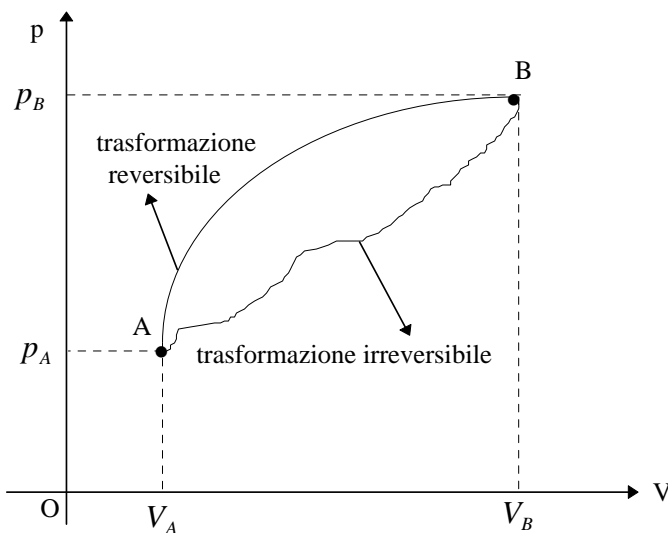
### Trasformazioni lontane dall'equilibrio

Può accadere che un **sistema termodinamico** che si trasforma rimanga sempre lontano dall'equilibrio . Ciò accade quando il **sistema termodinamico** non è isolato né chiuso . Ad esempio , l'atmosfera terrestre o una sua parte ; l'acqua che scorre in un fiume .

### Trasformazione ciclica

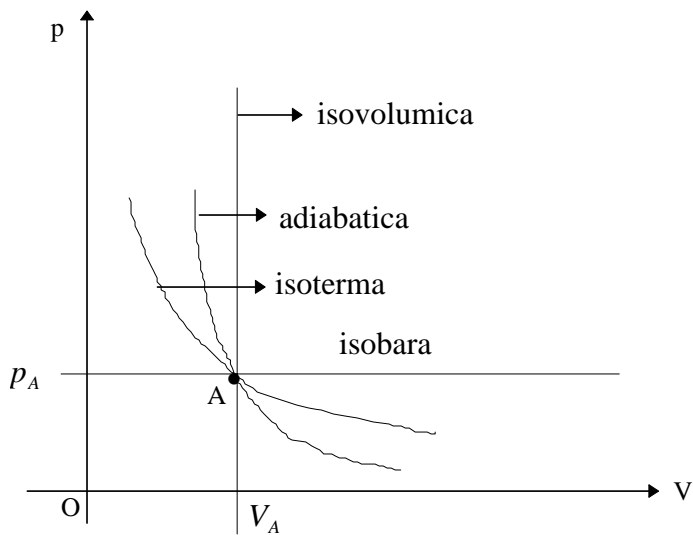
Le trasformazioni cicliche sono trasformazioni nelle quali lo stato fisico iniziale del **sistema termodinamico** coincide con quello finale . Nel piano di Clapeyron una simile trasformazione è rappresentata da un'alinea chiusa .

□ In termodinamica si chiama **sorgente di calore** qualsiasi corpo che si mantiene ad una temperatura costante qualunque sia la quantità di calore che esso assorbe o cede .

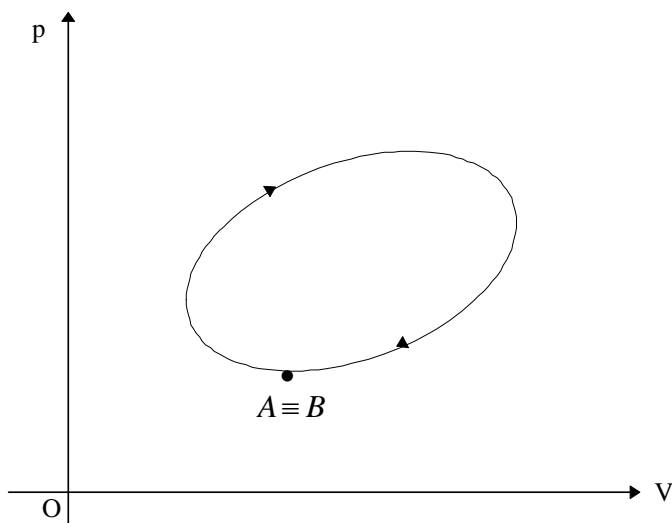


□ Una **trasformazione reversibile** tra gli stati A e B si rappresenta nel piano di Clapeyron con una linea continua

□ Una **trasformazione irreversibile** tra gli stati A e B si rappresenta con una linea seghettata



Le principali trasformazioni termodinamiche dei gas perfetti nel piano di Clapeyron



**Trasformazione ciclica** di un sistema termodinamico

**Energia interna di un sistema termodinamico**

Le molecole di un qualsiasi corpo possiedono **energia cinetica** a causa del loro moto di agitazione termica ed **energia potenziale** a causa delle forze con cui interagiscono tra di loro le molecole . A loro volta le molecole sono costituite da atomi che possiedono **energia cinetica** ed **energia potenziale** e gli stessi atomi sono sistemi complessi pure costituiti da particelle in movimento a cui possiamo attribuire una **energia cinetica** ed una **energia potenziale** . La somma  $U$  di tutte le energie ( **cinetica e potenziale** ) possedute dalle particelle ( molecole , atomi , elettroni , ... ) del **sistema termodinamico** considerato si dice **energia interna del sistema termodinamico** .

Quando affermiamo che è variata l' **energia interna** di un **sistema termodinamico** vogliamo dire che è variata qualcuna di tali forme di energia . A temperature non troppo elevate l'energia interna di un **sistema termodinamico** è dovuta quasi esclusivamente all' energia cinetica e potenziale delle sue molecole in quanto possiamo ritenere trascurabile l'energia potenziale e cinetica degli atomi e degli elettroni .

Come **sistema termodinamico** consideriamo un gas . Esso è composto da un numero grandissimo di molecole che si muovono in tutte le direzioni . Questo movimento , che si chiama di **agitazione termica** , porta le molecole ad urtare contro le pareti del recipiente che lo contiene ed anche a scontrarsi le une con le altre . Ogni molecola , avendo un'energia cinetica , dà il proprio contributo all'**energia complessiva** del gas . Ma c'è un'altra forma di energia che entra in giuoco nel determinare quella che si chiama **energia interna** della massa di un gas . E' l' **energia potenziale** , che nasce dalle forze con cui interagiscono tra di loro le molecole . Aggiungendo all'energia potenziale ( **negativa** ) del gas l'energia cinetica ( **positiva** ) di tutte le molecole si ottiene l' **energia interna** del gas . In un gas le distanze tra le molecole sono relativamente grandi e le forze di interazione piuttosto deboli . Di conseguenza l' energia potenziale è , in valore assoluto , molto minore della somma delle energie cinetiche delle molecole . Le particelle di gas si muovono nel recipiente che le contiene come se fossero quasi libere . Al limite , in un gas perfetto le forze tra le molecole sono così deboli che l'energia potenziale può essere trascurata rispetto all'energia cinetica totale . Si può dire che un **gas** si comporta come un **gas perfetto** quando l'energia interna è uguale alla somma delle energie cinetiche di tutte le sue molecole . Ciascuna molecola di questo gas ideale , non essendo soggetta a forze da parte delle altre , si muove di moto rettilineo uniforme fino a quando urta contro una parte del recipiente . Siccome il gas perfetto è , per ipotesi , molto rarefatto , gli urti tra molecole sono molto rari .

Quindi **possiamo tranquillamente immaginare che le molecole di un gas perfetto non si urtino tra loro** . In un gas reale , invece , oltre che con le pareti le molecole interagiscono anche tra di loro e vi sono sempre molecole che si trovano abbastanza vicine da sentire forze attrattive reciproche . In



media , quindi , ogni molecola ha , oltre ad un'energia cinetica positiva , un'energia potenziale negativa .<sup>1</sup>

Si comprende perché i **gas reali** , se sono sufficientemente rarefatti , tendono a comportarsi come **gas perfetti** . Quando la **massa volumica** è molto bassa , le molecole sono in media molto lontane tra di loro e la probabilità che una di esse si trovi entro la sfera di azione di un'altra è trascurabile . Il gas si comporta come se le forze di interazione tra le molecole non esistessero , cioè si comporta come un gas perfetto . Concludendo possiamo affermare che nel caso dei **gas perfetti** , le cui molecole hanno un a **energia potenziale** che può essere trascurata vale quanto segue : **l ' energia interna U di un gas perfetto è uguale alla somma delle energie cinetiche di tutte le sue molecole** . Questo significa anche che l'energia interna **U** di un gas perfetto è funzione soltanto della temperatura del gas perfetto :

$$U = U(t)$$

Il concetto di **energia interna** ha una validità del tutto generale ed è applicabile ad un **sistema termodinamico** di natura qualsivoglia . L ' **energia interna** di un qualsiasi sistema termodinamico dipende dalle **variabili termodinamiche** che sono necessarie e sufficienti per individuare gli stati fisici di equilibrio del **sistema termodinamico** . Questo significa che l ' energia interna **U** è una **funzione di stato** . Poiché nel caso di un fluido omogeneo queste variabili sono due **p** e **V** ( oppure **P** e **T** , oppure **V** e **T** ) possiamo concludere che l'energia interna di una data massa di fluido omogeneo dipende soltanto da **p** e **V** ( oppure soltanto da **p** e **T** oppure soltanto da **V** e **T** ) .

L ' energia interna è definita a meno di una costante additiva , che scompare quando calcoliamo differenze di energia interna

$$\Delta U = U_f - U_i$$

Dell'energia interna di un **sistema termodinamico** possiamo dare anche la seguente definizione macroscopica . Consideriamo un **sistema termodinamico** in un involucro adiabatico . Si definisce **energia interna** di un **sistema termodinamico** una **funzione di stato U** la cui variazione durante una qualsiasi trasformazione adiabatica è uguale al lavoro eseguito dalle forze esterne per farlo passare dallo stato iniziale  $U_i$  a quello finale  $U_f$  :

$$L_{i \rightarrow f}^{(est)} = \Delta U = U_f - U_i$$

L ' energia interna di un **sistema termodinamico** può aumentare o diminuire secondo che il lavoro esterno è positivo o negativo .

E' da sottolineare che , parlando dell'energia interna , non si deve tenere conto dei moti macroscopici del **sistema termodinamico** e dell'effetto che esercitano su di esso i campi di forze esterni . L ' energia interna dipende solo dai parametri termodinamici che caratterizzano lo stato

<sup>1</sup> L 'energia potenziale di una molecola è negativa in quanto essa coincide col lavoro resistente che le forze del campo compiono quando la molecola passa dalla posizione occupata in quell'istante all'infinito .

interno del corpo e quindi non può dipendere dal suo moto macroscopico e dalle forze esterne agenti sul corpo .

## L ' espressione del lavoro in termodinamica

Un **sistema termodinamico** è soggetto a **forze esterne** esercitate dall'ambiente che lo circonda . Durante una trasformazione del sistema queste forze possono compiere un lavoro descritto , come in meccanica , da << **forza x spostamento** >> o da altri prodotti aventi uguale significato fisico ( ad esempio << **pressione x volume** >> ) . Il lavoro  $L_e$  compiuto dalle forze esterne durante la trasformazione può essere di natura puramente meccanica , o anche di natura elettrica , magnetica e così via .  $L_e$  si calcola usualmente tra uno stato di equilibrio iniziale ed uno finale .

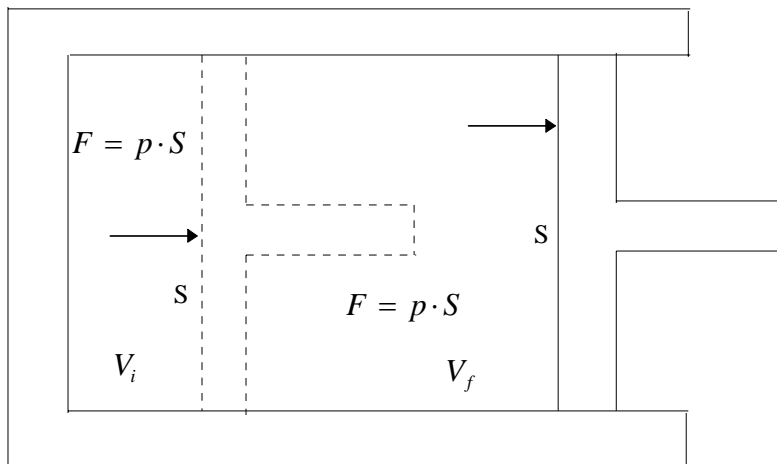
nella pratica è conveniente vedere il **sistema termodinamico** come artefice del lavoro svolto . Ciò conduce a definire come **lavoro termodinamico** la quantità  $L = -L_e$  .

Il calcolo del lavoro va condotto mediante la definizione data in meccanica , tenendo conto delle diverse espressioni che si incontrano a seconda del fenomeno che viene studiato .

Quando un **sistema termodinamico** si espande ( non nel vuoto ) esso compie un lavoro spostando il mezzo circostante . Per semplicità noi faremo riferimento ad un gas contenuto in un cilindro di base  $S$  munito di uno stantuffo mobile a perfetta tenuta che possa scorrere senza attrito . Il gas esercita una pressione e quindi una forza contro le pareti interne del cilindro e queste , a loro volta , esercitano una forza uguale e contraria sul gas . Supponiamo che il gas sia inizialmente in equilibrio in modo che la sua pressione  $p$  uguagli quella esterna ed occupi un volume  $V_i$  . La forza  $F$  che agisce sullo stantuffo è dovuta alla pressione  $p$  esercitata dal gas sull'area  $S$  della testa dello stantuffo , ed il suo valore è  $F = p \cdot S$  . Limitiamoci a considerare una trasformazione ove la pressione  $p$  non vari ( aumentando , ad esempio , la sua temperatura riscaldandolo ) . Supponiamo che l'espansione del gas nel cilindro faccia spostare lo stantuffo di un tratto  $h$  mettendo a disposizione del gas un volume  $V_f$  . Il lavoro compiuto dal gas sull'ambiente circostante ci viene

fornito dalla seguente formula :

$$L = F \cdot h = p \cdot S \cdot h = p \cdot V = p \cdot (V_f - V_i)$$



L' **ambiente esterno** compie sul gas un lavoro opposto pari a :

$$L_e = -L = -p \cdot (V_f - V_i) = p \cdot (V_i - V_f)$$

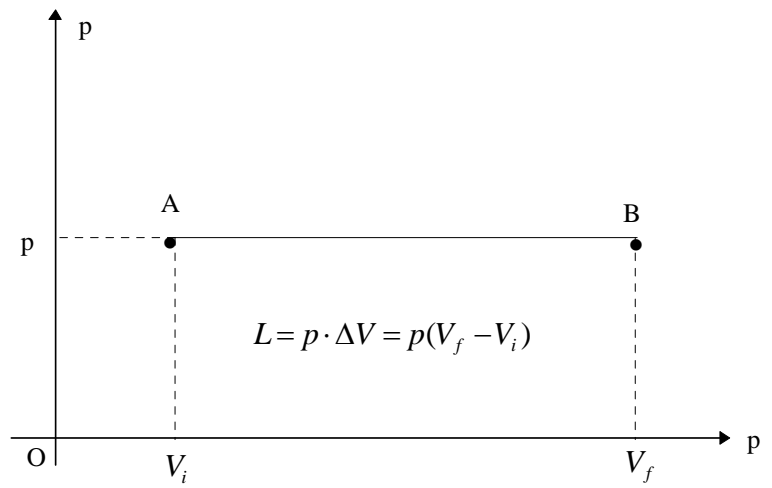
Il lavoro è **positivo** ( $L > 0$ ) quando il **sistema termodinamico** si espande ( $\Delta V > 0$ , cioè quando  $V_f > V_i$ ), cioè quando è il gas a compiere un lavoro sull' **ambiente esterno**. Il lavoro è **negativo** ( $L < 0$ ) quando il **gas** viene compresso ( $\Delta V < 0$ , cioè quando  $V_f < V_i$ ), cioè quando è l' **ambiente esterno** a compiere lavoro sul gas. Possiamo mettere in evidenza il lavoro compiuto dal gas espandendosi a pressione costante con una rappresentazione grafica riportando i volumi in ascissa e le pressioni in ordinate ( piano di Clapeyron ). Il lavoro compiuto dal gas durante l'espansione è dato numericamente dall'area del rettangolo. Se durante l' espansione ( o la compressione ) la pressione del gas varia il calcolo diventa più complicato. In ogni caso il lavoro compiuto dal gas durante l'espansione è dato numericamente dall'area del trapezoide. ne segue che per conoscere il lavoro compiuto in una trasformazione non basta conoscere i dati ( pressione , volume , temperatura , ... ) relativi ai soli stati iniziali e finali , ma bisogna conoscere tutta la trasformazione che porta dallo stato iniziale a quello finale. Nel caso di una **trasformazione ciclica** il lavoro è dato numericamente dall'area delimitata dalla curva chiusa che individua la trasformazione ciclica. Si consideri una sostanza omogenea e pura i cui stati di equilibrio siano rappresentabili nel piano di Clapeyron. Si supponga che per un intervento esterno il volume  $V$  del **sistema termodinamico** venga variato della quantità infinitesima  $dV$ . Il lavoro termodinamico infinitesimo fatto dal **sistema termodinamico** durante una qualsiasi trasformazione ci viene dato dalla seguente relazione :  $dL = p \cdot dV$

Per una trasformazione finita la precedente espressione assume la forma :

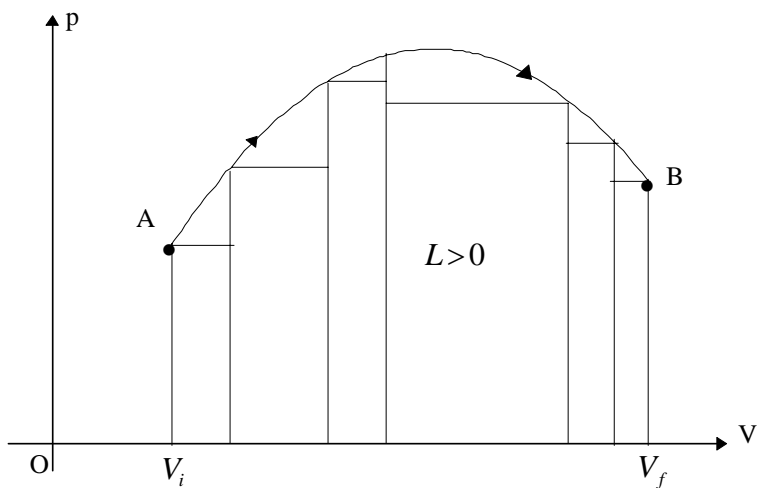
$$L_{A \rightarrow B} = \int_{V_A}^{V_B} p \cdot dV$$

Se la trasformazione avviene a pressione costante abbiamo :

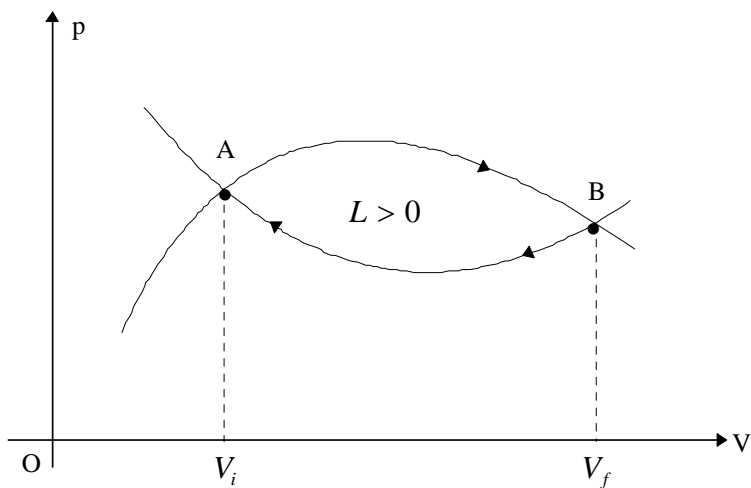
$$L_{A \rightarrow B} = p \cdot (V_B - V_A)$$



Rappresentazione grafica del lavoro compiuto da un gas che si espande a **pressione costante**



Rappresentazione grafica del lavoro compiuto da un gas che si espande con pressione variabile



Rappresentazione grafica del lavoro compiuto da un gas che compie una **trasformazione ciclica**

## Il calore e l'energia molecolare

In precedenza abbiamo definito la quantità di calore in **maniera operativa**, cioè come quella grandezza fisica che viene misurata col calorimetro. In questo paragrafo e nei successivi approfondiremo la questione fino a concludere che il calore è **energia**.

Se un **sistema termodinamico** è racchiuso in un involucro adiabatico, l'unico modo per variare la sua energia interna è di fornirgli un **lavoro macroscopico** e questo si può ottenere facendo variare i parametri esterni. Se invece il **sistema termodinamico** non è isolato adiabaticamente la variazione di energia interna si può ottenere anche in altri modi. Ad esempio ponendo in contatto un corpo caldo ed uno freddo; energia interna passa dal corpo caldo al corpo freddo senza eseguire un lavoro macroscopico. **Il processo di scambio di energia interna tra due corpi a contatto ed aventi temperature diverse senza che vi sia produzione di lavoro macroscopico (esterno) è detto scambio di calore.**

L'energia trasmessa ad un **sistema termodinamico** dall'**ambiente esterno** per scambio di calore è detta **quantità di calore** o semplicemente **calore** ricevuto dal **sistema termodinamico**.

La variazione di energia interna di un corpo per scambio di calore è dovuta anch'essa ad un lavoro di certe forze esterne. Ma questo non è un lavoro macroscopico legato alla variazione dei parametri macroscopici esterni.

Esso è un **lavoro microscopico**, somma dei lavori forniti dalle forze molecolari con cui le molecole e gli atomi dell'**ambiente esterno** agiscono sulle molecole e sugli atomi del **sistema termodinamico**. Non ha senso in termodinamica parlare di **calore posseduto da un corpo**. Il calore è energia di transito. Esso fluisce da una parte di un corpo ad un'altra o da un corpo ad un altro a causa della sola differenza di temperatura. Quando questo flusso è cessato non esiste più alcun motivo per usare la parola calore. E' altrettanto sbagliato parlare di **calore posseduto da un corpo** come lo sarebbe parlare di **lavoro posseduto da un corpo**.

L'effettuazione di lavoro ed il flusso di calore sono metodi mediante i quali l'energia interna di un corpo viene fatta variare. E' impossibile separare o dividere l'energia interna in una parte meccanica ed in una parte termica.

Abbiamo detto che, quando un corpo viene posto a contatto con un altro freddo, le molecole del primo cedono energia alle molecole del secondo, finché l'energia cinetica media molecolare non diventa uguale per tutti e due i corpi.

Poiché la temperatura è proporzionale all'energia cinetica media delle molecole , l'equilibrio finale comporta che la temperatura dei due corpi diventi uguale . In base a questa interpretazione il corpo più caldo cede energia al corpo più freddo e , come conseguenza di questo passaggio , la temperatura del primo diminuisce mentre quella del secondo aumenta . Ciò che determina una variazione di temperatura di un corpo è l'acquisto o la cessione di una data quantità di energia che , ripartendosi fra le sue molecole , ne aumenta o ne diminuisce l'energia cinetica media . Ciò che abbiamo chiamato **calore** è **energia** . Si comprende meglio la relazione esistente tra le grandezze empiriche temperatura e quantità di calore . La temperatura fornisce una misura dell'energia cinetica media di traslazione che in media possiede ogni molecola ; la quantità di calore misura l'ammontare complessivo di energia ( cinetica e potenziale ) che le molecole acquistano ( o cedono ) dall ' **ambiente esterno** nel loro insieme .

## Il principio di equivalenza

Un **S.T. di energia interna**  $U$  può interagire con l'**ambiente esterno** ( **A.E.** ) secondo modalità diverse . Ad esempio :

- ▮ Il **S.T.** compie un lavoro  $L$  (  $L > 0$  ) sull' **A.E.** , e riceve dall' **A.E.** la quantità di calore  $Q$  (  $Q > 0$  )
- ▮ L' **A.E.** compie un lavoro  $L$  (  $L < 0$  ) sul **S.T.** il quale cede all' **A.E.** la quantità di calore  $Q$  (  $Q < 0$  ).

Se il calore è una forma di energia allora in una trasformazione ciclica <sup>(1)</sup> di un qualsiasi **sistema termodinamico** (**S.T.**) si deve mantenere costante il rapporto tra il lavoro compiuto dall'**ambiente esterno** (**A.E.**) sul **sistema termodinamico** ed il calore ceduto dal **S.T.** all' **A.E.** , o ciò che è la stessa cosa si deve mantenere costante il rapporto tra la quantità di calore assorbita dal **S.T.** dall' **A.E.** ed il lavoro compiuto dal **S.T.** sull' **A.E.**

Tale rapporto costante deve essere una **costante universale** , cioè deve essere una costante il valore deve dipendere solo dalle unità di misura adoperata per misurare il calore  $Q$  ed il lavoro  $L$  e non dalla particolare trasformazione ciclica seguita o dalla particolare sostanza considerata .

Per verificare sperimentalmente l'equivalenza tra lavoro meccanico e quantità di calore bisogna eseguire un'esperienza nella quale si compie un lavoro (  $L < 0$  ) dall'esterno sull' **S.T.** e misurare la quantità di calore (  $Q < 0$  ) che il **S.T.** cede all' **A.E.** ( ad esempio un calorimetro ) .

Naturalmente bisogna essere sicuri che il **S.T.** esegua una **trasformazione ciclica** .

Se , qualunque sia l'esperienza eseguita , la quantità di calore ceduta dal **S.T.** è proporzionale al lavoro che l' **A.E.** esegue sul **S.T.** , allora il calore è una forma di energia .

Il **principio di equivalenza** fra calore ed energia fu enunciato da **Mayer** nel 1842 e verificato sperimentalmente da **Joule** nel 1845 .

L'esperienza di Joule consiste nel misurare la quantità di calore prodotta per attrito da un mulinello che viene fatto ruotare dentro una massa di acqua nota . Se si misura il lavoro  $L$  eseguito per fare ruotare il mulinello e la quantità di calore  $Q$  che a sua volta l'acqua cede ad un calorimetro , in modo che al termine della trasformazione lo stato dell'acqua sia uguale a quello iniziale , si trova :

---

<sup>(1)</sup> Un sistema termodinamico subisce una **trasformazione ciclica** quando il suo stato iniziale coincide con quello finale . In ogni trasformazione ciclica l'energia interna non varia . L' **energia interna** di un **S.T.** è la somma delle energie cinetiche e potenziali di tutte le singole particelle che costituiscono il **S.T.** La grande differenza fra l'energia interna e il lavoro o il calore consiste nel fatto che l'energia interna è una **funzione di stato** . Con questo intendiamo che  $U$  dipende solo dai valori di certe grandezze fisiche ( per un gas ideale  $P$  ,  $V$  ,  $T$  ) e quindi . che una volta determinati questi valori , anche il valore di  $U$  è completamente determinato .

$$\boxed{\frac{L}{Q} = J} \quad [1]$$

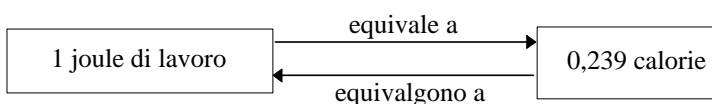
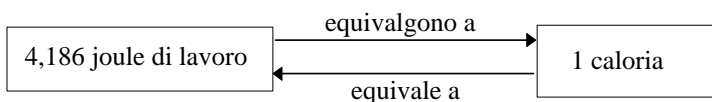
dove **J**, detto **equivalente meccanico della caloria**, è una **costante universale**, cioè una costante il cui valore numerico dipende unicamente dalle unità di misura scelte per L e Q.

Se misuriamo il lavoro in **joule** ed il calore in **chilocalorie** **J** è una grandezza fisica **dimensionata** che si misura in  $\frac{joule}{chilocalorie} = \frac{J}{kcal}$ .

Variando la natura del **S.T.**, variando le diverse condizioni fisiche dell'esperienza purché la trasformazione rimanga ciclica, Joule ha trovato per **J** il seguente valore:

$$\boxed{J = 4,186 \frac{joule}{cal} = \frac{1}{0,239} \frac{joule}{cal} = 4186 \frac{joule}{kcal} = \frac{1}{0,00024} \frac{joule}{kcal}} \quad [2]$$

$Q = 1 \text{ caloria} \Rightarrow L = J$  cioè : << **l'equivalente meccanico della caloria esprime numericamente la quantità di lavoro meccanico necessaria per sviluppare una caloria** >>



L'inverso della costante universale **J** prende il nome di **equivalente termico del lavoro**.

$$\boxed{k = \frac{1}{J} = \frac{Q}{L} = \frac{1}{4186} \frac{kcal}{joule} = 0,00024 \frac{kcal}{joule} = 0,24 \frac{cal}{joule}} \quad [3]$$

$L = 1 \text{ joule} \Rightarrow k = Q$  cioè : << **l'equivalente termico del lavoro esprime numericamente la quantità di calore necessaria per ottenere un joule di lavoro** >>



□ Per passare dalla misura in calorie della quantità di calore  $Q$  a quella in **joule** basta moltiplicare il valore numerico di  $Q$  per il valore numerico di  $J$ , cioè :

$$\boxed{JQ = L}$$

$$Q = 15\text{cal} \Rightarrow Q = 15 \cdot 4,186 \text{ joule} = 62,79 \text{ joule}$$

L'unità di misura **caloria** non ha più motivo di esistere . Nel **S.I.** si è stabilito di sostituire l'unità **caloria** con l'unità **joule** .

Allora la [1] diventa :  $\boxed{J = \frac{L}{Q} = 1}$  e quindi  $L = Q$   $\boxed{L - Q = 0}$

La [3] diventa :  $\boxed{k = \frac{1}{J} = \frac{Q}{L} = 1}$

Noi seguiremo questa convenzione , sicché non ritroveremo più la costante universale  $J$  .

In termodinamica , se troviamo soltanto  $Q$  vuole dire che  $Q$  viene misurato in **joule** , se invece troviamo  $JQ$  vuole dire che  $Q$  viene misurato in **calorie** .

$$\boxed{1\text{cal} = 4,186\text{J}}$$

$$\boxed{1\text{J} = 0,239\text{cal} \cong ,24\text{cal}}$$

$$\boxed{1\text{kcal} = 4186\text{J}}$$

$$\boxed{1\text{J} = 0,000239\text{kcal} \cong 0,00024\text{kcal}}$$

□ La [1] esprime una reciproca possibilità di trasformare lavoro in calore e calore in lavoro , sempre in un rapporto costante . Vedremo però che per le trasformazioni di calore in lavoro meccanico esistono delle limitazioni espresse dal **secondo principio della termodinamica** .

## Primo principio della termodinamica

Precedentemente abbiamo usato l'espressione **energia termica** per descrivere il moto casuale degli atomi e delle molecole in una sostanza . Questa **energia termica** può essere **umentata** compiendo

lavoro sul gas ( **S.T.** ) o **diminuita** quando il gas ( **S.T.** ) compie lavoro su di un oggetto esterno ( **A.E.** ) come ad esempio un pistone . Ma un **sistema fisico** possiede altre forme di energia <sup>(5)</sup> che non può ,in condizioni normali , essere utilizzata per compiere lavoro . Pertanto se vogliamo enunciare con precisione il **primo principio della termodinamica** dobbiamo introdurre un termine di più ampio significato per includere tutte le forme di energia che un sistema fisico , può avere . Chiamiamo quel termine **energia interna** , che indichiamo col simbolo **U** e la definiamo nella seguente maniera : dicesi **energia interna U di un sistema fisico ( S.T. ) la somma delle energie cinetiche e potenziali di tutte le singole particelle che costituiscono il sistema fisico .**

Se un **S.T.** con energia interna **U** interagisce con l ' **ambiente esterno** , lo può fare attraverso due vie diverse . Nella prima l ' **A.E.** compie lavoro sul **S.T.** , nel qual caso **U aumenta** , oppure il **S.T.** compie lavoro sul **A.E.** , nel qual caso **U diminuisce** . Nella seconda può fluire del calore dall ' **A.E.** al **S.T.** con un conseguente **aumento** di **energia interna U** oppure del calore può fluire dal **S.T.** verso l ' **A.E.** con conseguente **diminuzione** di **energia interna U** .

Possiamo ora enunciare il **primo principio della termodinamica** in termini di energia interna di un sistema termodinamico . Supponiamo che l'energia interna di un **S.T.** sia  $U_i$  , che una quantità **Q** di calore fluisca dall ' **A.E.** al **S.T.** e che il **S.T.** compia sull ' **A.E.** la quantità di lavoro **L** , allora il **primo principio della termodinamica** afferma che l'energia interna del **S.T.** varia dal suo valore iniziale  $U_i$  ad un valore finale  $U_f$  tale che risulti :

$$\boxed{U_f - U_i = \Delta U = Q - L} \quad [4]$$

Questo significa che se l ' **A.E.** cede al **S.T.** la quantità di calore **Q** , se il **S.T.** compie sull' **A.E.** il lavoro **L** allora la variazione di energia interna del **S.T.** è uguale alla differenza tra il calore assorbita dall ' **A.E.** ed il lavoro compiuto sull **A.E.**

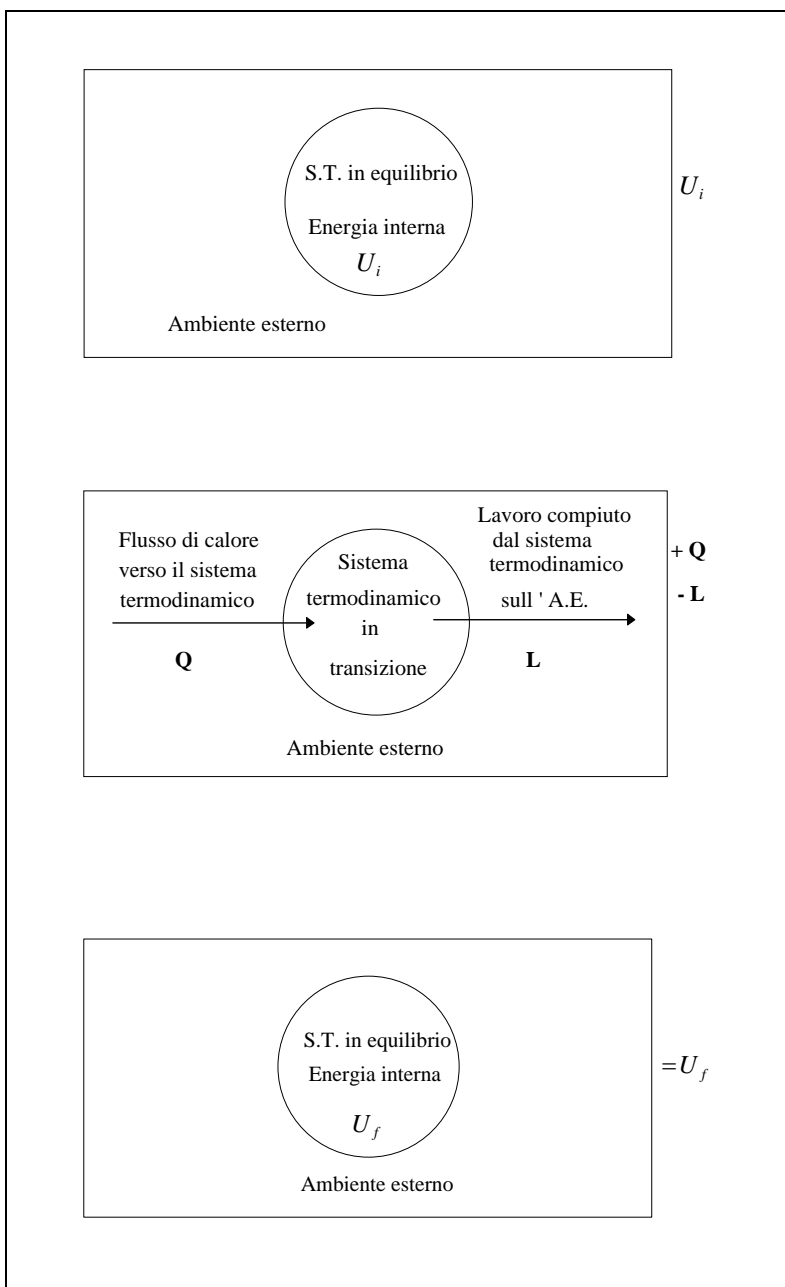
Nell'applicare l'equazione [4] dobbiamo ricordare che **Q** è considerato **positivo** quando viene fornito al **S.T.** ed **L** è **positivo** quando viene compiuto dal **S.T.** In caso contrario queste grandezze vengono considerate come **negative** .

Non deve sembrare strana la **convenzione** di considerare **Q positivo** quando è assorbito dal **S.T.** ( cioè quando dell'energia entra nel **S.T.** ) ed **L positivo** quando il **S.T.** compie un lavoro sull ' **A.E.** ( cioè quando dell'energia lascia il **S.T.** )

---

<sup>(5)</sup> come l'energia dei legami chimici , l'energia che tiene insieme gli atomi e l'energia immagazzinata nei nuclei atomici

La **prima legge della termodinamica** diviene così la **legge della conservazione dell'energia** per sistemi termodinamici . La variazione dell'energia totale di un sistema di particelle (  $U$  ) è esattamente la differenza fra l'energia che il sistema riceve e l'energia che il sistema stesso cede .



Schema per mostrare il significato del **primo principio della termodinamica**

Un sistema termodinamico in equilibrio con l'ambiente esterno e con una sua **energia interna  $U_i$**  interagisce con l'ambiente esterno assorbendo da esso il calore **Q** e compiendo su di esso il lavoro **L**

La sua energia interna finale è :

$$U_f = U_i + Q - L$$

A parole , il primo principio della termodinamica può essere espresso come segue . Quando un sistema termodinamico compie una trasformazione passando da uno stato iniziale **A** ad uno stato finale **B** , il bilancio  $Q - L$  dell'energia ( termica e meccanica ) che esso scambia con l'ambiente esterno non va in generale in pareggio (  $Q - L \neq 0$  ) . La differenza  $Q - L$  viene compensata

da una variazione dell'energia interna accumulata nel sistema termodinamico . Se l'energia complessiva ricevuta dal **S.T.** è maggiore di quella ceduta ( $Q - L > 0$ ) , allora  $U_A > U_B$  , e l'energia interna aumenta della quantità  $Q - L$  . Viceversa , se l'energia ceduta dal S.T. è maggiore di quella che esso ha assorbito dall'A.E. ( $Q - L < 0$ ) allora la differenza è stata fornita dal S.T. la cui energia interna è diminuita di un pari ammontare . Nel caso particolare in cui il S.T. non cambia stati ( $A \equiv B$  ) , la sua energia interna non varia ( $U_B - U_A = 0$ ) ed il bilancio dell'energia scambiata va in pareggio ( $Q - L = 0$ )

Considerato un qualunque S.T. , l'utilità della formula [4] è subordinata alla conoscenza , per quel particolare S.T. , dell'espressione matematica dell'energia interna **U** in funzione dei **parametri di stato** del S.T. Nei prossimi paragrafi forniremo l'espressione dell'energia interna per alcuni sistemi termodinamici notevoli .

Se il nostro **S.T.** compie una trasformazione infinitesima , soltanto una quantità infinitesima di calore  $dQ$  viene assorbita e soltanto una quantità infinitesima  $dL$  di lavoro viene compiuto , sicché la variazione di energia interna  $dU$  sarà anch'essa infinitesima . Sebbene  $dL$  e  $dQ$  non siano differenziali esatti , la **prima legge della termodinamica** può essere scritta nella seguente forma differenziale :

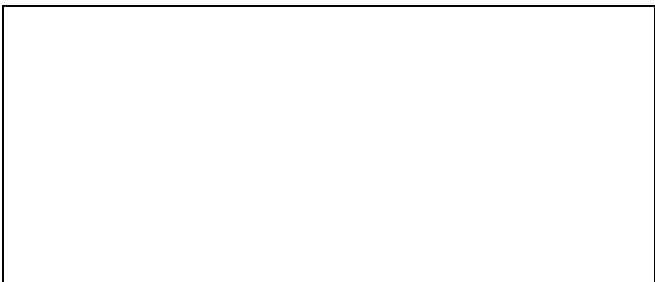
$$\boxed{dU = dQ - dL} \quad [5]$$

Il **primo principio della termodinamica** può essere formulato nel seguente modo : **Ad ogni S.T. in uno stato di equilibrio compete una funzione di stato detta energia interna U , la cui variazione infinitesima  $dU$  è espressa dalla [5] .**

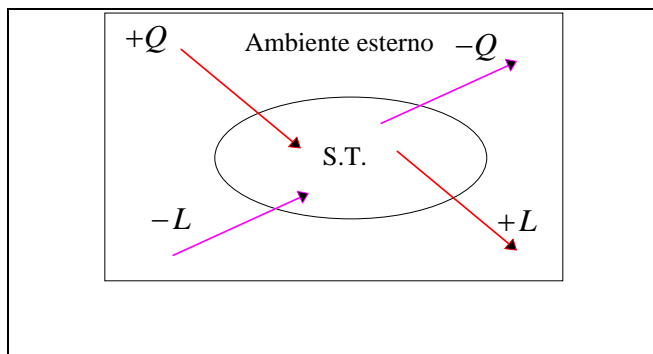
Per mettere in evidenza che  $dL$  e  $dQ$  non sono differenziali esatti , la **prima legge della termodinamica** può essere scritta nella seguente forma differenziale :

$$\boxed{dU = \delta Q - \delta L}$$

Il primo principio della termodinamica si applica ad ogni processo che accade in natura , fra **stati di equilibrio** .Un **S.T.** è in uno **stato di equilibrio** quando può essere descritto da un appropriato insieme di parametri , come per esempio pressione , volume , temperatura , campo magnetico e così via . La prima legge vale anche se gli stati intermedi del sistema durante la trasformazione dallo stato iniziale ( di **equilibrio** ) allo stato finale ( di **equilibrio** ) .



Convenzioni per stabilire il verso degli scambi energetici tra il sistema termodinamico e l'ambiente esterno  
**Q** è **positivo** se il calore al S.T. viene fornito dall'ambiente esterno



In caso contrario  $Q$  è **negativo**

$L$  è **positivo** se è il S.T. a compiere lavoro sull'A.E. ,  $L$  è **negativo** se è l'A.E. a compiere lavoro sul S.T. ( Naturalmente si potrebbero fissare convenzioni diverse da quelle fissate da noi )

$Q > 0$   $\Rightarrow$  il S.T. assorbe calore dall 'A.E.

$Q < 0$   $\Rightarrow$  il S.T. cede calore all'A.E.

$L > 0$   $\Rightarrow$  il S.T. compie lavoro sull 'A.E.

$Q < 0$   $\Rightarrow$  l 'A.E. compie lavoro sul S.T.

Il **primo principio della termodinamica** può essere formulato anche nella seguente maniera :

Se ad un sistema termodinamico si energia interna  $U_i$  somministriamo la quantità di calore  $Q$  allora l'energia interna del S.T. aumenta fino al valore  $U_f$  consentendo contemporaneamente al S.T. di compiere un lavoro  $L$  sull 'A.E. . Il calore  $Q$  ricevuto dal S.T. è utilizzato in parte per variare la sua energia interna ed in parte per produrre un lavoro meccanico sull'A.E.

Ciò si esprime algebricamente scrivendo nella seguente maniera :

$$Q = L + (U_f - U_i) = L + \Delta U \quad [6] \quad \text{se } Q \text{ è misurato in joule}$$

$$JQ = L + (U_f - U_i) = L + \Delta U \quad [7] \quad \text{se } Q \text{ è misurato in calorie}$$

Il primo principio della termodinamica si fonda sui seguenti concetti :

- 1) è una generalizzazione del **principio di equivalenza** dal caso delle trasformazioni cicliche al caso delle trasformazioni aperte
- 2) l ' **energia interna** è una funzione di stato
- 3) l ' **energia interna** può variare per scambio di lavoro o per contatto termico con l 'A.E.
- 4) l ' **energia si conserva** : l ' energia totale del S.T. e dell 'A.E. **resta costante** , cioè la prima legge della termodinamica rappresenta il principio di conservazione dell'energia esteso anche all'energia termica

Fra le numerose prove che l'esperienza fornisce sulla validità del **primo principio della termodinamica** ci basta citare la seguente che è certamente fra le più convincenti .

Consideriamo un **S.T.** che , senza scambiare calore con l' ' **A.E.** ( $Q = 0$ ) , compia una **trasformazione ciclica** . Poiché l'energia interna è legata allo stato del S.T. la sua variazione deve essere , in questo caso , nulla . Il **primo principio della termodinamica** porta allora a stabilire che anche l'energia meccanica ( $L$ ) ottenibile dal S.T. deve essere nulla . Questo risultato significa sostanzialmente che , per ottenere lavoro meccanico da una macchina che operi ciclicamente è necessario che vi sia un consumo di energia termica .

Definendo **perpetuum mobile di prima specie** <sup>(9)</sup> un qualsiasi dispositivo che , operando ciclicamente , produca lavoro meccanico senza somministrazione alcuna di energia calorifica possiamo dire che il **primo principio della termodinamica** stabilisce l'impossibilità di realizzare un perpetuum mobile di prima specie .

Finora non è stato possibile trovare in natura , o costruire , una macchina siffatta e ciò rappresenta una conferma , sia pure indiretta , della validità del **primo principio della termodinamica** .

## Applicazione del primo principio della termodinamica ai gas perfetti

### Calori specifici di un gas perfetto : relazione di Mayer

Quando un gas è riscaldato a **volume costante** , non è eseguito alcun lavoro e quindi il calore somministrato va ad aumentare l' **energia interna** e quindi la temperatura in quanto l'energia interna di un gas perfetto dipende soltanto dalla sua temperatura .

Se invece il gas è riscaldato a pressione costante esso si espande e compie lavoro e quindi solo una parte del calore somministrato va ad aumentare la sua energia interna e quindi la sua temperatura . Occorre più calore a pressione costante che a volume costante per un dato aumento di temperatura e quindi  $C_p > C_v$

Come si è già detto , per i solidi e i liquidi fa poca differenza se il calore viene fornito a pressione costante o a volume costante , perché il lavoro compiuto nell'espansione a pressione costante è di solito trascurabile . Però , per i gas dobbiamo distinguere tra la capacità termica a volume costante  $C_v$  e quella a pressione costante  $C_p$  , perché a pressione costante i gas si espandono e compiono lavoro .

Se si fornisce calore ad un gas a volume costante , nessun lavoro è compiuto dal gas o su di esso , e quindi il calore fornito è uguale all'aumento dell'energia interna del gas .

I simboli  $C_p$  e  $C_v$  rappresentano delle capacità termiche dei corpi rispettivamente a pressione costante ed a volume costante . Gli stessi simboli sono usati per indicare **calori molari** a pressione costante ed a volume costante . I **calori molari** sono capacità termiche riferite alle moli e si usano quando facciamo riferimento ai gas ideali in quanto per essi esprimiamo la massa in **moli** e non in chilogrammi .

Il **primo principio della termodinamica** ci dà :  $dQ = dL + dU$   $dL = p \cdot dV$

Il calore molare <sup>(10)</sup> di una gas ideale si calcola applicando la seguente formula :

$$C = \frac{dQ}{dT} = \frac{dL + dU}{dT} = \frac{p \cdot dV + dU}{dT} \quad [8]$$

A volume costante abbiamo :  $dV = 0$  ,  $dL = p \cdot dV = 0$  e quindi :

$$C_{MV} = \left( \frac{\delta Q}{dt} \right)_{V=\text{costante}} = \frac{dU}{dT} \quad \text{calore molare a volume costante} \quad [9]$$

$$C_{Mp} = \left( \frac{\delta Q}{dt} \right)_{p=\text{costante}} \quad \text{calore molare a pressione costante} \quad [10]$$

<sup>(9)</sup> In generale un **perpetuum mobile di prima specie** è una macchina capace di produrre energia meccanica dal nulla

<sup>(10)</sup> capacità termica di una mole di gas

$$C_V = \frac{dU}{dT} \Rightarrow dU = C_V \cdot dT \Rightarrow \int dU = \int C_V \cdot dT = C_V \cdot \int dT \Rightarrow \boxed{U = C_V \cdot T + \text{cost}}$$

Questa formula ci consente di calcolare l'energia interna di un gas perfetto . Adesso calcoliamo la variazione di energia interna di un gas ideale quando passa dallo stato **A** allo stato **B** .

$U_B = C_V \cdot T_B + \text{cost}$  ,  $U_A = C_V \cdot T_A + \text{cost}$  sottraendo membro a membro otteniamo :

$$\boxed{U_B - U_A = \Delta U = C_V(T_B - T_A) = C_V \cdot \Delta T} \quad [11]$$

**Dunque l'energia interna di un gas ideale dipende soltanto dalla sua temperatura .**

Per una mole di gas ideale abbiamo :  $\boxed{dU = C_V \cdot dT}$  per n moli abbiamo :  $\boxed{dU = n \cdot C_V \cdot dT}$

Per i gas ideali il calore molare a volume costante assume un valore praticamente costante , ma varia a seconda che il gas sia monoatomico , biatomico , triatomico . Risulta :

Per u gas monoatomico abbiamo :  $\boxed{C_V = \frac{3}{2}R}$  per un gas biatomico abbiamo :  $\boxed{C_V = \frac{5}{2}R}$

Per un gas triatomico abbiamo :  $\boxed{C_V = \frac{7}{2}R}$

Troviamo ,adesso , una formula che ci consenta di calcolare il calore molare a pressione costante .

L'equazione di stato dei gas perfetti è :  $pV = nRT$  che per una mole diventa :  $\boxed{pV = RT}$

Differenziando ambo i membri otteniamo :  $pdV + Vdp = RdT$   $\boxed{pdV = -Vdp + RdT}$

$p = \text{costante} \Rightarrow pdV = RdT$  e quindi :

$$C_p = \frac{dQ}{dT} = \frac{dU + dL}{dT} = \frac{C_V \cdot dT + pdV}{dT} = \frac{C_V \cdot dT + R \cdot dT}{dT} = C_V + R$$

$$\boxed{C_p = C_V + R} \quad \text{Relazione di Mayer} \quad [12]$$

**La capacità molare di un gas perfetto a pressione costante è maggiore di quella a volume costante della quantità R , che rappresenta la costante universale dei gas ideali .**

Per n moli la relazione di Mayer diventa :  $\boxed{C_p = C_V + nR}$  [13]

**In un gas perfetto , la differenza tra calore molare a pressione costante e calore molare a volume costante è uguale alla costante R dei gas ideali .** <sup>(12)</sup>

### Introduzione del simbolo $\gamma$

<sup>(12)</sup> In generale , per tutte le sostanze che si dilatano quando sono riscaldate , la capacità termica a pressione costante è maggiore di quella a volume costante in quanto a volume costante non dobbiamo compiere lavoro contro l'ambiente esterno e quindi tutto il calore somministrato va ad aumentare la temperatura della sostanza considerata . A pressione costante , invece , una parte del calore somministrato serve per compiere un lavoro contro l'ambiente esterno . nel caso



$$\boxed{\frac{C_p}{C_v} = \frac{m \cdot c_p}{m \cdot c_v} = \frac{C_v + R}{C_v} = 1 + \frac{R}{C_v} = \gamma} \quad [14]$$

Si può dimostrare , applicando la teoria cinetica dei gas perfetti , che :

▮ <b>Gas monoatomico</b>	$C_v = \frac{3}{2}R$	$C_p = \frac{5}{2}R$	$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3} \cong 1,66$
--------------------------	----------------------	----------------------	---

▮ <b>Gas biatomico</b>	$C_v = \frac{5}{2}R$	$C_p = \frac{7}{2}R$	$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{7}{5} \cong 1,40$
------------------------	----------------------	----------------------	---

▮ <b>Gas triatomico</b>	$C_v = \frac{7}{2}R$	$C_p = \frac{9}{2}R$	$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{9}{7} \cong 1,30$
-------------------------	----------------------	----------------------	---

### Trasformazione adiabatica : equazione di Poisson

Ricaviamo le relazioni che intercorrono tra i parametri che definiscono lo stato di un gas perfetto in una **trasformazione adiabatica quasi statica** . In una espansione quasi statica di un gas perfetto , il gas si espande lentamente contro un pistone , compiendo lavoro su di esso . Il gas non riceve né cede calore all'ambiente esterno .

$$dQ = dL + dU \quad dQ = 0 \quad \Rightarrow$$

$$\boxed{dL = -dU = U_i - U_f}$$

dei solidi e dei liquidi la dilatazione è molto piccola e quindi il lavoro compiuto a pressione costante è trascurabile . In

Il lavoro compiuto dal gas è uguale alla diminuzione della sua energia interna e la temperatura del gas diminuisce. La curva che rappresenta questo processo su un diagramma  $pV$  è più ripida che per una **espansione isoterma**; cioè, quando il volume aumenta di  $dV$ , la pressione in una espansione adiabatica diminuisce più di quanto faccia in una espansione isoterma, perché la temperatura diminuisce. Abbiamo visto che per un gas perfetto vale la relazione:

$$\boxed{C_v \cdot dT + p \cdot dV = dQ} \quad [15]$$

Essendo il gas perfetto e la trasformazione adiabatica abbiamo:  $dQ = 0 \quad pV = nRT$

La [15] diventa:  $C_v \cdot dT + \frac{RT}{V} dV = 0$  in quanto abbiamo considerato una sola mole di gas

perfetto ( $n = 1$ ). Dividendo ambo i membri per  $T \cdot C_v$  otteniamo:  $\boxed{\frac{dT}{T} + \frac{R}{C_v} \cdot \frac{dV}{V} = 0}$

Integrando membro a membro otteniamo:  $\int \frac{dT}{T} + \frac{R}{C_v} \cdot \int \frac{dV}{V} = 0$

$\ln T + \frac{R}{C_v} \cdot \ln V = \text{costante}$  Sapendo che  $\frac{R}{C_v} = \gamma - 1$  otteniamo:

$\ln T + (\gamma - 1) \ln V = \text{costante} \quad \ln T + \ln V^{\gamma-1} = \text{costante} \quad \ln T \cdot V^{\gamma-1} = \text{costante}$

$T \cdot V^{\gamma-1} = e^{\text{costante}} = \text{costante} \quad \boxed{T \cdot V^{\gamma-1} = \text{costante}} \quad [17]$

**Questa equazione ci dice come varia la temperatura di un gas perfetto al variare del suo volume in una trasformazione adiabatica.**

La [17] può essere scritta nella seguente maniera:  $\boxed{T_A \cdot V_A^{\gamma-1} = T_B \cdot V_B^{\gamma-1}} \quad [18]$

Mediante l'equazione di stato possiamo porre la [17] in una forma diversa:

$T = \frac{pV}{R}$  e  $T \cdot V^{\gamma-1} = \text{costante} \Rightarrow \frac{pV}{R} \cdot V^{\gamma-1} = \text{costante} \Rightarrow \boxed{p \cdot V^\gamma = \text{costante}} \quad [19]$

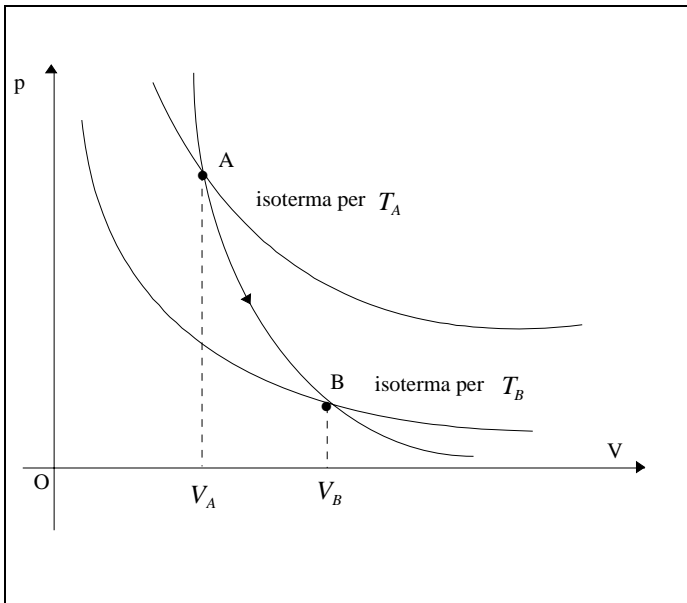
o la sua omologa:  $\boxed{p_A \cdot V_A^\gamma = p_B \cdot V_B^\gamma} \quad [20]$

Oppure ricordando che per una mole abbiamo:  $V = \frac{RT}{p}$   $p \cdot \frac{R^\gamma \cdot T^\gamma}{p^\gamma} = \text{costante}$

$\boxed{\frac{T^\gamma}{p^{\gamma-1}} = \text{costante}} \quad [21] \quad \text{o la sua omologa:} \quad \boxed{\frac{T_A^\gamma}{p_A^{\gamma-1}} = \frac{T_B^\gamma}{p_B^{\gamma-1}}} \quad [22]$

---

questo caso  $C_p$  e  $C_v$  si possono ritenere uguali.



**Espansione adiabatica quasi statica** di un gas perfetto . La curva sul piano di Clapeyron che collega lo stato iniziale **A** e lo stato finale **B** ( chiamato **cammino adiabatico** , è più ripida delle isoterme ( in quanto risulta  $\gamma > 1$  ) perché durante l'espansione adiabatica , la temperatura diminuisce .

Questa curva ha equazione  $p \cdot V^\gamma = \text{costante}$

### Osservazione

Una trasformazione di un sistema termodinamico viene chiamata **adiabatica** se il sistema è termicamente isolato , cioè in condizioni tali che non possono avvenire scambi di calore con l'esterno durante la trasformazione . Si può fare espandere o comprimere adiabaticamente un gas mettendolo in un recipiente cilindrico a pareti isolanti con un pistone ad un estremo e spostando molto lentamente tale pistone verso l'esterno del recipiente .

Se si lascia espandere ( comprimere ) un gas adiabaticamente esso compie un lavoro **positivo** ( negativo ) . Essendo il gas termicamente isolato risulta  $\Delta Q = 0$  e quindi  $\Delta U$  deve essere negativo ( positivo ) , il che vuole dire che l'energia di un gas **diminuisce** ( aumenta ) durante un'espansione adiabatica . Essendo l'energia **U** legata alla temperatura **T** dalla relazione

$$\frac{dU}{dT} = C_v \quad (U = C_v \cdot t + \text{costante})$$

ne risulta che una **diminuzione** ( aumento ) dell'energia interna del gas implica una **diminuzione** ( aumento ) della temperatura .

### Primo principio della termodinamica per i gas perfetti

$$dQ = p \cdot dV + C_v \cdot dT$$

## Trasformazione isoterma

**Un gas perfetto si espande a temperatura costante . Qual è il lavoro compiuto dal gas durante l'espansione ?**

Un processo isoterma è un processo che si svolge a temperatura costante . Si può effettuare una **espansione isoterma** di un gas collocando il gas in contatto termico con un secondo sistema che abbia una grandissima capacità termica e la stessa temperatura del gas . Il secondo sistema è chiamato **termostato** o serbatoio di calore o sorgente di calore . Un termostato , avendo una capacità termica molto grande , può cedere calore al gas o ricevere calore dal gas senza subire un'apprezzabile variazione di temperatura . Supporremo che il termostato abbia una **capacità termica infinita** e che quindi la sua temperatura non cambi . Si può calcolare il lavoro compiuto per questa espansione perché si conosce il cammino nel piano di Clapeyron  $pV$  . Si sa che la temperatura è costante e che il gas è perfetto e quindi ubbidisce all'equazione di stato :

$$\boxed{pV = nRT}$$

$$T = \text{costante} \Rightarrow pV = \text{costante} \Rightarrow p_A V_A = p_B V_B \Rightarrow \boxed{\frac{V_B}{V_A} = \frac{p_A}{p_B}}$$

$$dL = p \cdot dV = nRT \cdot \frac{dV}{V} \Rightarrow$$

$$\boxed{L = \int_{V_A}^{V_B} p \cdot dV = \int_{V_A}^{V_B} nRT \cdot \frac{dV}{V} = nRT \cdot \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = nRT \cdot \ln \frac{V_B}{V_A} = nRT \cdot \ln \frac{p_A}{p_B}}$$

## Trasformazione isobarica ( $p = \text{costante}$ )

$$V = \frac{nR}{p} T \Rightarrow dV = \frac{nR}{p} \cdot dT \Rightarrow p \cdot dV = nR \cdot dT \Rightarrow dL = p \cdot dV = nR \cdot dT$$

$$\boxed{L = \int dL = \int_{T_1}^{T_2} nR dT = nR(T_2 - T_1)}$$

$$\boxed{L = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p \cdot \int_{V_1}^{V_2} dV = p(V_2 - V_1)}$$

## Definizione di sorgente di calore e di macchina termica

**Sorgente di calore** è un corpo ( o un sistema di corpi ) a temperatura costante che ha la proprietà di cedere o di assorbire una qualsiasi quantità di calore  $\Delta Q$  mantenendo costante la propria temperatura . Così definita , la **sorgente di calore** è un ente ideale , ma spesso può essere realizzata con buona approssimazione :

- 1) con un sistema di **elevatissima capacità termica** ( teoricamente infinita ) come per esempio il mare , l'atmosfera ..
- 2) con un **termostato** ove la temperatura è mantenuta costante mediante una continua cessione o sottrazione di calore compiuta da opportuni meccanismo
- 3) con un sistema che sta compiendo una **trasformazione del proprio stato di aggregazione** ( ad esempio ghiaccio fondente ) .
- 4) Va inoltre osservato che sul **piano di Clapeyron** , una sorgente è rappresentata da una **isoterma**

Si chiama **macchina termica** un **sistema termodinamico** in grado di compiere trasformazioni cicliche assorbendo calore e fornendo lavoro . Se la macchina è **reversibile** <sup>(3)</sup> essa può assorbire lavoro e fare passare calore da una sorgente calda ad una sorgente fredda . In tal caso essa prende il nome di **macchina frigorifera** .

In generale , **macchina termica** è un dispositivo costituito da vari meccanismi e da opportuni sistemi termodinamici che **opera ciclicamente** e trasforma in lavoro delle quantità di calore che scambia con un opportuno numero di **sorgenti di calore** .

Se  $\sum Q_i$  è la somma algebrica delle quantità di calore scambiate ed **L** il lavoro eseguito in un ciclo

, per il **primo principio della termodinamica** abbiamo : 
$$\sum Q_i = L$$
 dovendo essere  $\Delta U = 0$  .

Il ciclo può essere percorso in un verso oppure in quello opposto se le trasformazioni che intervengono sono **reversibili** .

Definiamo **rendimento**  $\eta$  ( o **efficienza** ) di una macchina termica il rapporto tra il lavoro eseguito ed il calore ( positivo ) assorbito dalla macchina termica durante un ciclo .

<sup>(3)</sup> la macchina termica è reversibile se è reversibile il ciclo che essa compie

$Q_a$  = **calore assorbito** dalla macchina termica in un ciclo

$Q_c$  = **calore ceduto** dalla macchina termica in un ciclo

**L** = **lavoro eseguito** dalla macchina termica in un ciclo

$$L = Q_a - Q_c$$

$$\eta = e = \frac{L}{Q_a} = \frac{Q_a - Q_c}{Q_a} = 1 - \frac{Q_c}{Q_a}$$

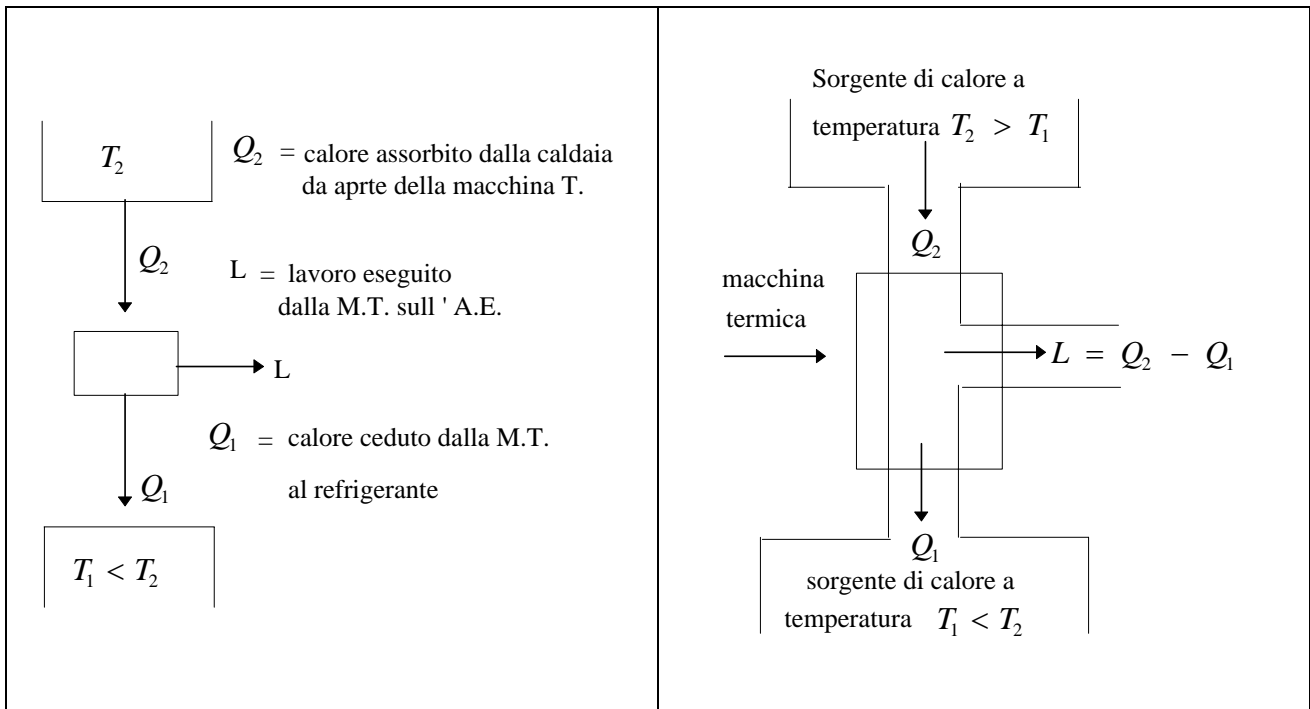
**Osservazioni**

Il **primo principio della termodinamica** non pone alcuna limitazione sul calore ceduto ( $Q_c$ ) per cui potrebbe benissimo essere  $Q_c = 0$  e  $\eta = 1$ . Ma l'esperienza mostra che nessuna macchina termica può avere  $\eta = 1$ . Questa limitazione deriva dal **secondo principio della termodinamica**.

Le **macchine termiche reali** non rispondono alla definizione da noi data di **macchina termica ideale**. Noi faremo riferimento soltanto a **macchine termiche ideali** dove il fluido che lavora ciclicamente è un **fluido omogeneo di cui è nota l'equazione di stato**.

Quando una **macchina termica** opera in modo che come risultato finale viene prodotto lavoro sull'ambiente esterno si dice che opera a **ciclo motore**, in caso contrario opera a **ciclo inverso** ( o a ciclo resistente o a **ciclo refrigerante** ).

Le **macchine termiche** si schematizzano come in figura, dove si indicano due sole sorgenti: la **caldaia** a temperatura  $T_2$  ed il **refrigerante** a temperatura  $T_1 < T_2$ . Le macchine termiche operanti tra due sole sorgenti sono dette **macchine di Carnot**.



Il calore assorbito dalla **macchina termica** va considerato **positivo** , quello ceduto va considerato **negativo** , sicché il calore scambiato durante l'intero ciclo è :

$$\sum Q_i = Q_2 + Q_1 = |Q_2| - |Q_1|$$

Il lavoro compiuto dalla **macchina termica** è **positivo** se compiuto sull'ambiente esterno , è **negativo** se è compiuto dall'ambiente esterno sulla macchina termica .

## La possibilità di trasformazione dell'energia ed il primo principio della termodinamica

Il **primo principio della termodinamica** non pone alcuna limitazione alla possibilità di trasformazione dell'energia . Non essendo che l'enunciato del **principio di conservazione dell'energia** nella sua forma più generale esso stabilisce soltanto che quando viene convertito lavoro in calore o calore in lavoro questo deve avvenire in quantità assolutamente equivalenti . nessuna restrizione viene posta alla possibilità di convertire energia meccanica in energia termica o calore in lavoro , imponendosi soltanto che l' **energia totale** venga conservata nel processo .

Se tenessimo conto solo del **primo principio della termodinamica** , saremmo indotti a ritenere che sono realizzabili un gran numero di processi termodinamici che , in realtà , non possono mai verificarsi .

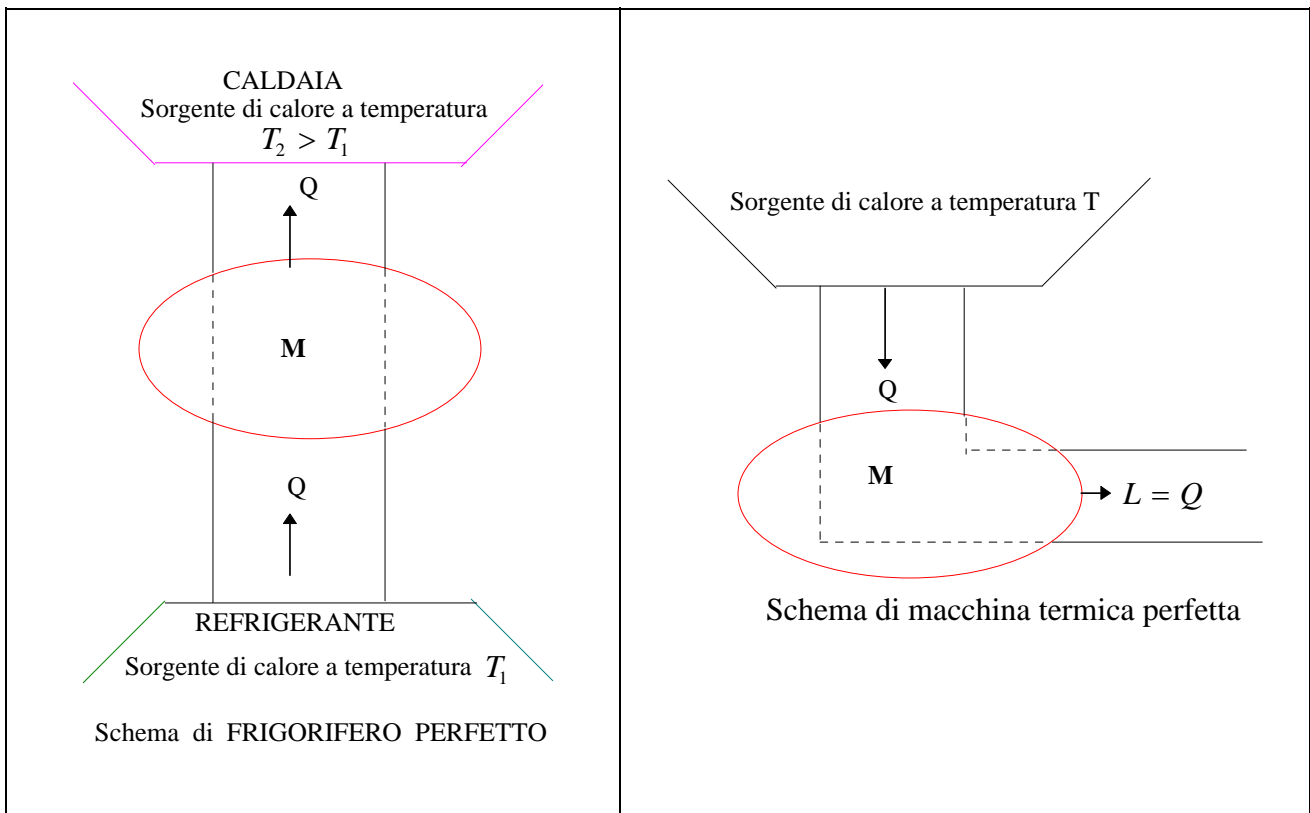
Per esempio , quando un corpo viene posto a contatto con un altro a temperatura diversa , non accade mai che **spontaneamente** il corpo caldo diventi più caldo ed il corpo freddo più freddo . Non si è mai riscontrato che spontaneamente il calore si trasferisca da un corpo freddo ad un corpo caldo . Eppure questo processo non viola il **primo principio della termodinamica** : infatti la quantità di calore persa dal corpo freddo sarebbe uguale a quella assorbita dal corpo caldo ed il bilancio energetico sarebbe in parità .

Conviene soffermare la nostra attenzione su di un altro processo , quello consistente nella trasformazione di calore in lavoro . Abbiamo visto che è possibile trasformare integralmente in calore una data quantità di energia meccanica e , se facessimo riferimento al solo principio , saremmo indotti a ritenere che anche il processo inverso è totalmente possibile .

Infatti un processo consistente nella trasformazione completa di calore in lavoro non violerebbe il **primo principio della termodinamica** giacché la conversione avverrebbe in quantità equivalenti .

Sebbene sia possibile trasformare completamente una data quantità di lavoro in calore , non è stato mai possibile costruire una **macchina termica ciclica** in grado di convertire completamente una certa quantità di calore in energia meccanica .

Se fosse realizzabile il primo processo potremmo costruire un **frigorifero perfetto** funzionante secondo lo schema indicato in figura : ad ogni ciclo la macchina termica **M** estrarrebbe dalla sorgente a temperatura  $T_1$  la quantità di calore **Q** che , senza somministrazione alcuna di energia meccanica dall'esterno , trasferirebbe integralmente all'ambiente a temperatura  $T_2$  più elevata . Al termine di ciascun processo la macchina termica si riporterebbe nelle condizioni iniziali . Se fosse realizzabile il secondo processo potremmo costruire una **macchina termica perfetta** funzionante secondo lo schema indicato in figura :



Ad ogni ciclo la macchina termica **M** sottrarrebbe alla sorgente a temperatura **T** una quantità di calore **Q** che convertirebbe integralmente nell'energia meccanica **L** . Se una tale macchina termica potesse essere costruita , sarebbe possibile , per esempio , fare muovere una nave sfruttando l'enorme riserva di energia termica presente nel mare .

□ Bisogna ribadire che l'esistenza di un **frigorifero perfetto** e di una **macchina termica perfetta** non sono in contrasto con il **primo principio della termodinamica** il quale sancisce unicamente l'impossibilità di un **perpetuum mobile di prima specie** , cioè l'impossibilità di produrre energia dal nulla . Sia l'una che l'altra macchina termica non altererebbero l'energia totale coinvolta nei processi

## Secondo principio della termodinamica



Il **secondo principio della termodinamica** specifica quali processi che non violano il **primo principio della termodinamica** possono effettivamente avvenire in natura . Esso può essere formulato in molti modi diversi , ma tutte le formulazioni sono fra loro equivalenti ed ognuna di esse mette in risalto un aspetto particolare .

### Enunciato di Kelvin-Planck

**E' impossibile costruire una macchina termica che lavorando ciclicamente , trasformi in lavoro il calore assorbito da un'unica sorgente ; è sempre necessario cedere ad un'altra sorgente a temperatura più bassa ( REFRIGERANTE ) una parte del calore assorbito .**

Con parole diverse possiamo dire che è **impossibile realizzare una trasformazione che abbia come unico risultato quello di convertire integralmente in lavoro il calore assorbito da una sola sorgente.**

Il **secondo principio della termodinamica** nega l'esistenza di una macchina termica perfetta o **perpetuum mobile di seconda specie** , cioè esclude la possibilità di realizzare un moto perpetuo di seconda specie cioè una macchina termica capace di produrre lavoro assorbendo calore da una sola sorgente .

Una macchina termica reale funziona secondo lo schema della figura . La macchina termica **M** , che lavora ciclicamente , sottrae ad ogni ciclo la quantità di calore  $Q_2$  alla sorgente a temperatura  $T_2$  (**caldaia**) e ne cede una quantità  $Q_1$  ad un'altra sorgente ( **refrigerante** ) a temperatura inferiore  $T_1$  e converte in energia meccanica **L** una parte del calore ricevuto , precisamente  $Q_2 - Q_1$  .

Per una macchina termica ha particolare importanza il suo **rendimento**  $\eta$  definito come il rapporto tra il lavoro eseguito dalla macchina termica durante un ciclo ed il calore assorbito dalla caldaia , cioè il rapporto tra la quantità  $Q_2 - Q_1$  effettivamente convertita in energia meccanica e la quantità di calore presa dalla sorgente a temperatura più elevata :

$$\eta = e = \frac{L}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} \qquad \eta < 1$$

### Enunciato di Clausius

E' impossibile realizzare una macchina termica che , operando ciclicamente , produca come unico risultato un trasferimento di calore da un corpo ad un altro che abbia una temperatura più elevata .

Con parole diverse possiamo dire che il calore fluisce spontaneamente dai corpi più caldi a quelli più freddi , oppure , **è impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia quello di fare passare calore dal corpo a temperatura più bassa a quello a temperatura più elevata .**

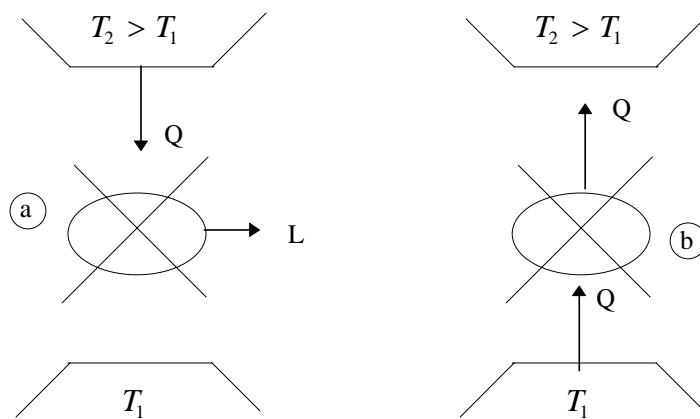
Il **secondo principio della termodinamica** nega la possibilità di costruire un frigorifero perfetto , cioè una macchina termica capace di trasferire calore da un refrigerante ad una caldaia senza bisogno di lavoro esterno .

L'equivalenza fra le due formulazioni del **secondo principio della termodinamica** , quella di lord Kelvin ( cioè Thomson ) e quella di Clausius , si può dimostrare facendo vedere che , se una delle due formulazioni è falsa , risulta falsa anche l'altra .

Si dimostra che per una macchina termica operante reversibilmente fra le temperature assolute  $T_1$  e

$T_2$  il rendimento risulta :  $\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$  e quindi :  $\eta = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$  ed anche :

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

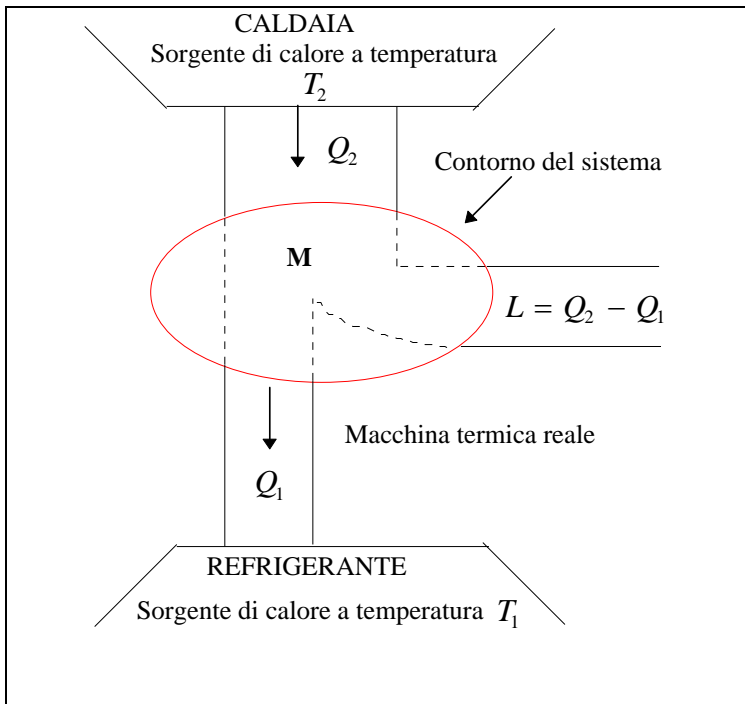


Secondo principio della termodinamica :

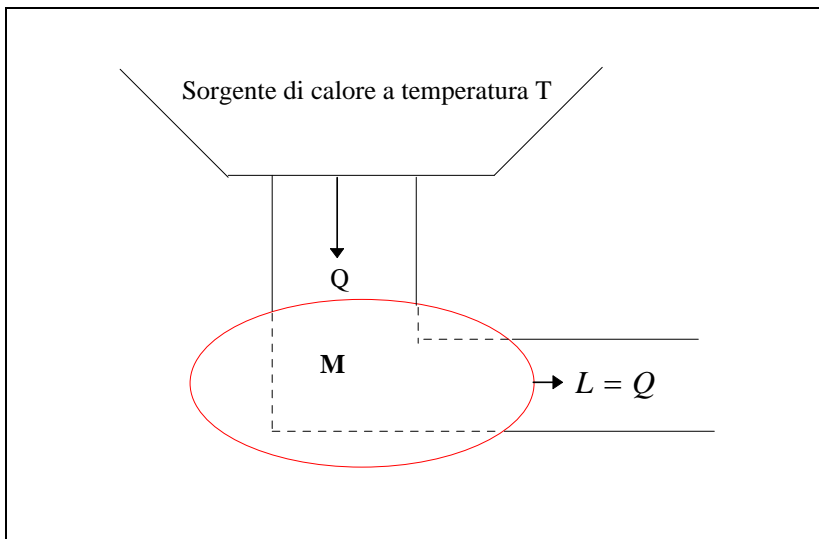
- (a) Postulato di Kelvin (b) Postulato di Clausius



Schema di **macchina termica reale** :



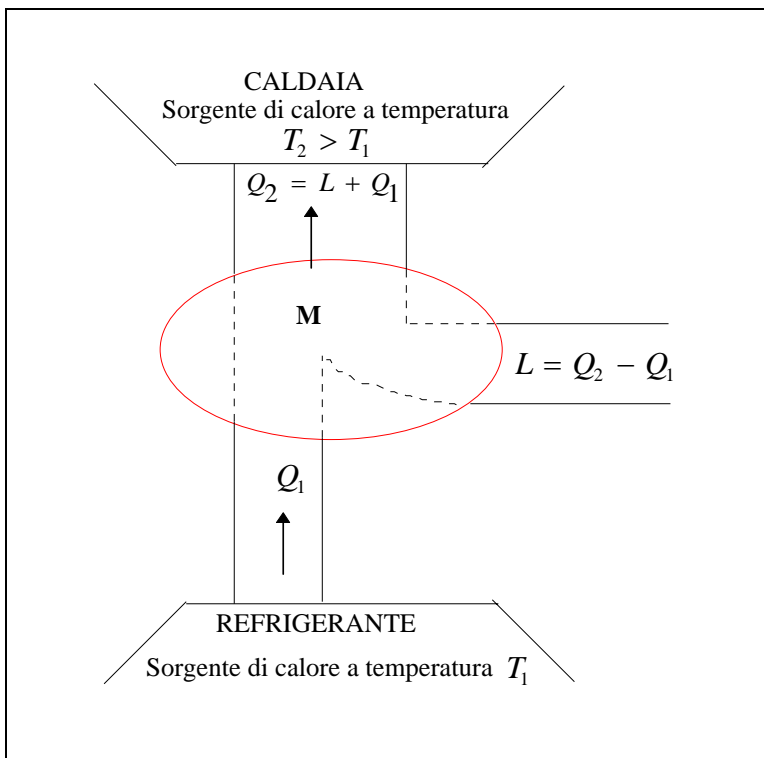
il fluido operante nella **macchina termica M** riceve calore da una sorgente a temperatura  $T_2$  e cede ad una sorgente a temperatura  $T_1 < T_2$  una quantità di calore  $Q_1 < Q_2$  compiendo in ogni ciclo un lavoro esterno  $L = Q_2 - Q_1$



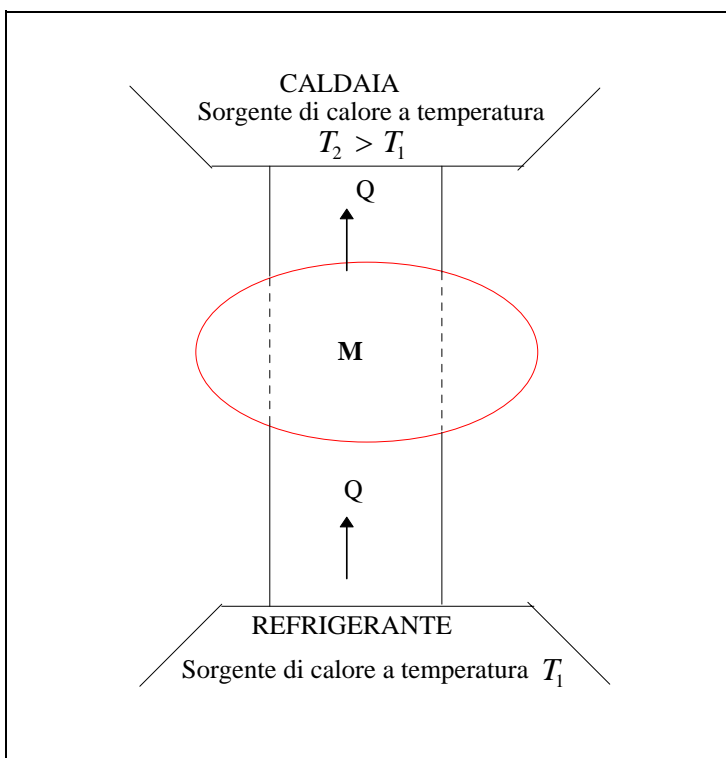
**Macchina termica perfetta**

**o**

**perpetuum mobile di seconda specie**



Schema di **macchina frigorifera reale** :  
 il fluido operante nella **macchina termica M** estrae dalla sorgente fredda a temperatura  $T_1$  ( **cella frigorifera** ) la quantità di calore  $Q_1$  e cede alla sorgente calda  $T_2 > T_1$  la quantità di calore  $Q_2 > Q_1$  assorbendo contemporaneamente dall'ambiente esterno un lavoro pari a  $L = Q_2 - Q_1$



a) in un **frigorifero reale** è necessario fornire lavoro **L** dall'ambiente esterno **per trasferire del calore**  $Q_1$  dal refrigerante alla caldaia .

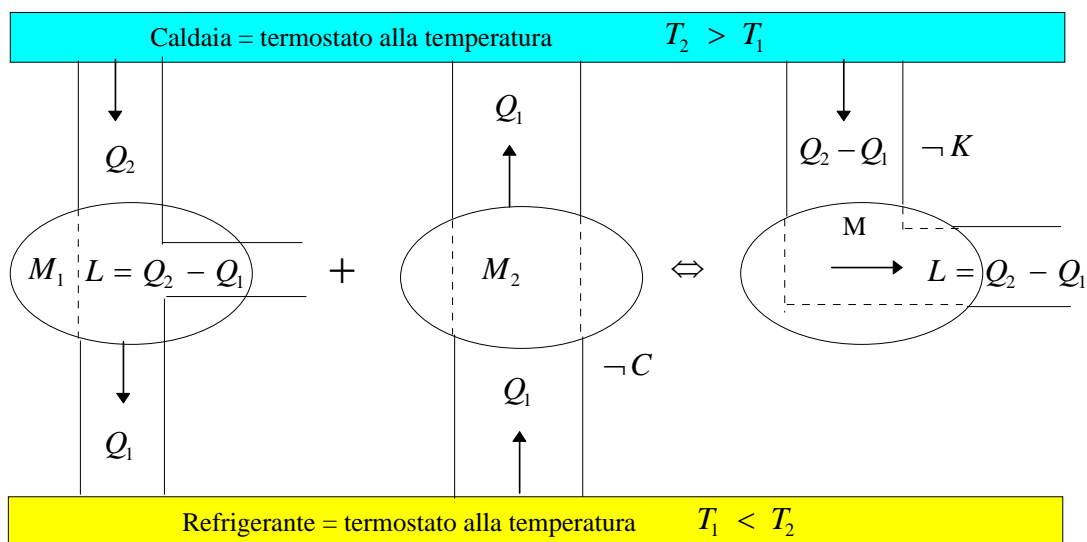
b) In un **frigorifero perfetto** il calore **Q** fluirebbe dal refrigerante alla caldaia senza bisogno di lavoro esterno

## Equivalenza degli enunciati di Kelvin e di Clausius

Gli enunciati di Kelvin e di Clausius sono entrambi enunciati del **secondo principio della termodinamica**. Essi sono diversi soltanto nella formulazione mentre nella sostanza sono **equivalenti** e quindi o sono entrambi veri o sono entrambi falsi. Quindi la verità di uno dei due enunciati implica la verità dell'altro enunciato oppure la falsità di uno dei due implica la falsità dell'altro.

**K** = verità del postulato di Kelvin     $\neg K$  = falsità del postulato di Kelvin

**C** = verità del postulato di Clausius     $\neg C$  = falsità del postulato di Clausius



**Adesso dalla falsità del postulato di Clausius deduciamo la falsità del postulato di Kelvin dimostrando così che i postulati di Clausius e di Kelvin sono equivalenti**

$$\neg C \Rightarrow \neg K \text{ e quindi } C \equiv K$$

Considera una macchina termica ciclica  $M_1$  che assorbe la quantità di calore  $Q_2$  dalla sorgente calda cedendo la quantità di calore  $Q_c$  alla sorgente fredda e trasformando la differenza in lavoro esterno  $L = Q_2 - Q_1$ . Supponiamo ora che ci sia una seconda macchina termica  $M_2$  che operi tra le medesime sorgenti. Se non fosse valido l'enunciato di Clausius  $M_2$  potrebbe essere un **frigorifero perfetto** che porta la quantità di calore  $Q_c$  dal refrigerante  $T_1$  alla caldaia  $T_2 > T_1$ .

La combinazione delle macchine  $M_1$  ed  $M_2$  sarebbe la **macchina termica perfetta M** che trasforma il calore  $Q_2 - Q_1$  in lavoro.

L'effetto complessivo della macchina termica reale  $M_1$  e del frigorifero perfetto  $M_2$  ( che è la negazione del postulato di Clausius ) è una macchina termica perfetta che è la negazione del postulato di Kelvin .

$$M_1 + M_2 \Leftrightarrow M$$

$M_1 = \text{macchina termica reale}$      $M_2 = \text{frigorifero perfetto} = \neg C$

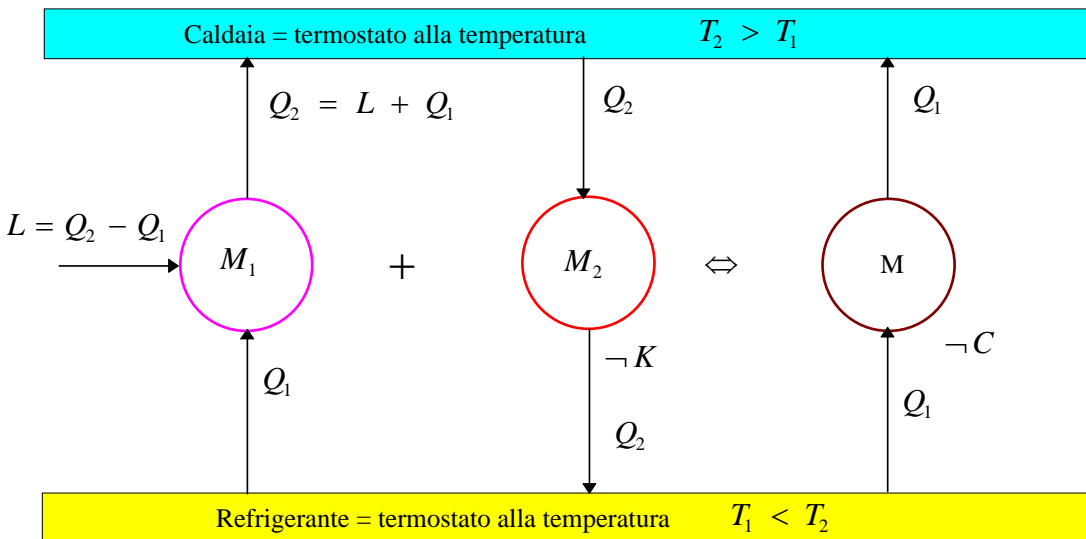
$M = \text{macchina termica perfetta} = \neg K$

**Dimostriamo che se il postulato di Kelvin non è vero allora anche il postulato di Clausius è falso .**

Consideriamo un **frigorifero reale**  $M_1$  che assorbe la quantità di calore  $Q_c$  dal refrigerante a temperatura  $T_1 < T_2$  e tramite il lavoro esterno  $L = Q_2 - Q_1$  ( $Q_2 = Q_1 + L$ ) cede alla caldaia a temperatura  $T_2 > T_1$  la quantità di calore  $Q_2 = Q_1 + L$  .

Supponiamo che ci sia una seconda macchina termica  $M_2$  che operi tra le medesime sorgenti . Se non fosse valido il **postulato di Kelvin** potrebbe essere una **macchina termica perfetta** che porta la quantità di calore  $Q_2$  dalla caldaia al refrigerante . La combinazione del frigorifero  $M_1$  e della macchina termica perfetta  $M_2$  ( $\neg K$ ) è il **frigorifero perfetto**  $M$  ( $\neg C$ ) che porta il calore  $Q_c$  dalla sorgente fredda alla sorgente calda .

$$M_1 + M_2 \Leftrightarrow M$$



$M_1 = \text{frigorifero reale}$      $M_2 = \text{macchina termica perfetta} = \neg K$

$M = \text{frigorifero perfetto} = \neg C$

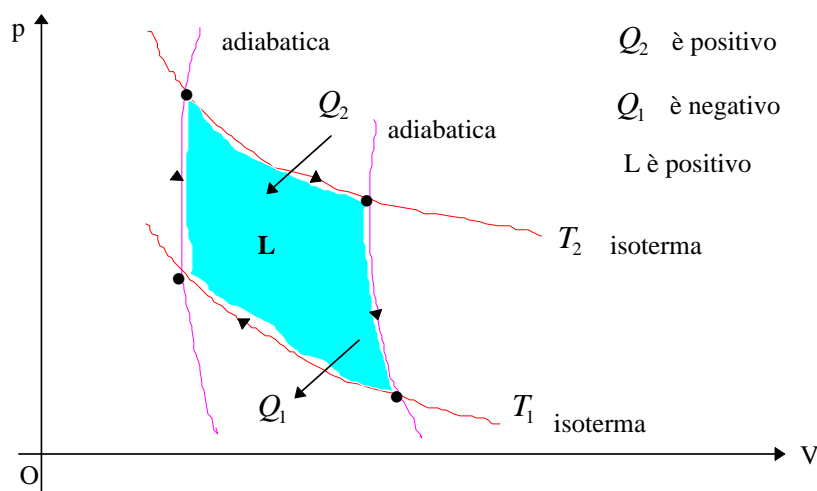
**Sorgente di calore** in una trasformazione termodinamica è un qualsiasi corpo capace di assorbire o cedere calore senza che la sua temperatura vari .

## Ciclo di Carnot

Nella definizione di macchina termica abbiamo detto che essa deve operare tra  $n \geq 2$  sorgenti . Non possiamo avere  $n = 1$  sorgenti in quanto il postulato di **Kelvin** ce lo vieta . Resta allora il caso più semplice , cioè  $n = 2$  . Come deve operare questa macchina più semplice di tutte le altre ?

Nel piano di **Clapeyron** ( piano  $pV$  ) le due sorgenti sono rappresentate da due **isoterme reversibili** . Ora se vogliamo chiudere il ciclo e se vogliamo che non avvengano scambi con altre sorgenti è evidente che dobbiamo prendere in considerazione solo due **adiabatiche reversibili** . E' questa la macchina studiata da Carnot e le cui proprietà sono fondamentali : gli scambi di calore con le sorgenti avvengono durante le **isoterme** , mentre le due **adiabatiche** sono necessarie per portare il sistema da una temperatura all'altra . Il sistema termodinamico che opera può essere qualsiasi : un gas perfetto , un gas reale , un filo estensibile , una pila Daniel ,...

E' evidente che il caso più semplice da trattare sarà quello dal **gas perfetto** anche se le proprietà fondamentali della macchina di Carnot non dipendono dal fluido .

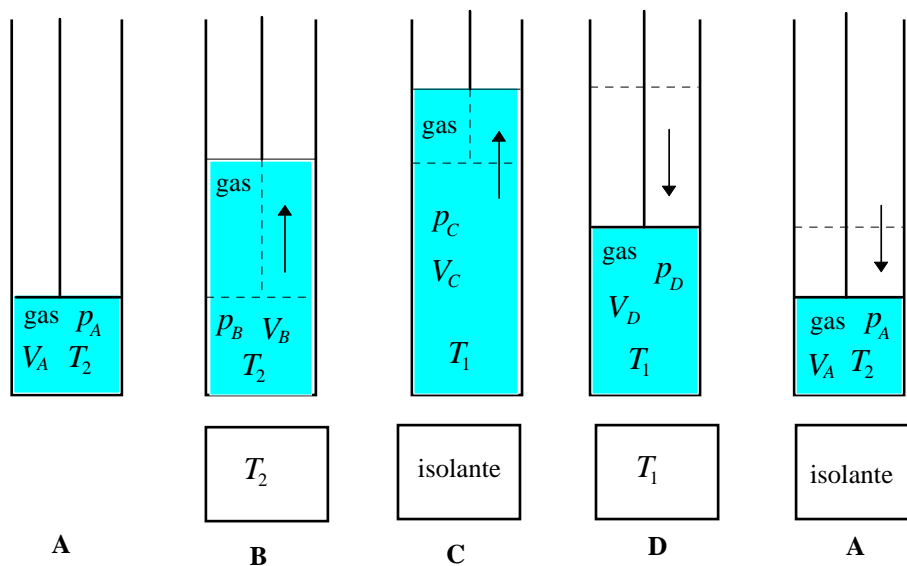


Il **ciclo di Carnot** costituisce lo schema più semplice di **macchina termica** . Il sistema che compie il ciclo è in generale del tutto arbitrario ma noi , per semplicità , lo considereremo un gas perfetto .

Il **ciclo di Carnot** è composto da due trasformazioni isoterme e due adiabatiche . Consideriamo un **gas perfetto** i cui stati fisici possono essere rappresentati nel piano di Clapeyron  $Vp$  e prendiamo in considerazione due **adiabatiche** e due **isoterme** rispettivamente alle temperature  $T_1$  e  $T_2 > T_1$  , Queste 4 curve si intersecano nei 4 punti **A , B , C , D** come indicato in figura .

Siano  $AB$  e  $CD$  i due rami di isoterma rispettivamente alle temperature  $T_2$  e  $T_1$ . La trasformazione reversibile ciclica  $ABCD$  prende il nome di **ciclo di Carnot**. Diciamo **diretto** il funzionamento per cui il ciclo è percorso in **senso orario**, e quindi si produce un **lavoro positivo**. Questo lavoro è rappresentato dall'area colorata. Nel caso più comune, nel quale l'espansione adiabatica  $BC$  produce un raffreddamento, la isoterma  $T_2$  viene compiuta con somministrazione di calore ed aumento di volume.  $Q_2$  viene somministrato al **S.T.** dalla sorgente più calda,  $Q_c$  viene ceduto al refrigerante dal **S.T.**. Per il **primo principio della termodinamica** la differenza  $Q_2 - Q_1$  equivale al lavoro  $L$  ottenuto ed è quindi positivo. Nel funzionamento inverso si spende **lavoro** ( $L < 0$ ) e si invertono gli scambi di calore.

Il seguente esempio illustra come si possa realizzare nella pratica un **ciclo di Carnot**.



Poniamo il nostro gas perfetto in un recipiente cilindrico a pareti laterali termicamente isolanti e con un pistone ad un estremo, pure termicamente isolante, in modo che il calore possa essere scambiato solo attraverso l'altro estremo (la base del cilindro), che supporremo conduttore di calore. Siano  $T_1$  e  $T_2 > T_1$  due sorgenti di calore così grandi che le loro temperature non variano quando esse cedono oppure assorbono qualunque quantità finita di calore. Inizialmente il gas sia alla temperatura  $T_2$ , abbia pressione  $p_A$  ed occupi il volume  $V_A$ . Sia **A** il corrispondente punto rappresentativo nel piano di Clapeyron dello stato fisico del gas perfetto. Se poniamo il cilindro sulla sorgente  $T_2$  tra gas e sorgente non ha luogo scambio di calore. Mantenendo il cilindro sulla sorgente  $T_2$ , alziamo il pistone molto lentamente in modo da aumentare reversibilmente il volume fino a raggiungere il valore  $V_B$ .



Poniamo ora il cilindro sopra un isolante termico ed aumentiamone il volume molto lentamente fino a raggiungere il valore  $V_c$ . Poiché durante questa fase il sistema è isolato termicamente, la trasformazione è rappresentata dal tratto di adiabatica  $BC$ . Durante questa espansione adiabatica, la temperatura del gas diminuisce passando dal valore  $T_2$  al valore  $T_1$  e lo stato fisico del gas è ora rappresentato nel piano di Clapeyron dal punto **C**. Indi poniamo il cilindro sulla sorgente  $T_1$  e comprimiamolo molto lentamente lungo l' **isoterma**  $CD$ , finché il suo volume diminuisca fino a raggiungere il valore  $V_D$ . Lo stato termodinamico del gas è ora rappresentato dal punto **D**. Infine torniamo a metterlo sopra l'isolante termico e comprimiamolo adiabaticamente lungo il ramo  $DA$  fino a quando la sua temperatura raggiunge il valore  $T_2$ . Il **S.T.** è tornato al suo stato iniziale rappresentato dal punto **A**.

Durante l' **espansione isoterma**, rappresentata dal ramo  $AB$ , il **S.T.** assorbe la quantità di calore  $Q_2$  dalla sorgente  $T_2$ . Durante la compressione isoterma, rappresentata dal ramo  $CD$ , il gas cede alla sorgente  $T_1$  la quantità di calore  $Q_c$ . La quantità totale di calore assorbito dal gas durante il ciclo è data da  $Q_2 - Q_1$ . Sia **L** il lavoro fatto dal gas durante la trasformazione. Questo lavoro è uguale all'area delimitata dal ciclo. Essendo  $\Delta U = 0$  il **primo principio della termodinamica** diventa:  $L = Q_2 - Q_1$

Questa equazione ci dice che solo una parte del calore assorbito dai gas si trasforma in lavoro. Il calore rimanente  $Q_c$  viene restituito alla sorgente più fredda; diciamo anche che la quantità di calore  $Q_c$  si è **degradata**.

$$\eta = e = \frac{L}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$$

Il **ciclo di Carnot** serve a fare vedere che il calore assorbito da una sorgente non può essere trasformato completamente in lavoro meccanico. In generale una parte consistente di esso si degrada, cioè diventa **calore a temperatura più bassa**.

### Calcolo del rendimento in un ciclo di Carnot

Per il ciclo di Carnot abbiamo visto che risulta:  $\eta = e = \frac{L}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$

Dobbiamo vedere quanto valgono  $Q_c$  e  $Q_2$ . nel tratto di isoterma  $AB$  abbiamo:

$$\Delta U = 0 \quad Q_2 = L_1 \quad (\text{primo principio della termodinamica})$$

Nel tratto di isoterma  $AB$  abbiamo :  $\Delta U = 0$   $Q_1 = -L_3$  ( il segno **meno** sta ad indicare che la quantità di calore viene ceduta dal sistema )

$$L_1 = \int_{V_A}^{V_B} p dV = nRT_2 \int_{V_A}^{V_B} \frac{1}{V} dV = nRT_2 \cdot \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$L_3 = \int_{V_C}^{V_D} p dV = nRT_1 \int_{V_C}^{V_D} \frac{1}{V} dV = nRT_1 \cdot \ln \frac{V_D}{V_C}$$

$$\text{e quindi } -L_3 = -nRT_1 \cdot \ln \frac{V_D}{V_C} = nRT_1 \cdot \ln \frac{V_C}{V_D} \quad \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{-L_3}{L_1} = \frac{nRT_1 \cdot \ln \frac{V_C}{V_D}}{nRT_2 \cdot \ln \frac{V_B}{V_A}} = \frac{T_1 \cdot \ln \frac{V_C}{V_D}}{T_2 \cdot \ln \frac{V_B}{V_A}}$$

$$\text{Dimostriamo adesso che } \ln \frac{V_C}{V_D} = \ln \frac{V_B}{V_A}$$

Applicando ai tratti  $BC$  e  $AD$  le equazioni valide per le trasformazioni adiabatiche abbiamo :

$$T_2 \cdot V_B^{\gamma-1} = T_1 \cdot V_C^{\gamma-1} \quad T_2 \cdot V_A^{\gamma-1} = T_1 \cdot V_D^{\gamma-1} \quad \frac{T_1}{T_2} = \frac{V_B^{\gamma-1}}{V_C^{\gamma-1}} = \frac{V_A^{\gamma-1}}{V_D^{\gamma-1}} \Rightarrow \frac{V_B}{V_C} = \frac{V_A}{V_D} \Rightarrow \frac{V_C}{V_D} = \frac{V_B}{V_A} \Rightarrow$$

$$\ln \frac{V_C}{V_D} = \ln \frac{V_B}{V_A} \Rightarrow \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

$$\eta = e = \frac{L}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

### Teorema di Carnot per macchine reversibili

Tutte le macchine reversibili che lavorano tra due sorgenti aventi rispettivamente temperature  $T_1$  e  $T_2$  hanno lo stesso rendimento .

Per la dimostrazione del teorema ci serviremo del postulato di Kelvin e procederemo per assurdo. Consideriamo due sorgenti una a temperatura  $T_1$  e l'altra a temperatura  $T_2 > T_1$  . Consideriamo poi una macchina termica **H** che assorbe dalla sorgente  $T_2$  la quantità di calore  $Q_2$  , compie un certo lavoro **L** e cede una quantità di calore  $Q_c$  alla sorgente  $T_1$  . Il **rendimento** di **H** è :

$$\eta_H = e_H = \frac{L}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$$

Consideriamo poi una seconda macchina termica **K** che lavori in senso inverso , utilizzando il lavoro **L** compiuto dalla prima macchina termica **H** . La macchina termica **K** assorbe dalla sorgente

$T_1$  una quantità di calore  $Q_1'$  e ne cede una parte  $Q_2'$  alla sorgente  $T_2$ . La macchina **k** funge da

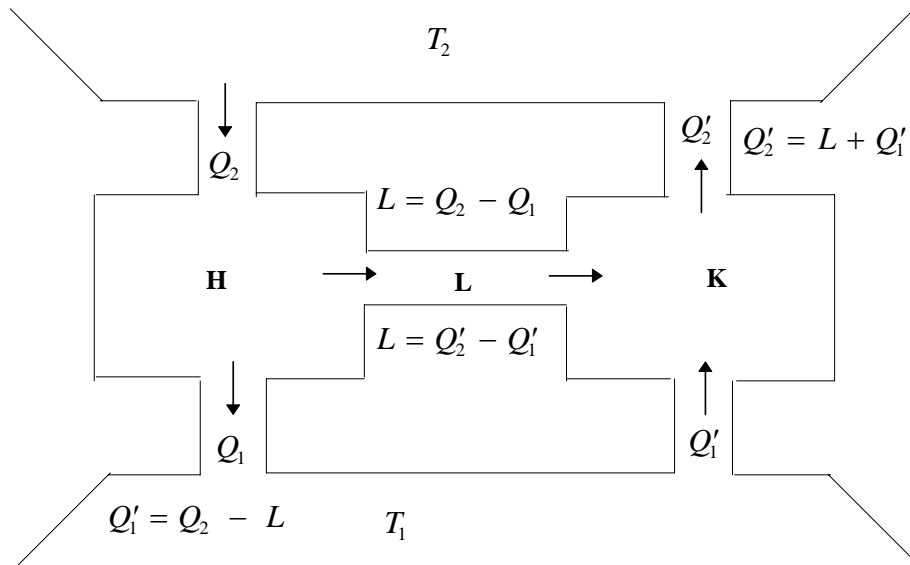
**frigorifero**. Il rendimento di **K** è :  $\eta_K = e_K = \frac{L}{Q_2'} = \frac{Q_2' - Q_1'}{Q_2'} = 1 - \frac{Q_1'}{Q_2'}$  Per dimostrare

che  $\eta_H = \eta_K$  ragioniamo per assurdo, cioè supponiamo che  $\eta_H > \eta_K \Rightarrow$

$$\frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} > \frac{Q_2' - Q_1'}{Q_2'}$$

Ma il lavoro nelle due macchine è uguale ( $L = Q_2 - Q_1 = Q_2' - Q_1'$ ) abbiamo :

$$\frac{1}{Q_2} > \frac{1}{Q_2'} \Rightarrow Q_2 < Q_2'$$



Consideriamo adesso la macchina complessa  $M = H + K$ . **M** Non compie lavoro esterno in quanto il lavoro che **K** compie sull' **A.E.** è uguale ed opposto a quello che **H** compie sul **S.T.** .

$\eta_H > \eta_K \Rightarrow Q_2 < Q_2'$  e quindi avremmo trasferito la quantità di calore  $Q_2' - Q_2$  dalla sorgente fredda a quella calda senza alcun lavoro esterno. E questo è assurdo. Alla stessa maniera si dimostra che è assurda la relazione  $\eta_H < \eta_K$  e quindi per il principio del terzo escluso <sup>(32)</sup> dobbiamo concludere che deve essere :  $\eta_H = \eta_K$ .

### Teorema di Carnot per le macchine reali

<sup>(32)</sup> tertium non datur

Il rendimento  $\eta_X$  di una qualsiasi macchina termica reale **X** che lavora tra due sorgenti di calore aventi rispettivamente temperature  $T_1$  e  $T_2$  è sempre minore del rendimento  $\eta_R$  della macchina termica reversibile di Carnot **R** operante tra le stesse sorgenti :

$$\eta_X < \eta_R$$

### Teorema di Carnot in generale

Date due sorgenti rispettivamente a temperature  $T_1$  e  $T_2 > T_1$ , una macchina termica **X** qualunque funzionante fra tali temperature avrà rendimento  $\eta_X$  **minore o uguale** al rendimento  $\eta_R$  della macchina termica reversibile di Carnot **R**; il segno di uguale valendo se la macchina termica **X** considerata è anch'essa reversibile .

$$\eta_X \leq \eta_R = \frac{L}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

Il rendimento di una macchina termica aumenta col crescere della differenza di temperatura tra le due sorgenti con cui si scambia il calore .

Ad esempio , una macchina termica che assorbe calore da una caldaia a  $1500^\circ K$  e cede calore all'ambiente a  $300^\circ K$  può avere un rendimento massimo , se è realizzata in maniera da avvicinarsi

molto ad una macchina reversibile :

$$\eta = \frac{1500 - 300}{1500} = \frac{4}{5} = 80\%$$

Una macchina che utilizzasse la differenza di temperatura tra la superficie ed il fondo del mare (  $20^\circ C$  e  $4^\circ C$  ) avrebbe un rendimento massimo :

$$\eta = \frac{393 - 377}{393} = 4\%$$

Per di più , a causa dell'irreversibilità delle macchine reali , il rendimento realmente ottenibile è ancora più basso .

Concludendo possiamo affermare che il **rendimento di tutte le macchine reversibili che operano fra due stesse temperature è il medesimo e nessuna macchina irreversibile che lavori fra le stesse temperature può avere un rendimento maggiore .**

Clausius e Kelvin dimostrarono che questo teorema era una conseguenza necessaria del secondo principio della termodinamica . Si noti che nulla è detto circa la sostanza operante , cosicché il rendimento di una macchina termica reversibile è indipendente da tale sostanza e dipende soltanto dalle temperature dei termostati . Inoltre una macchina reversibile opera con il massimo rendimento possibile tra queste due temperature .



## Entropia

Il principio zero della termodinamica è caratterizzato dalla grandezza **temperatura** , il **primo principio della termodinamica** è caratterizzato dalla grandezza **energia interna** che è una funzione di stato , del **secondo principio della termodinamica** abbiamo dato diverse formulazioni che lo caratterizzano da un punto di vista qualitativo .Occorre introdurre una grandezza ( **entropia** ) che lo caratterizzi da un punto di vista quantitativo . Questa grandezza è l'**entropia** che prima definiremo e poi metteremo in evidenza le proprietà di cui gode . In un ciclo di Carnot sappiamo che è valida la seguente relazione :  $\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$  dove le quantità di calore  $Q_1$  e  $Q_2$  scambiate dal **S.T.** con le sorgenti hanno misure algebriche , cioè con segno .  $Q_2$  , calore ceduto dalla sorgente  $T_2$  al **S.T.** , è **positivo** ,  $Q_1$  , calore ceduto dal **S.T.** alla sorgente  $T_1$  , è **negativo** .

Allora se con  $Q_1$  e  $Q_2$  indichiamo dei valori positivi la precedente relazione diventa :

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \text{ cioè :}$$

$$\boxed{\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0}$$

Relazione valida per il **ciclo di Carnot** operante tra le sorgenti  $T_1$  e  $T_2$  .

Noi sappiamo che due **adiabatiche** o due isoterme qualsiasi non s'incontrano mai mentre , a causa della diversa pendenza , una isoterma ed una adiabatica s'incontrano in un solo punto .

Per una **isoterma** abbiamo :  $p = \text{costante} \cdot \frac{1}{V}$  , mentre per una **adiabatica** abbiamo

$p = \text{costante} \cdot \frac{1}{V^\gamma}$  . Premesso ciò , consideriamo nel piano di Clapeyron un ciclo reversibile

qualsiasi . Supponiamo di fare attraversare questo ciclo reversibile da un fascio di adiabatiche e per ogni punto d'incontro tra il ciclo e le adiabatiche consideriamo le isoterme corrispondenti .

Otteniamo un certo numero di cicli di Carnot che approssimeranno il nostro ciclo reversibile e l'approssimazione sarà tanto migliore quanto maggiore sarà il numero di adiabatiche considerate .

Nel caso della figura abbiamo tre cicli di Carnot per ognuno dei quali vale :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad \frac{Q_3}{T_3} + \frac{Q_4}{T_4} = 0 \quad \frac{Q_5}{T_5} + \frac{Q_6}{T_6} = 0$$

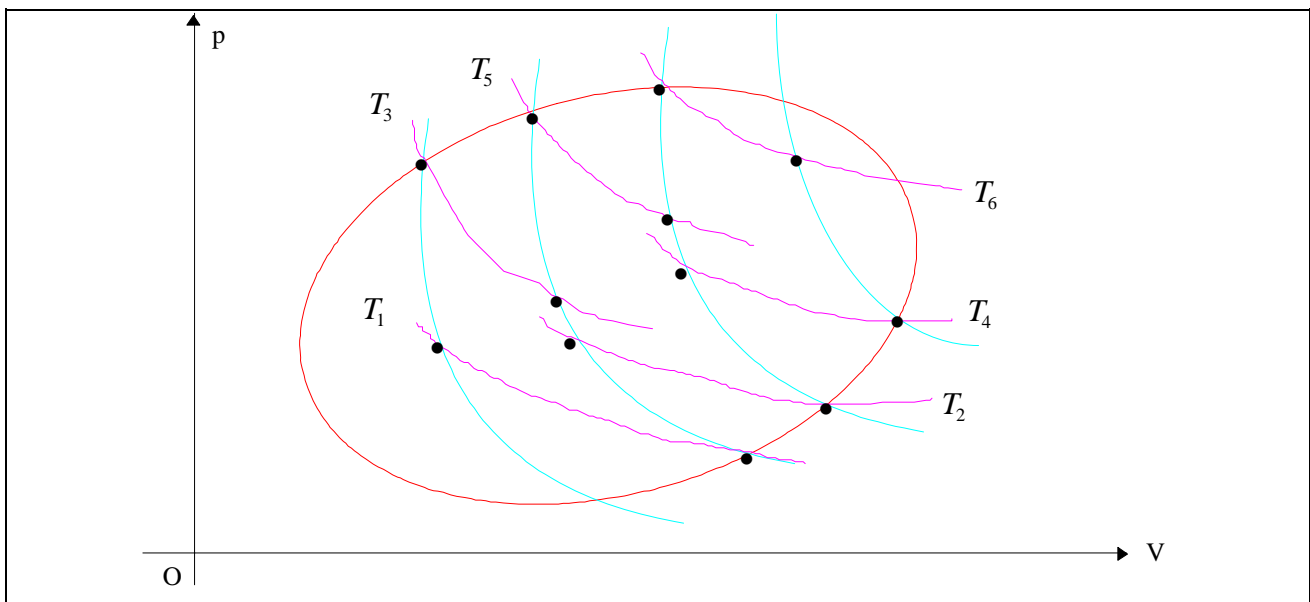
Sommando membro a membro otteniamo : 
$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} + \frac{Q_4}{T_4} + \frac{Q_5}{T_5} + \frac{Q_6}{T_6} = 0$$

Considerando n adiabatiche abbiamo : 
$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i}$$

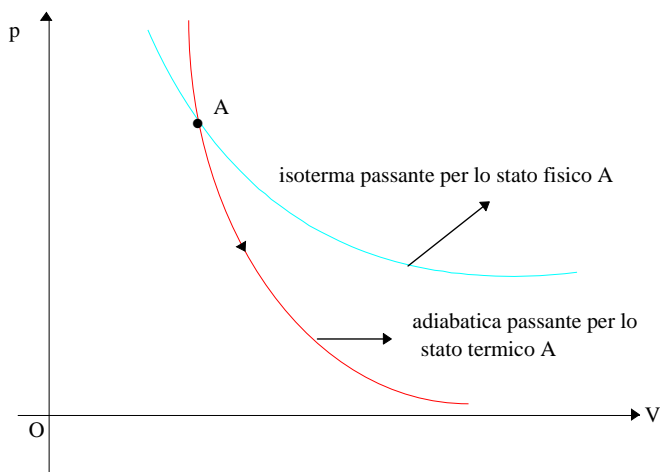
Considerando infinite adiabatiche (  $n \rightarrow +\infty$  ) la  $\sum$  diventa un integrale di linea  $\oint$  :

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

In questo caso l'insieme discreto di sorgenti si trasforma in una distribuzione continua di sorgenti e l'insieme infinito di cicli di Carnot coincide col ciclo reversibile da noi considerato .

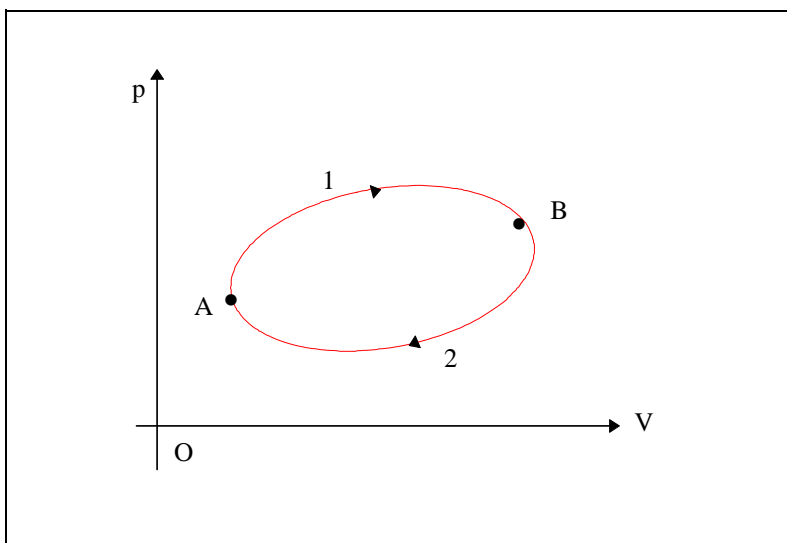


Ciclo reversibile sovrapposto ad una **famiglia di isoterme** collegate da **adiabatiche** , in modo da formare un insieme di cicli di Carnot che approssima il ciclo dato .



**Teorema di Clausius**

In un ciclo reversibile qualsiasi deve essere nullo l'integrale esteso a tutto il ciclo della quantità  $\frac{dQ}{T}$  dove  $dQ$  è la quantità di calore scambiata dalla macchina termica con la sorgente di calore alla temperatura  $T$ .



A e B sono due punti arbitrari di un qualsiasi ciclo reversibile e 1 e 2 sono due percorsi reversibili che li collegano

Siano **A** e **B** due punti qualsiasi del ciclo reversibile considerato .  $\oint \frac{dQ}{T} = 0$  <sup>(11)</sup>  $\Rightarrow$

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{A1B} \frac{dQ}{T} + \int_{B2A} \frac{dQ}{T} = 0 \text{ Essendo } \int_{B2A} \frac{dQ}{T} = \int_{A2B} \frac{dQ}{T} \text{ abbiamo } \int_{A1B} \frac{dQ}{T} = \int_{A2B} \frac{dQ}{T}$$

<sup>(11)</sup> Il simbolo  $\oint$  indica che l'integrale va esteso a tutto il ciclo , iniziando ( e finendo ) in un punto arbitrario del ciclo . Quando l'integrale di una grandezza esteso ad un percorso chiuso è nullo , si dice che tale grandezza è una **variabile**



e quindi risulta dimostrato che l'integrale  $\int \frac{dQ}{T}$  non dipende dal cammino percorso per andare dalla posizione iniziale **A** alla posizione finale **B**, ma solo dagli stati iniziale e finale.

Possiamo pertanto introdurre una funzione di stato **S**, che chiameremo **entropia** del **sistema termodinamico** che dipende soltanto dallo stato fisico iniziale e da quello finale del **S.T.**

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = \int_A^B dS = S_B - S_A = \Delta S$$

$$\frac{dQ}{T} = dS = \text{variazione dell'entropia in termini infinitesimi}$$

La **variazione di entropia** fra lo stato fisico **A** e lo stato fisico **B** è :

$$S_B - S_A = \Delta S = \int_A^B dS = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

dove l'integrale è calcolato lungo una qualsiasi **trasformazione reversibile** che congiunge questi due stati fisici.

## Integrale di Clausius ed entropia

Il **secondo principio della termodinamica** prende atto del fatto che certi fenomeni, pur rispettando la conservazione dell'energia, non si verificano mai. Così il calore non fluisce spontaneamente da un corpo freddo ad uno caldo. Così un freno può agire su un volano inizialmente in rotazione fino a fermarlo ed alla fine il volano ed il freno sono più caldi di quanto non lo erano prima della frenata, ma non succede mai che, partendo da fermo, il volano si raffredda ed inizia a ruotare.

La sostanza del **secondo principio della termodinamica**, espressa dagli enunciati di Kelvin e Clausius, ha trovato una prima formalizzazione matematica col teorema di Carnot riferito a macchine termiche che operano con due sole sorgenti :

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0 \quad \text{il segno di uguaglianza è valido solo per cicli reversibili}$$

---

**di stato**, cioè ha un valore che è caratteristico solo dello stato fisico del sistema, indipendentemente dal modo in cui il sistema ha raggiunto tale stato.

$$\boxed{\sum \frac{Q}{T} \leq 0}$$
 le quantità  $Q$  hanno il loro segno algebrico

Almeno per quanto riguarda cicli a due sorgenti , si può dire che la **irreversibilità delle trasformazioni si manifesta con l'uguaglianza a zero della quantità**  $\sum \frac{Q}{T} = 0$  , mentre **l'irreversibilità si manifesta con la disuguaglianza**  $\sum \frac{Q}{T} < 0$  .

Questa è una proprietà generale valida per un ciclo qualsiasi , indipendentemente dal numero di sorgenti che vengono utilizzate .

Noi sappiamo che un ciclo qualsiasi può essere approssimato da  $n$  cicli di Carnot operanti con sorgenti a temperature di poco diverse fra di loro . Al limite , la temperatura delle sorgenti può variare con continuità e se con  $dQ$  indichiamo la quantità di calore elementare che nel ciclo viene scambiata con la sorgente a temperatura  $T$  , la relazione precedente assume la seguente forma :

$$\boxed{\oint \frac{dQ}{T} \leq 0} \quad [§]$$

La [§] prende il nome di **disuguaglianza di Clausius** . Consideriamo una qualsiasi trasformazione reale (1) di un sistema termodinamico che porti il sistema dallo stato **A** allo stato **B** . Immaginiamo poi di riportare il sistema nuovamente allo stato iniziale **A** attraverso una trasformazione reversibile

(2) . Applicando la [§] all'intero ciclo otteniamo :  $\oint \frac{dQ}{T} = \int_{A(1)B} \frac{dQ}{T} + \int_{B(2)A} \frac{dQ}{T} \leq 0$  [§§]

Ma  $\int_{B(2)A} \frac{dQ}{T}$  , essendo calcolato lungo una trasformazione reversibile è uguale a  $\Delta S = S_A - S_B$

per cui la [§§] diventa :  $\int_{A(1)B} \frac{dQ}{T} + S_A - S_B \leq 0$  e quindi  $S_A - S_B \geq \int_{A(1)B} \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{dQ}{T}$  [§§§]

Alla quantità  $\int_A^B \frac{dQ}{T}$  si dà il nome di **integrale di Clausius** : l'integrale di Clausius coincide con la variazione di entropia solo se la trasformazione lungo la quale lo si calcola è **reversibile** .

In particolare , se la trasformazione **AB** compiuta dal **S.T.** è una trasformazione adiabatica , il secondo membro della [§§§] diviene nullo , per cui possiamo scrivere :  $S_A - S_B \geq 0$  [\*]

Se un sistema termodinamico qualsiasi compie una trasformazione adiabatica che lo porta dallo stato **A** allo stato **B**, l'entropia dello stato finale **B** è maggiore o uguale dell'entropia dello stato **A** ( il segno di uguale vale se la trasformazione è reversibile ) <sup>(13)</sup>

In particolare questo vale per le trasformazioni dei sistemi isolati : in qualunque trasformazione spontanea di qualunque sistema termodinamico l'entropia non può diminuire .

Poiché un sistema termodinamico ed il suo ambiente esterno costituiscono un sistema isolato possiamo affermare che **in qualsiasi trasformazione la somma dell'entropia del sistema termodinamico e del suo ambiente esterno non può diminuire** . <sup>(13A)</sup>

Per un numero discreto di sorgenti abbiamo che la somma algebrica dei rapporti tra calore scambiato e temperatura a cui avviene lo scambio lungo una **trasformazione irreversibile** è diverso da trasformazione a trasformazione ed è sempre minore della stessa quantità ottenuta lungo una **trasformazione reversibile** . Poiché quest'ultima è per definizione uguale alla variazione di entropia tra stato finale e stato iniziale , si ha la **disuguaglianza di Clausius** :

$$\left( \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \right)_{\text{trasformazione irreversibile}} < S_f - S_i$$

Tale disuguaglianza può essere considerata una misura del grado di irreversibilità di una trasformazione , nel senso che tanto più la somma dei rapporti  $\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i}$  , calcolati lungo la trasformazione , è minore della differenza di entropia del **S.T.** tra lo stato finale e lo stato iniziale , tanto più la trasformazione è lontana dalla reversibilità . Viceversa tanto più la somma dei rapporti  $\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i}$  è vicina alla variazione di entropia del sistema , tanto più la trasformazione approssima una trasformazione reversibile .

Concludendo possiamo affermare quanto segue :

□ In qualsiasi trasformazione reversibile la variazione totale di entropia del sistema termodinamico e dell'ambiente esterno è nulla . Questo significa che per tutti i processi reversibili rimane invariata l'entropia del **S.T.** e dell'ambiente esterno .

<sup>(13)</sup> In una qualunque trasformazione spontanea l'entropia non può diminuire

<sup>(13A)</sup> L'entropia complessiva di un sistema termodinamico e del suo ambiente esterno non può diminuire

□ In un processo irreversibile l'entropia di ogni sistema termodinamico sommata all'entropia del suo ambiente esterno aumenta sempre . In qualche trasformazione irreversibile l'entropia del S.T può diminuire o rimanere costante , ma l'entropia totale di S.T. e dell 'A.E. dovrà aumentare .

### Enunciato del secondo principio della termodinamica in termini di entropia

L ' entropia di ogni sistema termodinamico sommata a quella del suo ambiente esterno aumenta in tutti i processi irreversibili e rimane costante in tutti i processi reversibili .

**Pertanto l'entropia di un sistema termodinamico isolato non diminuisce mai .**

### Variazione di entropia e condizioni di equilibrio di un sistema termodinamico

Un sistema termodinamico isolato , cioè che non può interagire con l'ambiente esterno né scambiando calore né scambiando lavoro , compie trasformazioni spontanee per le quali vale la

relazione  $\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0$  ( dovendo essere  $Q_i = 0$  ) . Pertanto un S.T. isolato può evolvere

spontaneamente solo verso stati ai quali corrisponde una valore di entropia maggiore , in modo che sia rispettata la disuguaglianza di Clausius che , per i sistemi isolati diviene :

$$\Delta S = S_f - S_i > 0 \quad \text{cioè} \quad S_f > S_i \quad (\text{per i sistemi isolati})$$

E' questo il **principio di accrescimento dell'entropia** per i sistemi isolati : **un S.T. evolve spontaneamente verso stati di entropia maggiore .**

Si è ottenuto così un criterio quantitativo per misurare la direzione delle trasformazioni spontanee : **esse avvengono in modo da fare aumentare l'entropia del sistema .**

Si faccia attenzione che l'aumento di entropia si ha nel caso di sistemi isolati . Se il sistema non è isolato e la trasformazione avviene con l'intervento dell'ambiente esterno , può anche aversi una **diminuzione di entropia** del S.T.

Il principio di accrescimento dell'entropia permette anche di stabilire le **condizioni di equilibrio** per un S.T. isolato .

**Un sistema isolato è in equilibrio quando si trova nello stato di massima entropia .**

L'insieme formato da un sistema termodinamico non isolato e dell'ambiente esterno con cui interagisce , costituisce un nuovo sistema termodinamico che può essere considerato un sistema isolato . In tal caso vale il principio di accrescimento dell'entropia . Poiché la variazione totale dell'entropia è la somma della variazione di entropia del sistema termodinamico più quella

dell'ambiente esterno  $\Delta S_{totale} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{ambiente}$  nel caso che l'entropia del **S.T.** diminuisca ( $\Delta S_{sistema} < 0$ ) l'entropia dell' 'A.E. deve aumentare, e per di più di una quantità maggiore  $\Delta S_{ambiente} > |\Delta S_{sistema}|$  in modo che  $\Delta S_{totale} > 0$

Poiché l'intero universo costituisce sicuramente isolato l'evoluzione che esso subisce deve essere nel verso di un aumento dell'entropia, fino al raggiungimento del massimo valore che compete all'entropia dell'intero universo. Quando tale valore sarà raggiunto non sarà più possibile nessuna ulteriore trasformazione e sarà la fine di tutto. Ciò avverrà quando tutti i corpi avranno raggiunto la stessa temperatura e non saranno più possibili scambi di calore.

Prima di abbandonare la trattazione classica dell'entropia, vediamo di precisare qualche proprietà e qualche conseguenza che caratterizzano ulteriormente la funzione entropia.

□ Come la massa ed il volume, l'entropia è una **grandezza estensiva**, nel senso che l'entropia di un sistema costituito da più parti può essere scritta come la somma delle entropie delle sue parti.

□ facendo interagire un sistema con un altro, l'entropia del primo può anche diminuire, però, dopo l'interazione, l'entropia totale dei due sistemi deve sempre aumentare. al limite, per processi tutti reversibili, l'entropia totale rimane costante.

□ Mentre nel caso di un processo reversibile la natura non mostra alcuna particolare preferenza nel condurre il **S.T.** da uno stato all'altro in quanto la trasformazione può svolgersi indifferentemente nelle due direzioni, nei processi reali la natura mostra una marcata preferenza a portare il **S.t.** nello stato di maggiore entropia. <sup>(16)</sup>

Poiché un sistema può essere sempre considerato **isolato**, pur di includervi tutti i corpi che interagiscono con esso, possiamo affermare quanto segue:

**inteso l'UNIVERSO come sistema isolato, l'energia totale è costante e l'entropia aumenta continuamente e non passa due volte per lo stesso valore.**

Poiché tutti i processi naturali sono irreversibili, essi comportano sempre un aumento complessivo di entropia. Il **secondo principio della termodinamica**, caratterizzando il senso di ogni trasformazione reale, può essere considerato come il **principio dell'aumento dell'entropia**.

### Per la risoluzione di problemi riguardanti l'entropia

L'entropia **S** è una caratteristica di un **sistema termodinamico in equilibrio**. La variazione di entropia per un **S.T.** che passa reversibilmente da uno stato fisico **i** ad uno stato fisico **f** è definita da:

$$S_f - S_i = \Delta S = \int_i^f dS = \int_A^B \frac{dQ}{T} \quad [\rho]$$

La  $[\rho]$  è valida soltanto per **trasformazioni reversibili**.

dove  $dQ$  è la quantità infinitesima di calore scambiata alla temperatura  $T$ .  $S_f - S_i$  dipende solo dagli stati iniziale e finale e non dal cammino seguito per passare da  $i$  ad  $f$ .

Se un **S.T.** passa **irreversibilmente** da  $i$  ad  $f$  non si può usare l'equazione  $[\rho]$  e per calcolare  $S_f - S_i$  si può ricorrere al seguente stratagemma:  $\square$  trovare un'opportuna trasformazione reversibile che connetta  $i$  con  $f$   $\square$  calcolare  $S_f - S_i$  per questa trasformazione usando l'equazione  $[\rho]$ . Il risultato ottenuto vale anche per l'effettiva **trasformazione irreversibile** perché gli stati fisici iniziale e finale sono gli stessi.

## Il calcolo dell'entropia nelle trasformazioni termodinamiche

$\square$  Analogamente all'energia interna, l'entropia  $S$  di un sistema termodinamico è una **funzione dello stato del sistema** e la sua variazione per una trasformazione qualsiasi, dipende esclusivamente dagli stati iniziale e finale e non dal particolare tipo di trasformazione.

Più esplicitamente possiamo dire che: se un sistema termodinamico passa da uno stato **1** ad uno stato **2** (diverso da **1**), completamente definiti dalle variabili di stato  $p$ ,  $V$ ,  $T$ , la variazione di entropia  $S_2 - S_1$  subita dal sistema non dipende dai particolari processi che sono intervenuti per portare il sistema da **1** a **2**, né dalla reversibilità o irreversibilità dei processi stessi. Poiché per tutti

i sistemi termodinamici e per processi reversibili è sempre  $S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$  per calcolare la

variazione di entropia per una **qualunque** trasformazione, ci si può riferire a delle **trasformazioni reversibili** fra gli stessi stati iniziale e finale del sistema. Da un punto di vista pratico, per un calcolo siffatto, si può seguire il seguente procedimento:

a) si stabiliscono gli stati iniziale **1** e finale **2** della trasformazione

<sup>(16)</sup> La parola **entropia** è di origine greca ed un suo significato è **dirigersi**. Il fisico tedesco Rudolf Clausius (1822-1888) introdusse la parola **entropia** nel 1865 ricavandola da una parola greca che significava **trasformazione** e costruendola deliberatamente quanto più simile possibile alla parola energia.

b) si sceglie una serie di trasformazioni reversibili che conducono da **1** a **2** e lungo le quali sappiamo

calcolare la variazione di entropia

c) si eseguono i calcoli lungo le singole trasformazioni e si sommano i risultati parziali .

▮ Consideriamo un generico **sistema termodinamico** che passi da uno stato fisico di riferimento **A**

ad uno stato **P** generico . Abbiamo visto che risulta : 
$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dU + dL}{T} = \frac{dU + pdV}{T}$$

Integrando il differenziale esatto  $dS$  tra lo stato di riferimento **A** e quello generico **P** abbiamo :

$$S(P) = \int_A^P dS = \int_A^P \frac{dQ}{T} = \int_A^P \frac{dU + dL}{T} = \int_A^P \frac{dU + pdV}{T} + \text{costante} \quad [1]$$

▮ **Entropia di un solido o di un liquido**

Si abbia un solido o un liquido in uno stato iniziale  $A(V_o, T_A)$  che , attraverso una qualsiasi trasformazione , si porta nello stato finale  $B(V_o, T_B)$  .

Per la scarsa compressibilità dei solidi e dei liquidi si può ritenere che il volume iniziale e quello finale del corpo siano uguali . Per calcolare la **variazione di entropia**  $S_A - S_B$  è sufficiente scegliere una qualsiasi trasformazione da **A** a **B** lungo la quale si sappia calcolare  $dQ$  nell'ipotesi che la trasformazione scelta sia **reversibile** . La trasformazione reversibile  $AB$  , nel caso di un solido o di un liquido , è particolarmente semplice in quanto risulta  $dL = pDV = 0$

$$dU = mcdT = dQ$$

dove **m** è la massa del corpo e **c** il suo calore specifico medio .

Il **differenziale** dell'entropia è :

$$dS = \frac{dQ}{T} = mc \frac{dT}{T}$$

mentre la **funzione entropia** , attraverso una integrazione indefinita , è :

$$S = \int dS = \int \frac{dQ}{T} = mc \int \frac{dT}{T} = mc \ln T + S_o \quad [2]$$

Per una **trasformazione finita** tra lo stato fisico iniziale **A** e quello finale **B** la [2] diventa :

$$S_B - S_A = \int_A^B dS = mc \int_{T_A}^{T_B} \frac{dT}{T} = mc [\ln T]_{T_A}^{T_B} = mc \ln \frac{T_B}{T_A} \quad [3]$$

$T_A > T_B \Rightarrow S_A > S_B \Rightarrow 1$  ' **entropia del corpo cresce** ( in quanto si cede calore al corpo )

$T_A < T_B \Rightarrow S_A < S_B \Rightarrow 1$  ' **entropia del corpo diminuisce** ( in quanto il corpo cede calore )

Poiché l 'entropia di un solido o di un liquido è funzione del logaritmo della temperatura assoluta , essa crescerà abbastanza lentamente con la temperatura stessa .

□ Nel caso di **cambiamenti di stato** si ha semplicemente : 
$$S_f - S_i = \frac{m \cdot r}{T} \quad [4]$$

dove **m** è la massa del corpo che ha cambiato il proprio stato , **r** è il **calore latente** relativo al cambiamento di stato , **T** è la temperatura assoluta durante la quale avviene il **cambiamento di fase** .

### □ Entropia di un gas perfetto

Per un gas perfetto il **primo principio della termodinamica** ci fornisce la seguente relazione :

$$dQ = C_v \cdot dT + p \cdot dV = C_v \cdot dT + RT \cdot \frac{dV}{V} \quad (36)$$

e quindi il differenziale dell'entropia assume la seguente forma :

$$dS = \frac{dQ}{T} = C_v \cdot \frac{dT}{T} + R \cdot \frac{dV}{V}$$

Per la determinazione della **funzione entropia**  $S(V, T)$  si calcola il seguente integrale indefinito :

$$S = \int dS = \int \frac{dQ}{T} = C_v \cdot \int \frac{dT}{T} + R \cdot \int \frac{dV}{V} = C_v \cdot \ln T + R \cdot \ln V + S_o \quad [5]$$

Ricordando che risulta  $\frac{R}{C_v} = \gamma - 1$  e quindi  $R = C_v \cdot (\gamma - 1)$  possiamo scrivere :

$$S = C_v \cdot \ln T + C_v \cdot (\gamma - 1) \cdot \ln V + S_o = C_v [\ln T + (\gamma - 1) \ln V] + S_o = C_v (\ln T + \ln V^{\gamma-1}) + S_o = C_v \cdot \ln TV^{\gamma-1} + S_o$$

$$S = C_v \cdot \ln T + R \cdot \ln V + S_o = C_v \cdot \ln TV^{\gamma-1} + S_o \quad [6]$$

Per **n moli** la [6] diventa :

$$S = n \cdot C_v \cdot \ln T + n \cdot R \cdot \ln V + S_o = n \cdot C_v \cdot \ln TV^{\gamma-1} + S_o \quad [7]$$

La variazione di entropia  $S_B - S_A$  relativa ai due stati fisici  $A(p_A, V_A, T_A)$  e  $B(p_B, V_B, T_B)$  è :

<sup>(36)</sup> Ho considerato una sola mole ( n = 1 ) di gas perfetto



$$S_B - S_A = C_V \int_{T_A}^{T_B} \frac{dT}{T} + R \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = C_V \cdot [\ln T]_{T_A}^{T_B} + R \cdot [\ln V]_{V_A}^{V_B}$$

$$\boxed{S_B - S_A = C_V \cdot \ln \frac{T_B}{T_A} + R \cdot \ln \frac{V_B}{V_A} = C_V \cdot \ln \frac{T_B \cdot V_B^{\gamma-1}}{T_A \cdot V_A^{\gamma-1}}} \quad [8]$$

Per  $n$  moli abbiamo :

$$\boxed{S_B - S_A = nC_V \cdot \ln \frac{T_B}{T_A} + nR \cdot \ln \frac{V_B}{V_A} = nC_V \cdot \ln \frac{T_B \cdot V_B^{\gamma-1}}{T_A \cdot V_A^{\gamma-1}}} \quad [9]$$

### ▮ Trasformazioni isoentropiche

Se **A** e **B** appartengono ad una stessa trasformazione **adiabatica** di un gas perfetto abbiamo :

$$\boxed{T_B \cdot V_B^{\gamma-1} = T_A \cdot V_A^{\gamma-1}} \quad \text{La [9] diventa : } S_B - S_A = nC_V \cdot \ln 1 = 0 \quad \boxed{S_B = S_A}$$

**L' entropia di un gas perfetto , lungo una adiabatica reversibile , è costante .** Le adiabatiche reversibili sono anche **isoentropiche** .

▮ Per trasformazioni particolari di gas perfetti le espressioni della variazione di entropia dedotte dalla [9] , utilizzando le equazioni di stato , diventano :

**a) Trasformazione isocora** ( $V = \text{costante}$  ,  $\Delta V = 0$  )

$$[10] \quad \boxed{\Delta S = S_f - S_i = nC_V \ln \frac{T_f}{T_i}} \quad \text{in quanto } dQ = C_V \cdot dT \text{ e quindi : } dS = \frac{dQ}{T} = C_V \cdot dT$$

**b) Trasformazioni isobara** ( $p = \text{costante}$  ,  $\Delta p = 0$  )

$$[11] \quad \boxed{\Delta S = S_f - S_i = nC_p \ln \frac{T_f}{T_i}} \quad dQ = C_p \cdot dT \Rightarrow dS = \frac{dQ}{T} = C_p \cdot dT$$

**c) Trasformazione isoterma** ( $T = \text{costante}$  ,  $\Delta T = 0$  ,  $pV = \text{costante}$  )

$$[12] \quad \boxed{\Delta S = S_f - S_i = nR \ln \frac{V_f}{V_i} = nR \ln \frac{p_i}{p_f}}$$

Infatti per una **trasformazione isoterma** di un gas ideale abbiamo :  $dQ = dL = p dV$

$$(U = U(t) \Rightarrow dU = 0) \quad pV = nRT \quad , \quad T = \frac{pV}{nR} \quad , \quad p_i V_i = p_f V_f$$

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{p \cdot dV}{\frac{p \cdot V}{nR}} = nR \frac{dV}{V}$$

$$S = nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nR [\ln V]_{V_i}^{V_f} = nR [\ln V_f - \ln V_i] = nR \ln \frac{V_f}{V_i} = nR \ln \frac{p_i}{p_f}$$

□ Per i gas ideali vale il seguente teorema di **Gibbs** : << L' entropia di un miscuglio di gas ideali inerti <sup>(39)</sup> è data dalla somma delle entropie parziali dei gas componenti , dove per entropia parziale di un gas in un miscuglio si intende l'entropia che possiederebbe il gas , se da solo occupasse tutto il miscuglio , alla stessa temperatura . >>

$V p$  ,

$T_1$  e  $T_2$  ,  $T_1 < T_2$  ,  $T_2 > T_1$  ,  $p_A$  ,  $V_A$  ,  $V_B$  ,  $V_C$  ,  $L = Q_2 - Q_1$  ,

$Q_c$  e  $Q_2$  ,  $Q_c = 0$  ,  $Q_1$  ,  $Q_2 - Q_1$  ,  $Q_2 > Q_1$  ,  $Q_1 < Q_2$  ,  $\sum Q_i$  ,  $\sum Q_i = L$  ,  $L = Q_2 - Q_1$

$\Delta U = 0$  , e  $\eta = 1$  ,

---

<sup>(39)</sup> Gas inerti sono quei gas che non interagiscono tra di loro

$$dL = pDV = 0$$

$$T_1 \text{ e } T_2, T_1 < T_2, T_2 > T_1, dS, dQ,$$

$$Q_c, Q_2, Q_c = 0, Q_1, Q_2 - Q_1, Q_2 > Q_1, Q_1 < Q_2, \sum Q_i, \sum Q_i = L, L = Q_2 - Q_1$$

$$\Delta U = 0, \text{ e } \eta = 1, dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dU + dL}{T} = \frac{dU + pdV}{T},$$

$C_V, C_p,$

$L < 0, L > 0, Q < 0, Q > 0, U_i, U_f, dU,$











## Termometro a gas perfetto

La notevole proprietà dei gas perfetti di avere un coefficiente di dilatazione termica indipendente dalla natura del gas, sommata al fatto che esiste una perfetta linearità tra variazioni di temperatura e variazioni di volume o di pressione, suggerisce l'idea che la sostanza termometrica ideale è proprio costituita da un gas perfetto (cioè un gas reale sufficientemente rarefatto). Ciò premesso è ovvio che, in linea di principio, si possono realizzare due tipi di termometro a gas: uno a **volume costante** e l'altro a **pressione costante**.

Nel primo caso il volume  $V$  del gas è mantenuto costante e la variazione di pressione è proporzionale alla variazione di temperatura. Nel secondo caso si mantiene costante la pressione  $p$  del gas e la misura della temperatura è data dalla sola variazione del volume. Teoricamente parlando, i due metodi sono **equivalenti**, ma il primo è più comodo e per questo motivo è l'unico usato.

Il principio di funzionamento di un termometro a gas a volume costante è sintetizzato nello schema della figura. Per effettuare una misura di temperatura, l'altezza del mercurio contenuto nel tubo posto alla sinistra del tubo ad  $U$  viene sempre mantenuta ad un livello prefissato  $O$ , per assicurare un volume di gas costante nel bulbo  $B$ .

Un termometro a gas a volume costante è costituito da un bulbo  $B$  di vetro, quarzo o platino riempito di **idrogeno** o **elio** o **azoto**.

Il bulbo  $B$  viene posto nell'ambiente  $A$  di cui vogliamo misurare la temperatura ed è collegato, mediante il capillare  $C$ , ad un tubo ad  $U$  contenente mercurio il quale, a sua volta, è collegato con un serbatoio  $R$  pure pieno di mercurio. Il ramo di destra del tubo ad  $U$  ed il serbatoio  $R$  comunicano con l'atmosfera.

La formula  $t = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{p_t - p_o}{p_o}$  ci consente di calcolare la **temperatura** di un qualsiasi corpo.

Essa proviene dalla seconda legge di Volta e Gay-Lussac detta anche legge di Charless o delle isovolumiche:  $p = p_o(1 + \beta t)$   $V = \text{costante}$   $p = p_o + p_o\beta t$   $p - p_o = p_o\beta t$

Si immerge dapprima  $B$  nel ghiaccio fondente. Il mercurio, raggiunto l'equilibrio termico, assumerà una posizione di equilibrio. Allora, manovrando il serbatoio  $R$ , si farà in modo che il mercurio del ramo di sinistra raggiunga il livello  $O$  della scala  $S$ .

Il dislivello fra i due rami del tubo ad **U** ci permette di calcolare la pressione  $p_o$  a  $0^\circ C$  utilizzando la legge di Stevino :

$$p = p_{atm} + \rho g h$$

dove  $\rho$  è la **massa volumica** del mercurio e  $g$  è l'accelerazione di gravità del luogo dove si trova il termometro .

Si immerge poi il bulbo **B** in **A** ; il mercurio si sposterà nuovamente e raggiunto l'equilibrio termico si manovrerà ancora **R** in modo che nel ramo di sinistra il livello del mercurio coincida con lo 0 della scala . **Il volume del gas è rimasto costante** . Si legge di nuovo il dislivello  $h$  fra i due rami del tubo ad **U** e in tal modo si conosce  $p_t$  , cioè il valore della pressione del gas alla temperatura  $t$  da misurare . Se il gas contenuto nel bulbo **B** è perfetto allora la temperatura del corpo può essere calcolata utilizzando la seguente formula :

$$t = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{p_t - p_o}{p_o}$$

In realtà bisogna eseguire alcune correzioni che tengano conto della variazione del volume del bulbo **B** e delle deviazioni del gas reale presente nel bulbo rispetto alla legge del gas perfetto .

$\ell_t - \ell_o, \ell_o, S_t,$  $V(t), \Delta t, t_o, t_1, t^\circ C, t_o = 0, t_1 = 100, 0^\circ C, 100^\circ C, ^\circ C, ^\circ R, 0^\circ R, 80^\circ R, ^\circ F,$  $32^\circ F, 212^\circ F, ^\circ K, 273,14^\circ K, 373,14^\circ K,$