

Elementi di
Termodinamica

Sommario

1.	Gli stati della materia.....	4
1.1.	Atomi e Molecole	4
1.1.a.	Struttura dell'atomo: ipotesi classica	5
1.1.b.	Struttura dell'atomo: dal modello di Thomson all'ipotesi quantistica.....	7
1.1.c.	Definizione di mole e numero di Avogadro	8
1.1.d.	Forze tra atomi e molecole.....	9
1.2.	Alcune proprietà meccaniche della materia.....	10
1.2.a.	Elasticità e comprimibilità dei solidi	10
1.2.b.	Comprimibilità e pressione nei fluidi.....	12
I.	Legge di Stevino.....	12
II.	Esperienza di Torricelli.....	14
III.	Principio di Archimede	15
1.2.c.	Comprimibilità e pressione nei gas, Teoria Cinetica.....	16
2.	Calorimetria, proprietà termiche di gas e solidi.....	20
2.1.	Principio zero della termodinamica.....	20
2.1.a.	Temperatura empirica, termometro Celsius	20
2.1.b.	La caloria e i calorimetri	21
2.2.	Gas perfetti: temperatura assoluta ed energia	23
2.2.a.	Leggi sperimentali dei gas perfetti, scala assoluta di temperatura in Kelvin	23
2.2.b.	Gas perfetti: temperatura ed energia interna, modello cinetico	24
2.2.c.	Principio di equipartizione dell'energia.....	25
2.2.d.	Principio di equipartizione dell'energia applicato ad un gas biatomico.....	25
2.3.	Proprietà termiche dei solidi	26
2.3.a.	Dilatazione termica dei solidi	26
2.3.b.	Energia interna di un solido ideale: equipartizione dell'energia.....	27
3.	Trasformazioni termodinamiche e 1° Principio della termodinamica.....	29
3.1.	Trasformazioni termodinamiche tra stati di equilibrio	29

3.1.a.	Trasformazioni reversibili e irreversibili	30
3.1.b.	Calori specifici e calori molari.....	30
3.1.c.	Lavoro reversibile in una trasformazione termodinamica	35
3.1.d.	Lavoro in una trasformazione irreversibile	36
3.2.	1° Principio della termodinamica: bilancio energetico	37
3.2.a.	Funzione termodinamica Entalpia H	38
3.2.b.	Trasformazioni termodinamiche di un gas perfetto.....	38
3.2.c.	Trasformazioni e cicli irreversibili di gas perfetti.....	45
3.3.	Trasformazioni termodinamiche di un solido.....	49
3.3.a.	Calore molare di un solido indeformabile	49
3.3.b.	Calore molare di un solido deformabile a pressione costante.....	50
3.3.c.	Trasformazioni di gas e solidi con lavoro irreversibile	50
3.4.	Transizione di fase – entalpia H.....	51
3.4.a.	Transizioni di fase	51
3.4.b.	Diagrammi pV	51
3.4.c.	Entalpia H nelle transizioni di fase.....	53
4.	2° Principio della Termodinamica.....	55
4.1.	Enunciati del 2° principio della termodinamica	55
4.2.	Macchine termiche, ciclo di Carnot.....	57
4.2.a.	Teorema di Carnot.....	58
4.3.	Disuguaglianza di Clausius	60
4.4.	Entropia e 2° Principio	61
4.4.a.	La funzione di stato Entropia	61
4.4.b.	Legge dell'Entropia per una trasformazione adiabatica.....	61
4.4.c.	Entropia di un gas perfetto.....	62
4.4.d.	Entropia per un solido indeformabile.....	64
4.4.e.	Entropia in una sorgente termica ideale	65
4.4.f.	Entropia in una transizione di fase	66

1. Gli stati della materia

Gas, liquidi e solidi sono i tre principali stati della materia che si manifestano come risultato dell'equilibrio tra l'energia cinetica del moto delle molecole e l'energia di legame dovuta alle forze intermolecolari. Per descrivere questi tre stati mediante un modello fisico rigoroso è necessario fare ricorso alla meccanica quantistica, tuttavia, molte proprietà macroscopiche (non tutte) trovano una esauriente descrizione anche con modelli della meccanica classica, e mediante l'introduzione di alcune grandezze e parametri che fanno riferimento alle leggi empiriche della termodinamica.

Nei *Gas Ideali* molto rarefatti le molecole sono virtualmente libere di muoversi e tendono ad occupare tutto il volume del contenitore, non posseggono pertanto né volume né forma propri. L'energia cinetica del moto di traslazione delle molecole determina il parametro termodinamico della temperatura, mentre agli urti elastiche sulle pareti associamo il parametro della pressione. Se il gas non è molto rarefatto la densità è tale che le molecole del gas durante il moto possono avvertire l'attrazione delle forze molecolari (di tipo elettromagnetico), parliamo in tal caso di *Gas Reali*. In presenza delle forze di attrazione molecolari, dette di van der Waals, è l'energia cinetica delle molecole a determinare lo stato della materia, infatti, molecole meno energetiche possono essere catturate nel campo di forze mantenendo ancora una discreta libertà di movimento come nei *Liquidi* oppure sono catturate e costrette a oscillare intorno a posizioni fisse come nei reticoli cristallini dei *Solidi*. Questi ultimi si possono presentare anche nella forma di solidi *amorfi*, i quali non hanno una struttura cristallina omogenea ben definita, e che non tratteremo nelle seguenti lezioni.

1.1. Atomi e Molecole

Quando affrontiamo lo studio degli stati della materia dobbiamo per prima cosa abbandonare il modello di distribuzione di materia *continua* e tenere conto della natura atomica di tutte le sostanze. Le dimensioni degli atomi sono talmente piccole, dell'ordine di un decimo di miliardesimo di metro, che il modello continuo ha dimostrato comunque la sua utilità nello studio della meccanica dei solidi. Verso la fine del diciannovesimo secolo molti scienziati erano convinti che le fondamenta della fisica costruite dai grandi Newton e Maxwell fossero ormai solide e indistruttibili e che l'edificio di conoscenza che veniva eretto su queste fondamenta fosse prossimo al completamento. Nell'anno 1900, un altro dei grandi fisici dell'800, Sir William Thomson, meglio noto come Lord Kelvin, pronunciò un famoso discorso in cui trionfalmente annunciava che la nostra comprensione della fisica era oramai

completa, almeno nelle sue leggi fondamentali (meccanica ed elettromagnetismo), e che rimanevano da chiarire soltanto un piccolo numero di questioni specifiche, apparentemente minori (Kelvin le descrisse come delle “nuvolette all’orizzonte”). Tra le questioni specifiche che rimanevano da chiarire, vi erano le seguenti:

- 1) La radiazione termica del corpo nero.
- 2) L’effetto fotoelettrico.
- 3) La struttura dell’atomo.
- 4) Le righe spettrali dei gas atomici.
- 5) Risultato nullo dell’esperimento di Michelson-Morley sulla determinazione del vento d’etere.

L’ultima questione era in realtà la prima avvisaglia della inadeguatezza della teoria dell’etere (un ipotetico mezzo permeabile dai corpi, le cui deformazioni elastiche avrebbero costituito, nella visione dell’epoca, la vera natura delle onde elettromagnetiche). L’abbandono definitivo di tale teoria fu sancito pochi anni dopo per la pubblicazione della teoria della relatività (ristretta) di Albert Einstein (1905). Ma di questo non ci occuperemo.

Le altre quattro “nuvolette” di Lord Kelvin hanno invece dato origine ad un vero e proprio “temporale” scientifico, che ha infine condotto al completo superamento della fisica Newtoniana o, come si dice oggi, della fisica classica, e allo sviluppo, nel corso dei primi trent’anni del ventesimo secolo, della nuova teoria oggi nota come “meccanica quantistica”, la teoria con cui oggi interpretiamo con successo la totalità dei fenomeni microscopici osservabili su scale atomiche e subatomiche.

Ma gli ultimi cinque anni del diciannovesimo secolo avevano visto anche un fiorire di nuove scoperte e studi sperimentali che hanno, di fatto, preparato il terreno per i passi successivi: la scoperta della radioattività (Henri Becquerel, 1896, e i coniugi Pierre e Maria Curie), quella dei raggi X (Wilhelm Röntgen, 1895) e soprattutto, l’identificazione dell’elettrone come particella componente i cosiddetti “raggi catodici” (Joseph John Thomson, 1897-99). L’elettrone era la prima particella subatomica ad essere riconosciuta come tale e caratterizzata nelle sue principali proprietà (massa e carica elettrica). Ma è nel campo della radiazione elettromagnetica che si compiono i primi passi sulla strada della scoperta dei fenomeni quantistici.

La prima applicazione delle nuove idee quantistiche alla materia fu proposta da Einstein nel 1907. Non entriamo nei dettagli, ma ci limitiamo a dire che Einstein ipotizzò la quantizzazione (con quanti di energia $h\nu$, dove ν è la frequenza di oscillazione) del moto oscillatorio degli elettroni e degli atomi contenuti nei corpi, e costruì così la prima teoria che spiegava, sia pure in modo approssimato, l’andamento con la temperatura del calore specifico dei corpi. Infatti, la dipendenza dalla temperatura del calore specifico dei corpi era un altro dei “dettagli” (secondo Lord Kelvin) che rimanevano inspiegati in base alla fisica classica (che invece prevede calori specifici costanti al variare della temperatura, come vedremo nei prossimi paragrafi).

1.1.a. Struttura dell’atomo: ipotesi classica

Tutte le proprietà della materia sono dovute al suo elemento base che è l’atomo, il quale possiede a sua volta una sua struttura interna formata da particelle elementari. Nella sua struttura generale è un elemento molto complesso il cui funzionamento è dettato dalle leggi della meccanica quantistica. Le proprietà fisiche e chimiche macroscopiche dipendono dalla sua struttura formata da un nucleo di

protoni (cariche positive) e neutroni e da elettroni (cariche negative) che orbitano intorno al nucleo a causa dell'attrazione elettrostatica. Nel caso del carbonio-12 il nucleo è formato da 6 protoni e 6 neutroni, intorno al nucleo orbitano 6 elettroni. L'atomo di idrogeno invece è formato da 1 protone e un elettrone orbitante. Il modello più semplice proposto per l'atomo è simile al modello gravitazionale, ma con la forza elettrostatica tra il nucleo positivo e l'elettrone negativo (Figura 1.1.1). Prendiamo ad esempio l'atomo di idrogeno (simbolo chimico H), se chiamiamo e (pari a 1.6×10^{-19} Coulomb) la carica del protone (positiva) e dell'elettrone (negativa) e k_E la costante di attrazione elettrostatica (simile alla costante di gravitazione universale $G = 6.67 \times 10^{-11} N \cdot \frac{m^2}{kg^2}$), la forza di attrazione tra protone ed elettrone è pari a:

$$|\vec{F}| = k_E \frac{e^2}{r^2} \quad 1.1.1$$

La forza è proporzionale al prodotto delle cariche e inversamente proporzionale al quadrato della distanza, la costante vale $k_E \simeq 9 \times 10^9 Nm^2C^{-2}$. Ad esempio, la forza di attrazione tra il protone e l'elettrone nell'idrogeno, in cui la distanza è circa $10^{-10} m$, è pari a $F \simeq 8 \times 10^{-8} N$. A prima vista sembra piccola ma è ben 10^{39} volte maggiore della forza di attrazione gravitazionale tra protone ed elettrone. Possiamo quindi affermare in generale che le forze elettriche sono di gran lunga maggiori delle forze gravitazionali e questo rende possibile la formazione degli stati aggregati della materia.

Se applichiamo la meccanica classica al sistema protone elettrone, considerando che la massa dell'elettrone pari a $m_e \simeq 9 \times 10^{-31} kg$ è molto minore della massa del protone $m_p \simeq 1.673 \times 10^{-27} kg$, possiamo immaginare il sistema simile a quello studiato nella gravitazione universale (es. Sole-Terra). In quel caso abbiamo visto che il sistema è legato fino a quando l'energia meccanica totale è negativa. In questo caso, l'energia totale dell'elettrone orbitante intorno al nucleo è data dalla somma dell'energia potenziale elettrostatica e dell'energia cinetica dell'elettrone (trascuriamo l'energia gravitazionale). L'energia potenziale elettrostatica, analogamente all'energia potenziale gravitazionale, nel caso dell'idrogeno con un solo protone, è data da:

$$U_e = \int_{\infty}^r \vec{F}^{(E)} \cdot d\vec{r} = \int_{\infty}^r -\vec{F}_e \cdot d\vec{r} = \int_{\infty}^r k_E \frac{e^2}{r^2} dr = -k_E \frac{e^2}{r} \quad 1.1.2$$

Dove $\vec{F}^{(E)}$ è la forza esterna che dobbiamo applicare per portare l'elettrone con carica $-e$ da distanza infinita alla distanza r dal nucleo. La forza esterna che dobbiamo applicare, allora, è uguale in modulo alla forza elettrostatica, ma avrà verso opposto ($-\vec{F}_e$). Dall'Eq. (1.1.2), l'energia totale è pari a:

$$E_e = U_e + E_{K,e} = -k_E \frac{e^2}{r} + \frac{1}{2} m_e v^2 \quad 1.1.3$$

Assumiamo ora che l'elettrone esegua un'orbita circolare di moto uniforme intorno al nucleo, applichiamo il II principio della dinamica e proiettiamo lungo la direzione radiale, abbiamo:

$$k_E \frac{e^2}{r^2} = \frac{m_e v^2}{r} \quad 1.1.4$$

Da cui:

$$\frac{1}{2} k_E \frac{e^2}{r} = \frac{1}{2} m_e v^2 \quad 1.1.5$$

Che sostituito nell'Eq. (1.1.3) ci fornisce l'energia totale dell'elettrone:

$$E_e = -k_E \frac{e^2}{r} + \frac{1}{2} k_E \frac{e^2}{r} = -\frac{1}{2} k_E \frac{e^2}{r} \quad 1.1.6$$

Analogamente alla gravitazione, troviamo che l'energia dell'elettrone è pari alla metà dell'energia potenziale elettrostatica. La soluzione classica ci dice quindi che la distanza dell'elettrone dal nucleo dipende dalla sua energia, e che può orbitare intorno al nucleo finché $E_e < 0$. Ad energia nulla o maggiore l'elettrone diventa libero e l'atomo risulta ionizzato.

Questo modello è andato in crisi però a causa delle leggi classiche dell'elettromagnetismo. Infatti, un elettrone in orbita intorno al nucleo si comporta come una minuscola antenna trasmittente (elettroni oscillanti su un'antenna), e la sua energia dovrebbe diminuire fino a cadere sul nucleo. Un confronto meccanico potrebbe essere quello di un satellite che entra nell'atmosfera e per attrito perde via via la sua energia cadendo al suolo.

Ma tutto ciò non avviene e la meccanica classica non fornisce risposte. Facciamo notare che nel modello classico assumiamo che l'energia possa variare con continuità ed è questa ipotesi che viene profondamente modificata dalla teoria quantistica la quale ci dice che a livello microscopico, in un sistema legato come l'elettrone in un atomo, l'energia non può assumere qualsiasi valore, essa è "quantizzata", non varia con continuità e abbiamo solo pacchetti di energia. Un po' come il denaro in tasca, le monete hanno un valore minimo di 1 cent, e le monete sono quantizzate, non variano con continuità. Un concetto molto lontano dalla nostra esperienza e intuizione, che non trova spiegazione nei principi generali che abbiamo studiato, ma è verificata a livello sperimentale.

1.1.b. *Struttura dell'atomo: dal modello di Thomson all'ipotesi quantistica*

Esattamente alla chiusura del secolo XIX, entra in scena Max Planck, un fisico tedesco già piuttosto affermato, ma che aveva deciso di fare della teoria della radiazione del corpo nero la sua ultima missione scientifica. Per prima cosa, procedendo per tentativi, Planck riuscì a indovinare una legge matematica per la radianza spettrale che descriveva correttamente i dati sperimentali. Dopodiché, Planck tentò in tutti i modi, ma senza successo, di riconciliare la legge empirica che aveva così trovato con i principi fondamentali della fisica classica. Infine, praticamente disperato, tentò per caso una strada del tutto ingiustificata dal punto di vista della fisica classica: provò infatti a fare l'ipotesi che l'energia della radiazione elettromagnetica emessa dal corpo nero ad una data frequenza ν non potesse assumere un valore numerico qualsiasi, come prevede la normale teoria elettromagnetica (ricordate che l'energia è proporzionale al quadrato dell'ampiezza e che quest'ultima può assumere qualsiasi valore), ma solo uno dei multipli interi di una certa energia minima fondamentale, o quanto elementare di energia. Inoltre, Planck fece l'assunzione che questa energia fondamentale fosse proporzionale alla frequenza ν della radiazione. La costante di proporzionalità tra queste due grandezze è oggi nota come *costante di Planck*, ed è indicata con la lettera h .

Un'onda elettromagnetica alla frequenza ν possiede un'energia pari a:

$$E_\nu = nh\nu \quad 1.1.7$$

dove h , la costante di Planck, vale $6.6 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ (Joule secondo), n è un intero pari a $0, 1, 2, \dots$. L'energia della radiazione può assumere pertanto valori multipli dell'energia $h\nu$. Tale modello descrive con estrema precisione le proprietà della radiazione emessa da un corpo misurata sperimentalmente. Il fisico danese Niels Bohr nel 1913 ipotizzò che anche l'energia degli elettroni

nell'atomo non è continua, ma è quantizzata. In particolare, la sua teoria assumeva che il momento angolare dell'elettrone nell'orbita intorno al nucleo avesse valori discreti multipli di \hbar :

$$m_e v r = \frac{n h}{2\pi} = n \hbar \quad 1.1.8$$

Applichiamo di nuovo il II principio della dinamica nella seguente forma:

$$k_E \frac{e^2}{r^2} = \frac{m_e^2 v^2 r^2}{m_e r^3} \quad 1.1.9$$

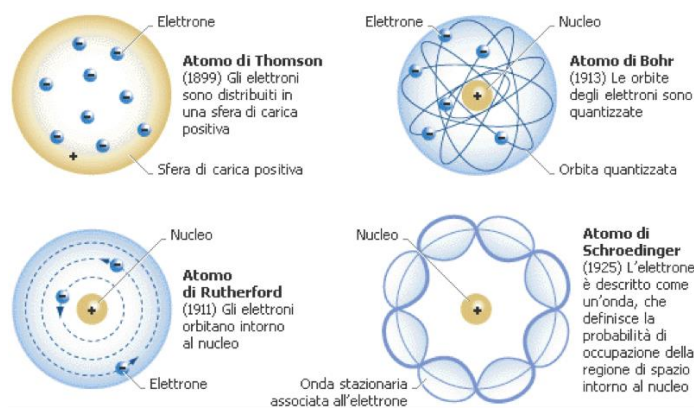


Figura 1.1.1 Evoluzione del modello atomico: dal modello a panettone di Thomson al modello a “sistema-solare”.

Che combinata con l'Eq. (1.1.8), otteniamo:

$$k_E \frac{e^2}{r^2} = \frac{n^2 \hbar^2}{m_e r^3} \quad 1.1.10$$

Da cui possiamo ricavare il raggio r_n :

$$r_n = \frac{\hbar^2}{m_e k_E e^2} n^2 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} n^2 \quad 1.1.11$$

Ovvero, il raggio assume valori discreti, e così pure l'energia che presenta dei valori corrispondenti ai livelli energetici dell'elettrone nel campo di forze elettriche del nucleo. Dall'Eq. (1.1.6), si ha:

$$E_n = -\frac{1}{2} k_E \frac{e^2}{r_n} = -\frac{1}{2} \frac{m_e k_E^2 e^4}{\hbar^2 n^2} = -\frac{1}{2} m_e \left(\frac{k_E e^2}{\hbar} \right)^2 \frac{1}{n^2} \quad 1.1.12$$

Nell'ipotesi di Bohr, lo stato corrispondente a $n = 1$ è il livello fondamentale in cui l'elettrone orbita intorno al nucleo senza emettere energia (Figura 1.1.1).

1.1.c. Definizione di mole e numero di Avogadro

Alla fine del secolo XIX, l'ipotesi atomica (formulata per la prima volta dal filosofo greco Democrito, ma affossata per lungo tempo dalla prevalenza delle teorie di Aristotele) era ormai accettata da tutti gli scienziati più aggiornati, perché spiegava molte osservazioni di chimica e del comportamento dei gas.

*La mole (unità di misura il **mol**) è definita come la quantità di materia contenuta in 12 grammi di carbonio-12 (il cui nucleo è formato da 6 protoni e 6 neutroni). Il numero di atomi di una mole è detto Numero di Avogadro (N_A) e ha il valore di 6.02×10^{23} . Tale valore non fu ricavato dal chimico piemontese Amedeo Avogadro il quale, però, nel 1811 enunciò che Volumi uguali di gas diversi, con temperature e pressione costanti, contengono lo stesso numero di molecole.*

La determinazione accurata del valore del numero di Avogadro è stata possibile solo nel 1910 ad opera del fisico americano Robert Millikan. Una mole è a sua volta data da una quantità di materia che pesa in grammi un numero pari al peso atomico. Ad esempio, una mole di idrogeno atomico H pesa $M = 1\text{ g}$ ed è costituita da N_A atomi di idrogeno. Questo ci permette di determinare immediatamente il peso di un atomo d'idrogeno (massa dell'idrogeno o del protone):

$$m_H = \frac{1\text{ g}}{N_A} \approx 1.7 \times 10^{-24}\text{ g} \quad 1.1.13$$

Gli altri atomi posseggono una massa che è all'incirca un multiplo intero della massa dell'idrogeno (il cosiddetto peso atomico). Da certi esperimenti, all'inizio del XX secolo era già nota approssimativamente anche la dimensione degli atomi. Assumendo che essi fossero sferici, dovevano avere un diametro pari a circa 1 \AA , ossia 0.1 nm o 10^{-10} m .

1.1.d. Forze tra atomi e molecole

Gli atomi si aggregano per formare la materia. Questo avviene a causa delle cosiddette forze molecolari tra gli atomi e tra le molecole dovuta principalmente all'attrazione elettrica. Prendiamo ad esempio la molecola dell'acqua (Figura 1.1.2), essa è formata da due atomi di idrogeno e una di ossigeno. Le leggi della chimica ci insegnano che la stabilità di una molecola si ottiene quando nel guscio elettronico più esterno vi sono otto elettroni. L'ossigeno ne possiede sei, l'idrogeno uno, nella combinazione della molecola, pertanto, ci saranno otto elettroni. (fa eccezione la molecola di idrogeno H_2 è stabile se l'unico livello di energia è occupato da due elettroni). Gli elettroni degli atomi di idrogeno sono praticamente catturati dall'atomo di ossigeno, per cui la molecola, pur essendo globalmente neutra, presenta un'asimmetria nella distribuzione di carica tale da formare un dipolo elettrico che oltre ad assicurare un'attrazione interna alla molecola, è in grado di attrarre molecole dipolari contigue.

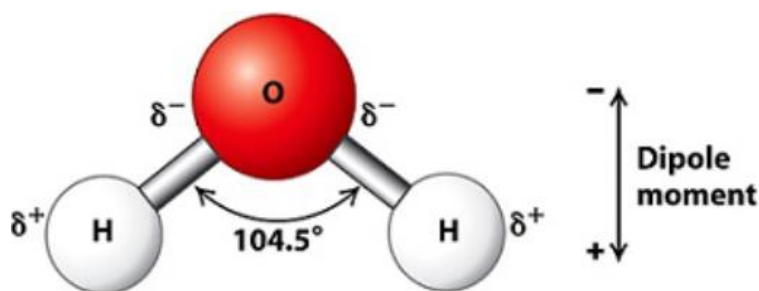


Figura 1.1.2 Molecola d'acqua.

In generale tale attrazione dovuta alla natura dipolare delle molecole è detta forza di van der Waals. Queste forze tendono a far avvicinare atomi e molecole, ma se queste si avvicinano troppo si fa sentire una forza repulsiva di Coulomb dovuta direttamente alle cariche del nucleo e degli elettroni. Due atomi vicini pertanto sentono l'azione di due forze in contrapposizione che ne determinano la posizione di equilibrio (somma delle forze nulla). Se visualizziamo l'energia potenziale, come mostrato dal potenziale di Lennard-Jones in Figura 1.1.3, otteniamo una curva che mostra un punto di minimo nel punto di equilibrio.

La posizione e la distanza del secondo atomo dipendono dalla sua energia totale (somma di energia potenziale ed energia cinetica). Se l'atomo potesse essere completamente fermo (ipotesi non realistica)

la sua energia sarebbe pari a U_0 e la sua posizione rimarrebbe fissa in R_0 (come un sistema massa-molla a riposo). Se possiede anche un'energia cinetica, esso oscillerà intorno alla posizione di equilibrio di moto armonico, abbiamo così un solido cristallino dove gli spostamenti sono molto piccoli. Se l'energia cinetica cresce, la sostanza tende a diventare un liquido; diventa un gas se l'energia totale dell'atomo è maggiore di zero. Il passaggio da uno stato all'altro viene detto *transizione di fase*, che avviene riscaldando la sostanza (somministrando energia) oppure raffreddando la sostanza (sottraendo energia).

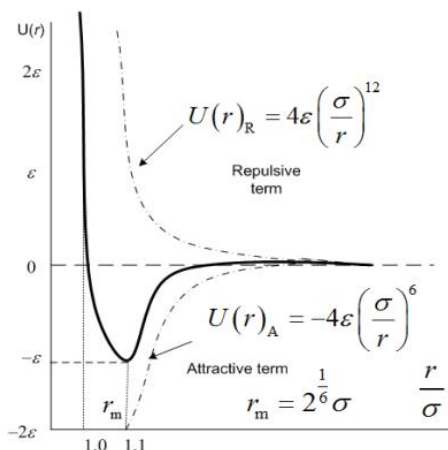


Figura 1.1.3 Potenziale di Lennard-Jones.

1.2. Alcune proprietà meccaniche della materia

1.2.a. Elasticità e comprimibilità dei solidi

Nei capitoli della meccanica abbiamo definito corpo rigido come un corpo ideale, nella realtà sappiamo che sotto l'azione di forze esterne un corpo può deformarsi. Abbiamo anche introdotto il concetto di elasticità quando abbiamo affrontato il moto armonico di un sistema massa-molla, attribuendo a questa tutte le proprietà dell'elasticità in regime lineare. Ricordiamo che una deformazione del corpo si dice elastica quando cessata l'azione della forza il corpo ritorna alla sua forma iniziale. Ciò avviene fino a un limite massimo della forza applicata, limite di elasticità, oltre il quale il corpo si deforma plasticamente fino a giungere alla rottura.

Prendiamo ad esempio un cilindro di materiale omogeneo e isotropo di lunghezza l_0 e sezione A_0 (provino), e supponiamo di metterlo in trazione con due forze uguali e contrarie di intensità F (come mostrato in Figura 1.2.1). Definiamo lo sforzo normale il rapporto tra la forza di trazione e la superficie (ciò vale anche nel caso di compressione):

$$\sigma_n = \frac{F}{A_0} \tag{1.2.1}$$

Misurata in $\frac{N}{m^2}$, o in *Pascal (Pa)*, che ha le dimensioni di una pressione. Sia ora $\Delta l = l - l_0$ la deformazione causata dalla forza, e definiamo *deformazione assiale* relativa il rapporto:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \tag{1.2.2}$$

Dai grafici sforzo-deformazione in Figura 1.2.1, osserviamo una regione di linearità della curva che rappresenta la zona di elasticità in cui:

$$\varepsilon = \frac{\sigma_n}{E}$$

1.2.3

l'allungamento subito da un corpo elastico è direttamente proporzionale alla forza ad esso applicata, la costante di proporzionalità viene detta costante elastica e dipende dalla natura del materiale stesso (*Legge di Hooke*). La costante E è detta *modulo di elasticità longitudinale di Young*.

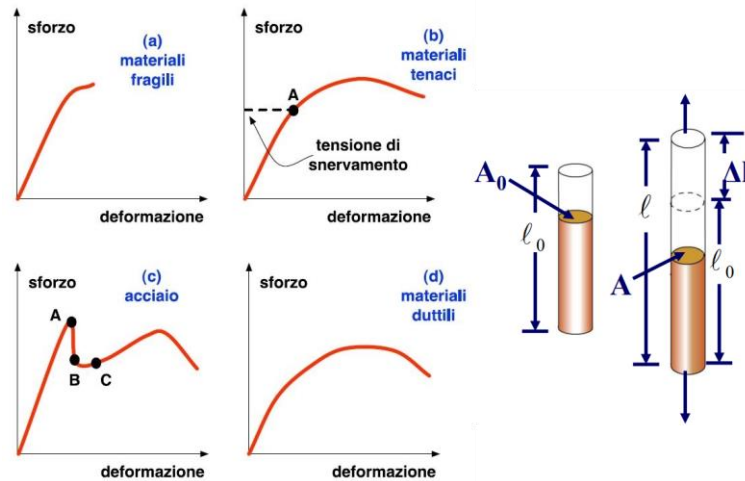


Figura 1.2.1 Diagramma sforzo-deformazione tipico di differenti tipologie di materiale. Provino di misura con quote.

Materiali	E (N/m^2) a $20^\circ C$
Acciaio	$2,1 \times 10^{11}$
Alluminio	7×10^{10}
Argento	$7,5 \times 10^{10}$
Ferro	2×10^{11}
Gomma	$5 \div 80 \times 10^6$
Ottone	$9,1 \times 10^{10}$
Piombo	$1,4 \times 10^{10}$
Platino	$1,5 \times 10^{11}$
Polietilene	$1 \div 14 \times 10^8$
Rame	$1,1 \times 10^{11}$
Tungsteno	$3,5 \times 10^{11}$
Vetro per finestre	7×10^{10}
Calcestruzzo	$2,3 \times 10^{10}$
Granito	$2,5 \times 10^{10}$

Tabella 1.2.1 Modulo di Young per alcuni materiali.

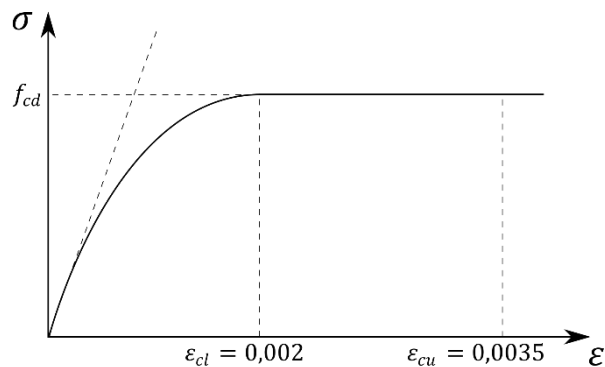


Figura 1.2.2 Diagramma di compressione tipico del calcestruzzo.

Per effetto della trazione, il provino, non solo si allunga, ma subisce anche una variazione di sezione. Se r è una dimensione trasversale, ad esempio il raggio per un provino cilindrico, si trova la *legge di Poisson*:

$$\frac{\Delta r}{r_0} = -\eta \frac{\Delta l}{l} = -\eta \varepsilon = -\eta \frac{\sigma}{E} \quad 1.2.4$$

Dove η , grandezza adimensionale, rappresenta il *coefficiente di Poisson*. I suoi valori sono compresi tra 0, per il sughero ad esempio, e 0.5, per il caucciù. L'Eq. 1.2.4 è valida per valori di σ inferiori ad un certo limite.

Se un corpo subisce una compressione uniforme su tutta la sua superficie, osserviamo una variazione di volume. Un solido è abitualmente soggetto alla pressione atmosferica e pertanto subisce piccole deformazioni rispetto al solido nel vuoto. Tale compressione avviene, ad esempio, se immergiamo un solido in un fluido tale che è soggetto a variazioni di pressione trascurabili. Supponiamo di avere un corpo di volume V_0 alla pressione esterna P_0 e di esercitare una variazione di pressione ΔP , osserveremo in generale una variazione di volume ΔV che è espressa da:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = -\frac{1}{\beta} \Delta P \quad 1.2.5$$

dove β è il modulo di compressibilità. Va precisato che la misura della compressione è realizzata a temperatura costante.

Materiale	β (GPa)
Acciaio	160
Acqua	2,1
Alluminio	70
Ferro	170
Mercurio	28
Ottone	61
Rame	140
Tungsteno	200
Vetro	50÷55

Tabella 1.2.2 Modulo di compressibilità isoterma per alcuni materiali ($1 \text{ GPa} = 10^9 \text{ Pa}$).

1.2.b. *Comprimibilità e pressione nei fluidi*

Per i fluidi non possiamo parlare di elasticità longitudinale, mentre ha significato il modulo di compressibilità che, come nei solidi, risulta molto elevato. Ad esempio, per l'acqua è pari a $2.1 \times 10^9 \text{ Pa}$. Ciò è dovuto al fatto che la densità dei fluidi non è molto diversa da quella dei solidi, sebbene gli atomi non siano vincolati in una rigida struttura cristallina.

I fluidi sono caratterizzata anche da un'altra proprietà dinamica quando sono soggetti alla forza di gravità. In assenza della forza peso, a causa dell'elevata forza di attrazione, il fluido tenderebbe a prendere una forma sferica (es. forma a cui tendono le gocce d'acqua in caduta libera). Mentre in presenza della forza peso il fluido tende a prendere la forma del recipiente che lo contiene, e la pressione misurata nel fluido dipende dalla profondità (come avviene durante una immersione).

I. *Legge di Stevino*

È esperienza comune che quando ci si immerge nell'acqua la pressione aumenta con la profondità, effetto dovuto al fatto che sul fluido viene esercitata la forza peso. Per ricavare la legge secondo cui varia la pressione consideriamo un fluido pesante di densità di massa pari a:

$$\rho = \frac{dm}{d\tau} \quad 1.2.6$$

dove abbiamo considerato un volume infinitesimo nell'ipotesi che il fluido sia continuo. Supponiamo che sulla superficie libera del fluido sia esercitata una pressione pari a P_0 , ad esempio la pressione atmosferica sulla superficie del mare, e che il fluido sia in condizioni di equilibrio, cioè in condizioni statiche in assenza di moti convettivi interni (vortici, correnti, etc..). Se il nostro volume infinitesimo è in equilibrio, deve essere nulla la somma di tutte le forze su esso esercitate. Queste sono di due tipi: *forze di superficie* \vec{F}_s , dovute alla pressione del liquido circostante sulla superficie ideale del volumetto, e *forze di volume* \vec{F}_v dovute alla spinta della forza di gravità. In particolare, essendo il volume infinitesimo, anche le forze esercitate sono infinitesime. Considerando un volumetto di forma cubica con superfici pari a dS , tali che $d\vec{\tau} = dS \times dz$, le forze di superficie saranno esercitate sulle sei facce, per cui scriveremo:

$$d\vec{F}_v + \sum_{j=1}^6 d\vec{F}_{s,j} \quad 1.2.7$$

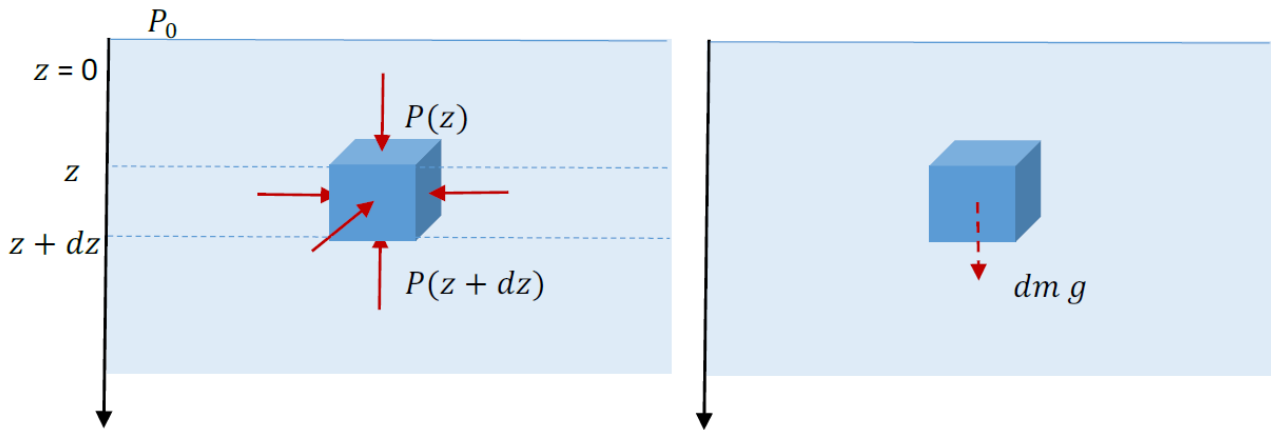


Figura 1.2.3 a) Forze di superficie. b) forze di volume.

Essendo le forze orizzontali in equilibrio, dobbiamo imporre solo l'equilibrio delle forze verticali di intensità infinitesima:

$$\rho g dm + P(z)dS - P(z + dz)dS = 0 \quad 1.2.8$$

Dove $dm = \rho d\tau = \rho dS dz$. Dividiamo i termini dell'Eq. (1.2.8) per $dS dz$, otteniamo:

$$\rho g = \frac{P(z + dz) - P(z)}{dz} = \frac{dP}{dz} \quad 1.2.9$$

Da cui:

$$\rho g dz = dP \quad 1.2.10$$

Per ottenere la legge con cui varia la pressione con la profondità, integriamo l'Eq. (1.2.10) tra la quota $z = z_0$ e la profondità z (asse z orientato verso il basso):

$$\rho g \int_{z_0}^z dz = \int_{P_0}^{P(z)} dP \quad 1.2.11$$

Otteniamo:

$$P(z) - P_0 = \rho g(z - z_0) \quad 1.2.12$$

Che fornisce la *legge di Stevino*:

$$P(z = h) = P_0 + \rho g(z - z_0) = P_0 + \rho gh \quad 1.2.13$$

Dove h è la profondità. Consideriamo ad esempio il caso dell'acqua in cui $\rho = 10^3 \frac{kg}{m^3}$, assumendo sulla superficie una pressione pari a $P_0 \approx 10^5 Pa$ (che corrisponde a $1 Atm$, pressione atmosferica), osserviamo che alla profondità $h = 10 m$ la pressione risulta circa uguale a $2 Atm$. Durante una immersione subacquea la pressione aumenta di $1 Atm$ per ogni dieci metri di profondità.

II. Esperienza di Torricelli

La legge di Stevino permette di comprendere il risultato sperimentale di Evangelista Torricelli, il quale, nella prima metà del 1600, realizzò i primi esperimenti per misurare la pressione atmosferica. Un tubo, lungo circa $1 m$ e sigillato a un'estremità, viene riempito di mercurio e posto con l'apertura verso il basso tenuta chiusa in modo che non entri aria in una bacinella anch'essa piena di mercurio, come mostrato nello schema in Figura 1.2.4. Una volta aperta l'estremità inferiore, si nota che il tubo non si svuota, ma il mercurio scende fino a fermarsi a un'altezza $h = 760 mm$ circa rispetto alla superficie libera del mercurio. Nella parte superiore del tubo si è creato il vuoto e la pressione è praticamente nulla. La colonna di mercurio è tenuta in equilibrio dalla pressione atmosferica che agisce sulla superficie libera del fluido. Infatti, abbiamo l'equilibrio perché la pressione esercitata alla base della colonna di mercurio $P(h)$ è uguale alla pressione esterna P_{atm} . Dalla legge di Stevino si ricava:

$$P(h) = \rho_{Hg}gh \quad 1.2.14$$

Inserendo i valori $\rho = 13.35 \times 10^3 kg/m^3$ e $h = 0.76 m$, si ottiene $1 atm \approx 1.01 \times 10^5 Pa$. Possiamo concludere anche che tutta la colonna di atmosfera fino a circa $100 km$ produce al suolo una pressione pari a $760 mm$ di mercurio.

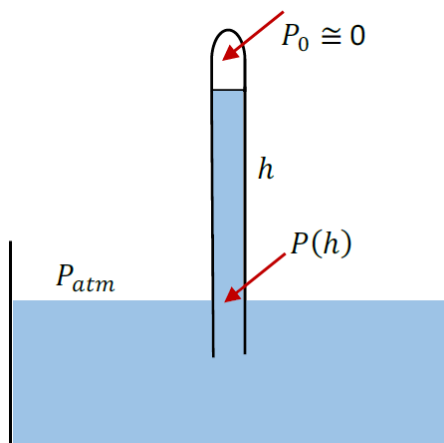


Figura 1.2.4 Schema dell'esperimento di Torricelli.

ESERCIZIO 8.1 (Libro di teoria Mazzoldi)

Una parete larga $l = 5 m$ e alta $h = 3 m$ separa una massa d'acqua dall'ambiente. Calcolare a quale forza è sottoposta la parete.

Soluzione:

L'acqua preme sulla parete con una forza distribuita su tutta la superficie. La forza che agisce sulla striscia di parete di superficie di larghezza l e altezza dz è dato dalla seguente:

$$dF_p = P(z)ldz = (P_0 + \rho gz)ldz = P_0ldz + \rho gzldz$$

Quindi, integrando, si ha:

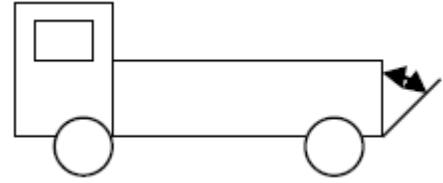
$$F_p = P_0lh + \rho gl \int_0^h z dz = F_0 + \frac{\rho glz^2}{2} \Big|_0^h = F_0 + \frac{\rho glh^2}{2}$$

Essendo la F_0 presente su ambo i lati della parete, la forza complessiva che agisce sulla parete sarà:

$$F = \frac{\rho glh^2}{2} = \frac{1000 \cdot 9.81 \cdot 5 \cdot 9}{2} \frac{kg \ m}{m^3 \ s^2} m^3 = 221 \text{ kN}$$

ESERCIZIO 5.26 (Libro esercizi Michelotti)

Un camion ha un vano di carico delimitato da barriere incernierate sul piano stesso. Tutte le barriere sono fissate tra loro eccetto quella posteriore che può ribaltarsi e che ha altezza $h=1$ m e larghezza $L=3$ m. Se il vano di carico è pieno d'acqua (ammesso che questa non coli dalle fessure), si calcoli la forza che è necessario applicare al bordo superiore della barriera posteriore perché essa non si ribalti e l'acqua non fuoriesca.



Soluzione:

L'acqua presente nel vano di carico del camion esercita una forza distribuita su tutta la superficie della barriera posteriore. Essendo, questa, vincolata in modo da poter solo ruotare rispetto alla sua base inferiore (polo O in figura), il momento della forza distribuita è dato dalla seguente:

$$M_p = \int_{F_p} (h - z) dF_p$$

Dove $h - z$ è il braccio della forza dF_p alla quota z , mentre dF_p è la forza che agisce sulla striscia di barriera di superficie di larghezza L e altezza dz ed è dato dalla seguente:

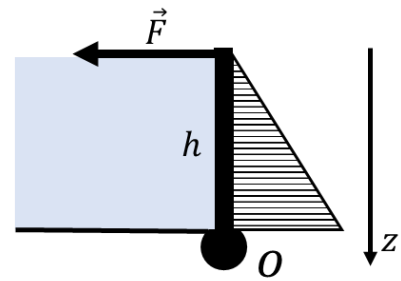
$$dF_p = P(z)Ldz = (P_0 + \rho gz)Ldz = P_0Ldz + \rho gzLdz$$

Essendo la pressione atmosferica presente su ambo i lati della barriera posteriore del camion, trascuro il termine F_0 nel calcolo del momento esercitato dal liquido.

$$M_p = \int_0^h (h - z)\rho gzLdz = \rho gL \int_0^h (hz - z^2)dz = \rho gL \left(\frac{hz^2}{2} - \frac{z^3}{3} \right) \Big|_0^h = \rho gL \left(\frac{h^3}{2} - \frac{h^3}{3} \right) = \frac{\rho gLh^3}{6}$$

Eguagliando i momenti delle forze sui due lati della barriera, si ha:

$$M_p = hF \Rightarrow F = \frac{\rho gLh^2}{6} = \frac{1000 \cdot 9.81 \cdot 3}{6} \frac{kg \ m}{m^3 \ s^2} m^3 = 4.91 \cdot 10^3 \text{ N}$$



III. Principio di Archimede

In un fluido in equilibrio sotto l'azione della gravità isoliamo idealmente un volume finito di fluido V_0 di forma qualsiasi. La risultante delle forze di pressione, esercitate dal resto del fluido sulla parte isolata, è uguale alla forza peso della stessa. Per la condizione di equilibrio del volume V_0 , si ha:

$$\vec{F}_s + \vec{F}_v = \vec{F}_s + m\vec{g} = 0 \Rightarrow \vec{F}_s = -m\vec{g} \quad 1.2.15$$

Essendo m la massa del fluido contenuta in V_0 .

Se ora sostituiamo al volume V_0 di fluido un identico volume di qualsiasi altra sostanza, con massa $m' = \rho'V_0$, la risultante \vec{F}_s delle forze di pressione esercitata dal fluido rimane invariata, mentre varia la forza peso del volume preso in considerazione. Pertanto, non sussiste più una condizione di equilibrio e la forza risultante agente su V_0 vale $\vec{F}_s + \vec{F}'_v$, cioè:

$$\vec{F}_s + \vec{F}'_v = (m' - m)\vec{g} = (\rho' - \rho)V_0\vec{g} \quad 1.2.16$$

Allora, se $\rho' > \rho$, la forza risultante ha la stessa direzione e verso di \vec{g} e quindi il corpo introdotto nel fluido scende, altrimenti, se $\rho' < \rho$, il corpo sale. Tali considerazioni valgono anche se il corpo è parzialmente immerso nel fluido. In generale, si può enunciare il *principio di Archimede*:

Un corpo immerso in un fluido riceve una spinta verso l'alto pari al peso del volume di fluido che viene occupato dal volume di corpo immerso,

$$\vec{F}_A = -\rho V_0 \vec{g} \quad 1.2.17$$

Dove ρ è la densità del fluido e V_0 il volume della parte immersa.

La spinta di Archimede, in quanto risultante delle forze esterne di pressione applicate a V_0 dal fluido circostante, si deve ritenere applicata nel centro di massa del fluido spostato. Il corpo che occupa il volume V_0 ha, in generale, il centro di massa in una posizione diversa. Si può presentare pertanto, oltre alla spinta, anche un momento risultante, dovuta al fatto che la spinta di Archimede e la forza peso non hanno la stessa direzione.

ESERCIZIO 8.3 (Libro di teoria Mazzoldi)

Un cubo di acciaio ($\rho = 7.8 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$, lato $l = 5 \text{ cm}$) galleggia sul mercurio ($\rho' = 13.6 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$). Calcolare quanto è alta la parte emersa del cubo.

Soluzione:

Dall'equilibrio delle forze, si ha:

$$\vec{P} + \vec{F}_A = 0 \Rightarrow \rho l^3 g - \rho' l^2 h_i g = 0 \Rightarrow h_i = \frac{\rho l}{\rho'}$$

Dove h_i è la lunghezza del lato verticale parzialmente immerso. Esso emergerà per una altezza h_e pari a:

$$h_e = l - h_i = l - \frac{\rho l}{\rho'} = l \left(1 - \frac{\rho}{\rho'} \right) = 2.1 \text{ cm}$$

ESERCIZIO 8.2 (Libro di teoria Mazzoldi)

Una sfera, di massa m e raggio $R = 4.1 \text{ cm}$, è appesa ad una molla di costante elastica $k = 125 \text{ N/m}$. Se la sfera viene immersa in un liquido si osserva che la posizione di equilibrio statico cambia di 2.0 cm . Calcolare la densità del liquido.

Soluzione:

Quando la sfera è appesa alla molla senza essere immersa, vale la seguente:

$$\vec{P} + \vec{F}_e = 0 \Rightarrow mg - kx = 0$$

Dove x è l'allungamento della molla prima dell'immersione.

Dopo l'immersione vale la seguente (figura):

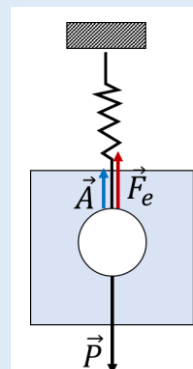
$$\vec{P} + \vec{F}_e + \vec{F}_A = 0 \Rightarrow mg - kx' - \rho V g = 0$$

Sottraendo la prima alla seconda, si ha:

$$mg - kx' - \rho V g - mg + kx = 0 \Rightarrow k(x - x') = \rho V g$$

Ossia:

$$k \Delta x = \rho V g \Rightarrow \rho = \frac{k \Delta x}{V g} = \frac{k \Delta x}{\frac{4}{3} \pi R^3 g} = \frac{125 \cdot 0.020 \cdot 3}{4\pi \cdot 0.041^3 \cdot 9.81} \frac{\text{N m s}^2}{\text{m m}^3 \text{ m}} = 883 \text{ kg} \cdot \frac{\text{m s}^2}{\text{s}^2 \text{ m}^4} = 883 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$



1.2.c. Comprimibilità e pressione nei gas, Teoria Cinetica

La comprimibilità dei gas è, al contrario, molto elevata, a causa del fatto che i gas tendono sempre a espandersi, cioè a occupare il maggior volume possibile. Con grande approssimazione, il volume di un gas sottoposto a compressione risulta inversamente proporzionale alla pressione stessa, secondo una legge scoperta verso il 1650 dal fisico inglese *Boyle*. Parleremo più in dettaglio della

comprimibilità di un gas quando studieremo i gas perfetti in Termodinamica. Ci soffermiamo in questo capitolo a presentare un modello cinematico che descrive la pressione esercitata da un gas perfetto sulle pareti del recipiente che lo contiene. Il modello che prende il nome di *Teoria Cinetica dei Gas* si basa sulle seguenti ipotesi:

- le particelle del gas sono costituite da sferette rigide puntiformi che si muovono liberamente senza l'influenza delle forze molecolari a distanza;
- particelle sono soggette ad urti elastici sia tra di loro, sia con le pareti supposte rigide e lisce.

Consideriamo un recipiente di forma cubica di lato a riempito di un elevato numero N di atomi di un gas monoatomico, i quali si muovono in tutte le direzioni con velocità distribuite secondo una distribuzione statistica (Figura 1.2.5). Supponiamo di poter trascurare sia gli effetti delle forze molecolari, sia gli effetti della forza peso, tale che la distribuzione statistica della velocità non dipende dalla direzione del moto.

Quando un atomo colpisce elasticamente una parete, supposta liscia e rigida, assistiamo ad una riflessione, come abbiamo già visto per l'urto elastico su una parete "massiva". L'elevato numero di urti comporta un valore di forza che agisce sulle pareti pressoché costante nel tempo, e di una pressione media sulla parete data dal rapporto tra la forza e la superficie della parete. Vogliamo provare a ricavare il valore della pressione in funzione dei parametri fisici e cinetici del gas.

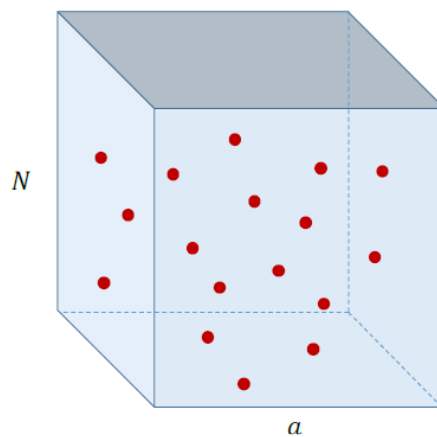


Figura 1.2.5 Modello di N atomi in moto libero all'interno di un recipiente cubico di lato a .

Consideriamo l'urto di un atomo di massa m in moto con velocità \vec{v}_j su una parete massiva rigida e liscia, come mostrato in Figura 1.2.6. Come detto l'atomo rimbalza elasticamente sulla parete e subisce, a causa delle forze interne, una variazione di quantità di moto che, essendo la parete liscia, riguarda solo la componente perpendicolare alla parete che indichiamo come asse x :

$$\Delta p_{jx} = -mv_{jx} - mv_{jx} = -2mv_{jx} \quad 1.2.18$$

Sappiamo anche che essendo nell'urto coinvolte solo forze interne, la quantità di moto totale si conserva. Indicando con Δp_{jx}^s la variazione della quantità di moto della parete, abbiamo:

$$\Delta p_{jx} + \Delta p_{jx}^s = 0 \quad 1.2.19$$

Da cui ricaviamo:

$$\Delta p_{jx}^s = -\Delta p_{jx} = 2mv_{jx} \quad 1.2.20$$

Da questa relazione possiamo ricavare il valore della *forza media* esercitata dall'atomo sulla parete mediante il *teorema dell'impulso*:

$$\langle F \rangle_{jx} = \frac{\Delta p_{jx}^s}{\Delta t} = \frac{2mv_{jx}}{\Delta t} = \frac{I_{jx}}{\Delta t} \quad 1.2.21$$

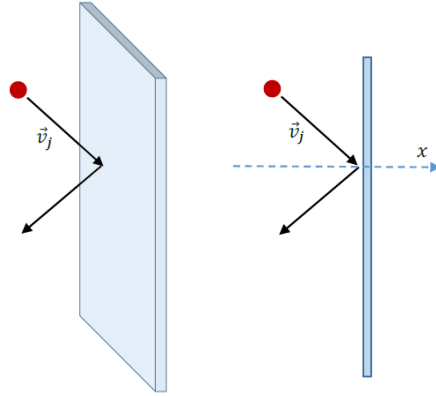


Figura 1.2.6 Urto elastico di un atomo di massa m in moto con velocità \vec{v}_j su una parete massiva rigida e liscia.

Per ricavare il valore medio della forza vanno fatte alcune considerazioni:

- 1) Dal teorema dell'impulso e la quantità di moto, sappiamo che la variazione della quantità di moto è pari all'impulso della forza.
- 2) Il valore dell'impulso è pari all'area descritta dalla forza interna nel tempo (area in rosso in Figura 1.2.7).
- 3) Per il calcolo della forza media occorre considerare la durata temporale tra due urti successivi sulla stessa parete che è pari alla distanza percorsa $2a$ diviso la velocità v_{jx} .

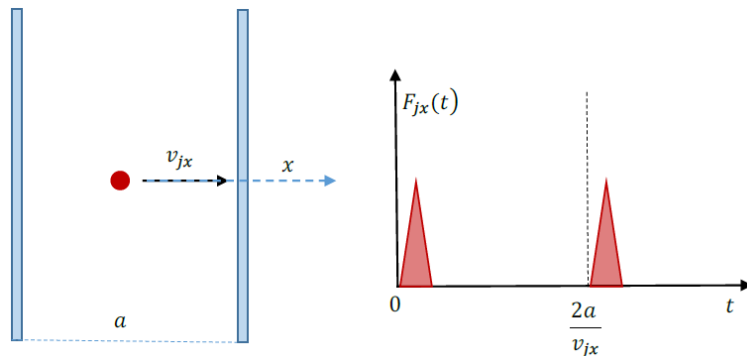


Figura 1.2.7 Modello di N atomi in moto libero all'interno di un recipiente cubico di lato a .

Sotto tali ipotesi, ricaviamo:

$$\langle F \rangle_{jx} = \frac{2mv_{jx}}{\Delta t} = \frac{2mv_{jx}^2}{2a} = \frac{mv_{jx}^2}{a} \quad 1.2.22$$

A questo punto possiamo calcolare la forza media totale sommando su N atomi:

$$\langle F \rangle_x = \sum_{j=1}^N \langle F \rangle_{jx} = \sum_{j=1}^N \frac{mv_{jx}^2}{a} = \frac{m}{a} \sum_{j=1}^N v_{jx}^2 \quad 1.2.23$$

Abbiamo già detto che gli atomi del gas hanno una distribuzione di velocità che possiamo trattare solo statisticamente. Un valore statistico rilevante è la *velocità quadratica media* definita come:

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N v_{jx}^2 \quad 1.2.24$$

Pertanto, l'Eq. (1.2.23), diventa:

$$\langle F \rangle_x = \frac{mN}{aN} \sum_{j=1}^N v_{jx}^2 = \frac{mN}{a} \langle v_x^2 \rangle \quad 1.2.25$$

Per ottenere il valore medio della pressione sulla parete, dobbiamo dividere per l'area della superficie:

$$P = \frac{\langle F \rangle_x}{a^2} = \frac{mN}{a^3} \langle v_x^2 \rangle \quad 1.2.26$$

Ancora, da considerazioni di tipo statistico possiamo affermare che le collisioni con le pareti sono isotrope (non dipendono dalla direzione), e pertanto le velocità quadratiche medie sono le stesse in tutte e tre le direzioni cartesiane, cioè:

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{\langle v^2 \rangle}{3} \quad 1.2.27$$

ciascuna delle quali pari a un terzo della velocità quadratica media. In conclusione, otteniamo:

$$P = \frac{\langle F \rangle_x}{a^2} = \frac{mN}{3a^3} \langle v^2 \rangle \quad 1.2.28$$

Vediamo che la pressione esercitata sulla parete dipende dalla massa e dal numero di atomi, è direttamente proporzionale alla velocità quadratica media e inversamente proporzionale al volume del recipiente $V = a^3$.

L'Eq. (1.2.28) suggerisce di ricavare una relazione tra la pressione e l'energia cinetica media $\langle E_K \rangle$ di un atomo del gas, potendo esprimerla come:

$$P = \frac{2N}{3a^3} \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{2N}{3V} \langle E_K \rangle \Leftrightarrow PV = \frac{2N}{3} \langle E_K \rangle \quad 1.2.29$$

Notiamo che essendo l'energia cinetica media totale del gas pari a:

$$E_K = N \langle E_K \rangle \quad 1.2.30$$

Allora, l'Eq. (1.2.29), diventa:

$$PV = \frac{2}{3} E_K \quad 1.2.31$$

Se l'energia cinetica media del gas è costante, il volume del gas risulta inversamente proporzionale alla pressione (Legge di Boyle).

2. Calorimetria, proprietà termiche di gas e solidi

2.1. Principio zero della termodinamica

I fenomeni termici, come quelli meccanici ed elettrici, accompagnano la nostra vita quotidiana: la sensazione di caldo o freddo, l'ebollizione dell'acqua, raffreddare una bibita con il ghiaccio, mettere in moto un'auto con i motori a scoppio. La branca della fisica che studia questi fenomeni è detta Termodinamica, essa associa fenomeni termici e meccanici, analizza gli stati termici dei corpi, e descrive le macchine termiche. La Termodinamica caratterizza lo stato termico di un corpo mediante una nuova grandezza fisica, la temperatura T , permette di stimare quanta energia interna U è contenuta in una sostanza a causa del moto delle molecole, consente di calcolare quanta di questa energia termica può essere trasformata in lavoro meccanico. Essa introduce anche il concetto di calore Q , l'energia termica che può essere scambiata da due corpi o sostanze.

Per lo studio della termodinamica partiamo dal concetto di *Sistema Termodinamico*, il quale è un sistema fisico composto da sostanze e corpi di cui vogliamo studiare il comportamento macroscopico mediante alcuni parametri fisici quali la pressione, il volume, la temperatura etc. Tratteremo soprattutto sistemi in equilibrio termodinamico, concetto che spiegheremo con maggiore precisione in seguito. Per il momento affermiamo che nello stato di equilibrio i parametri termodinamici restano costanti nel tempo. Ovviamente un sistema può passare da uno stato di equilibrio ad un altro, in tal caso parleremo di trasformazione termodinamica. In particolare, il *Principio zero* della termodinamica afferma che:

se due sistemi sono in equilibrio termico con un terzo sistema, allora sono anche in equilibrio tra loro.

Ad esempio, ogni volta che misuriamo la temperatura di un oggetto usando un termometro, non facciamo altro che mettere a contatto il termometro con l'oggetto ed aspettare un po'di tempo fino a che il valore segnato dal termometro rimane stabile, ovvero termometro e oggetto raggiungono l'equilibrio termico. Se ripetendo la stessa misura su di un secondo oggetto e il termometro segna lo stesso valore, allora, diciamo che i due oggetti hanno la stessa temperatura. Ma come realizziamo una misura della temperatura del corpo?

2.1.a. Temperatura empirica, termometro Celsius

Per assegnare un valore quantitativo allo stato termico di un corpo abbiamo bisogno di uno strumento di misura che chiamiamo termometro, la grandezza fisica misurata è detta temperatura che

indicheremo con la lettera T . Il primo termometro fu realizzato da *Galileo Galilei* nel 1607 (sfruttava il principio di Archimede), in seguito ne venne costruito uno ad alcool da *Daniel Gabriel Fahrenheit* nel 1709, a cui seguì quello a mercurio nel 1725.

Il termometro più comune sfrutta la proprietà del mercurio (metallo liquido a temperatura ambiente) di dilatarsi quando viene riscaldato. Per realizzare tale dispositivo il mercurio è messo in un bulbo al quale è collegato un tubicino di sezione molto piccola (capillare) il tutto nel vuoto. Quando il mercurio viene riscaldato il suo volume aumenta e il livello del mercurio nel capillare sale (il capillare amplifica le variazioni di volume). In tal modo siamo già in grado di distinguere lo stato termico di un corpo (caldo, freddo) mettendolo a contatto con il bulbo di mercurio. Se vogliamo però definire una scala termometrica abbiamo bisogno di un livello di riferimento e una unità di misura. A tal fine sfruttiamo il fenomeno della transizione di fase solido-liquido e liquido-vapore dell'acqua. Infatti, se immergiamo il bulbo in una soluzione di acqua e ghiaccio (coesistenza di fase solida e fase liquida) mediante riscaldamento provochiamo la fusione del ghiaccio, e osserviamo che mentre il ghiaccio si scioglie il livello del mercurio nel capillare resta costante (se la pressione esterna è costante). Alla pressione esterna di 1 Atm stabiliamo convenzionalmente che il livello del mercurio corrisponde alla temperatura di $0 \text{ }^\circ\text{C}$ (gradi centigradi). Ripetiamo lo stesso esperimento durante la fase di ebollizione dell'acqua, il livello del mercurio non varia durante questa transizione di fase e lo associamo convenzionalmente alla temperatura di $100 \text{ }^\circ\text{C}$. La scala termometrica che abbiamo realizzato si chiama scala Celsius e l'unità di misura è il grado Celsius.

2.1.b. *La caloria e i calorimetri*

Avendo a disposizione lo strumento per misurare la temperatura, possiamo definire l'unità di misura dell'energia termica scambiata durante il riscaldamento o raffreddamento di una sostanza. Tale energia è detta *Calore* e la sua unità di misura è detta *caloria* (*cal*) che viene definita nel modo seguente:

una caloria (1 cal) è la quantità di calore necessaria per riscaldare un grammo di acqua da $14.5 \text{ }^\circ\text{C}$ a $15.5 \text{ }^\circ\text{C}$.

Per la misura del Calore sono stati ideati strumenti detti calorimetri. Un semplice calorimetro può essere realizzato avendo a disposizione una soluzione di ghiaccio e acqua alla temperatura di $0 \text{ }^\circ\text{C}$; infatti, possiamo ricavare il calore scambiato misurando la quantità di ghiaccio-acqua che ha subito la transizione di fase sapendo che per sciogliere un grammo di ghiaccio occorrono 79.7 cal .

I. *Esperienza di Joule, equivalente meccanico della caloria*

Per le grandezze energetiche trattate finora abbiamo utilizzato unità di misura non omogenee, il Joule per l'energia meccanica e la caloria per l'energia termica. Per motivi storici, pur essendo il calore una forma di energia, l'unità di misura della caloria è tuttora in uso. Nel 1849 il fisico britannico James Prescott Joule (pronuncia *jule*) realizzò un esperimento con il quale misurò l'equivalente meccanico della caloria, che oggi con misure più precise è dato da:

$$1 \text{ cal} = 4.186 \text{ J}$$

2.1.1

A seguito di tale misura tutte le grandezze termiche espresse in calorie possono essere convertite in joule.

Il mulinello di Joule è lo strumento con cui il fisico inglese James Prescott Joule, nel 1847, determinò l'equivalente meccanico del calore. Le varie esperienze ideate da Joule si basano su un sistema termodinamico costituito da una certa quantità d'acqua la cui temperatura veniva aumentata; si tratta, sostanzialmente, di un particolare tipo di calorimetro contenente acqua. Le strategie potevano essere differenti:

- Viene messo in rotazione un mulinello nell'acqua spendendo il lavoro L_1 fornito dalla variazione di energia potenziale di due masse che scendono sotto l'azione della forza di gravità. Nell'acqua sono immerse delle palette in grado di ruotare e degli elementi fissi che evitano la rotazione dell'acqua. Le palette sono soggette ad una coppia di forze dovuta alla caduta di due grossi pesi, liberi di muoversi sotto l'effetto dell'accelerazione di gravità. Si instaura così un regime viscoso tra le palette del mulinello e la struttura del mulinello stesso, con conseguente creazione di ingenti forze viscosi. Come conseguenza di questo processo, il sistema costituito dai pesi più il mulinello stesso raggiunge rapidamente una velocità di regime, così che si ha un aumento della temperatura dell'acqua e la caduta rallentata dei pesi.
- Viene immerso nell'acqua una resistenza R percorsa da una corrente I . La resistenza dissipa una potenza, P , pari a I^2R (effetto Joule). Quindi, l'energia totale che riscalda l'acqua è pari a $P\Delta t$, ovvero pari al lavoro L_2 speso per far circolare la corrente.
- Viene compressa una certa quantità di gas, contenuta in un recipiente con pareti diatermiche, immerso nell'acqua. Il processo di compressione richiede un lavoro L_3 .
- Vengono strofinati tra loro due blocchi di metallo immersi in acqua. Il lavoro speso contro le forze di attrito è L_4 .

Joule osservò che il lavoro speso, a parità di massa d'acqua, è sempre proporzionale alla variazione di temperatura dell'acqua con la stessa costante di proporzionalità. Ovvero, si conclude, a fronte dell'innalzamento di temperatura, che tutto è avvenuto come se si fosse somministrato calore (cosa peraltro impossibile perché il calorimetro è isolato termicamente, pareti adiabatiche) ed è quindi possibile determinare il rapporto tra l'energia meccanica/elettrica immessa e la variazione di energia interna misurata in calorie intesa come calore fittizio introdotto, e dato dal prodotto della massa d'acqua per l'innalzamento di temperatura.

Per mezzo di tale esperimento, Joule determinò un valore dell'equivalente meccanico del calore pari a $4.155 \frac{J}{cal}$; valore di straordinaria precisione per i tempi, ma leggermente diverso da quello che oggi noi utilizziamo ($4.186 \frac{J}{cal}$).

II. Calori latenti di fusione e di evaporazione

Abbiamo detto che mantenendo la pressione costante, le transizioni di fase avvengono a temperatura costante. Esse sono caratterizzate dallo scambio di una quantità fissa di calore per ogni grammo di sostanza che chiameremo *calore latente di fusione* λ_f e *calore latente di evaporazione* λ_e . Ad esempio, alla pressione atmosferica misuriamo i seguenti valori:

fusione ghiaccio	$\lambda_f = 79,7$ cal/g	T= 0° gradi
ebollizione acqua	$\lambda_e = 542,3$ cal/g	T=100° gradi
fusione mercurio	$\lambda_f = 2,62$ cal/g	T= -39° gradi
ebollizione mercurio	$\lambda_e = 70,17$ cal/g	T= 357° gradi

Tabella 2.1.1 Calori latenti di fusione e di evaporazione di acqua e mercurio.

È interessante notare che il mercurio si trova allo stato liquido nell'intervallo di temperature (−39 °C, 357 °C), pertanto, il suo utilizzo nella misura della temperatura è limitato all'interno di tale intervallo. Per valori inferiori o superiori si fa uso di un termometro che sfrutta le proprietà di un gas perfetto che illustreremo nel prossimo paragrafo.

2.2. Gas perfetti: temperatura assoluta ed energia

2.2.a. Leggi sperimentali dei gas perfetti, scala assoluta di temperatura in Kelvin

Il termometro a gas sfrutta le proprietà di un gas rarefatto di espandersi proporzionalmente all'incremento di temperatura, a pressione costante. La legge fu trovata sperimentalmente da *Charles Gay-Lussac* (fine XVIII); riportando su un diagramma (Figura 2.2.1) il volume del gas al variare della temperatura:

si osserva che il volume è direttamente proporzionale alla temperatura e al numero di moli del gas (legge di Gay-Lussac).

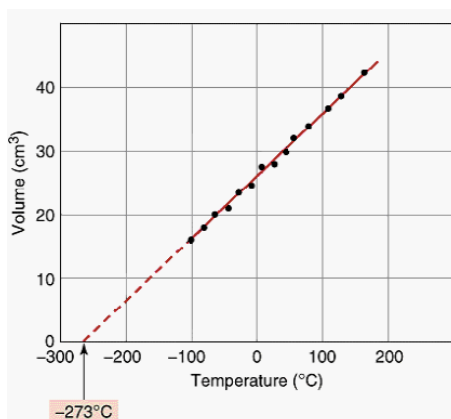


Figura 2.2.1 Diagramma volume del gas in funzione della sua temperatura.

Sperimentalmente si osserva anche che se raddoppiamo la pressione esterna, il volume misurato si dimezza, ciò significa che mantenendo la temperatura costante il volume è inversamente proporzionale alla pressione.

La linearità della curva che otteniamo dalla misura ci porta a un importante risultato. Osserviamo, infatti, che la retta intercetta l'asse delle ascisse (volume nullo) alla temperatura di −273.15 °C. Essendo ovvio che non possiamo realizzare volumi negativi, tale valore di temperatura rappresenta idealmente la minima temperatura che una sostanza può raggiungere.

Nel 1848 il fisico-ingegnere *William Thomson* (nominato *barone di Kelvin*) propose una scala di temperatura assoluta in cui l'origine della scala della temperatura viene spostata a −273.15 °C, che diventa lo zero assoluto della temperatura (in Figura 2.2.2 alcune temperature caratteristiche dell'Universo). Utilizzando tale scala, in cui 1 °C corrisponde a 1 K, la relazione lineare dei gas perfetti

si semplifica, essa è rappresentata da una retta che parte dall'origine e descrive la seguente legge dei gas perfetti:

$$PV = nRT \quad 2.2.1$$

valida in condizioni di equilibrio termodinamico. La costante R è detta costante universale dei gas il cui valore è ricavato sperimentalmente dai parametri del gas all'equilibrio:

$$R = \frac{PV}{nT} \quad 2.2.2$$

da cui si ottiene $R = 8.314 \frac{J}{mol \cdot K}$.

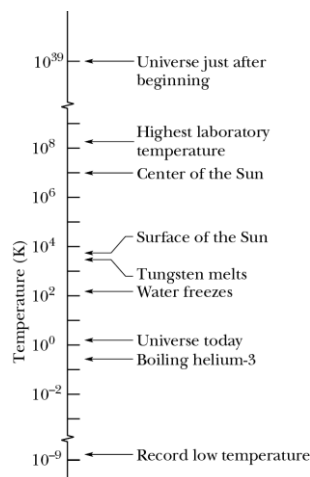


Figura 2.2.2 Ordine di grandezza di alcune temperature caratteristiche dell'Universo.

2.2.b. Gas perfetti: temperatura ed energia interna, modello cinetico

Per i gas perfetti abbiamo trovato due risultati: uno teorico ricavato dalla teoria cinetica dei gas (Eq.(1.2.31)) e l'altro sperimentalmente la legge empirica dei gas perfetti (Eq. (2.2.1)). Assumendo che il modello teorico descriva correttamente il comportamento empirico del gas, per confronto i secondi membri devono essere uguali, cioè:

$$\frac{2}{3} E_K = nRT \quad 2.2.3$$

Ricordando che:

$$E_K = N \langle E_K \rangle = nN_A \langle E_K \rangle \quad 2.2.4$$

Dove $\langle E_K \rangle$ è l'energia cinetica media del singolo atomo, otteniamo:

$$\frac{2}{3} nN_A \langle E_K \rangle = nRT \Leftrightarrow \langle E_K \rangle = \frac{3RT}{2N_A} \quad 2.2.5$$

Definiamo la *costante di Boltzmann* come:

$$k_B = \frac{R}{N_A} \quad 2.2.6$$

Essa è pari a $1.38 \times 10^{-23} \frac{J}{K}$ (Joule/Kelvin). In tal modo ricaviamo l'energia cinetica media di un atomo espressa da:

$$\langle E_K \rangle = \frac{3k_B T}{2} \quad 2.2.7$$

La temperatura fornisce quindi, a meno di una costante dimensionale, l'energia cinetica media di un atomo del gas. Si intuisce che il riscaldamento di un gas causa un aumento delle velocità dei singoli atomi e quindi della loro energia media. Possiamo anche affermare che per un gas ideale monoatomico

questa è l'unica forma di energia posseduta dalla sostanza, ed è di origine termica, cioè associata al moto disordinato degli atomi. In termodinamica l'energia interna viene indicata con la lettera U , che nel nostro caso dipende solo dalla temperatura. Dall'Eq. (2.2.3), si ha:

$$U(T) = E_K = \frac{3}{2}nRT \quad 2.2.8$$

Tale risultato, come vedremo più in dettaglio quando parleremo dei calori molari dei gas, corrisponde al valore misurato a temperatura ambiente, ma non è in accordo con i risultati sperimentali a basse temperature.

2.2.c. Principio di equipartizione dell'energia

Un'altra importante conseguenza dello studio dell'energia di un gas perfetto è il cosiddetto *principio di equipartizione dell'energia*. Esso riguarda l'energia del singolo atomo e prende spunto dal fatto che la velocità quadratica media degli atomi soddisfa l'Eq. (1.2.27) e, insieme all'Eq.(2.2.7), abbiamo:

$$\begin{aligned} \langle E_K \rangle &= \frac{1}{2}m(\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle) \\ \langle E_K \rangle &= \frac{3k_B T}{2} \end{aligned} \quad 2.2.9$$

da cui ricaviamo:

$$\frac{\langle E_K \rangle}{3} = \frac{1}{2}m\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{2}m\langle v_y^2 \rangle = \frac{1}{2}m\langle v_z^2 \rangle = \frac{k_B T}{2} \quad 2.2.10$$

L'energia cinetica si distribuisce mediamente in parti uguali in tutte e tre le direzioni del moto, ciascuna con un valore pari a $\frac{k_B T}{2}$.

2.2.d. Principio di equipartizione dell'energia applicato ad un gas biatomico

Per un gas monoatomico quindi abbiamo trovato:

$$U(T) = \frac{3}{2}nRT \quad 2.2.11$$

Per un gas biatomico, come ad esempio la molecola di idrogeno H_2 , applicando il principio di equipartizione vediamo che l'energia può essere distribuita tra i vari moti di traslazione (\vec{v}_C), rotazione e vibrazione della molecola (Figura 2.2.3).

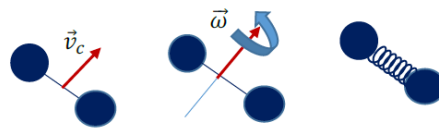


Figura 2.2.3 Gradi di libertà di una molecola biatomica.

In cui, in generale abbiamo 3 gradi di libertà per il moto di traslazione sui 3 assi cartesiani, 3 per il moto di rotazione intorno ai tre assi centrali, 2 per il moto di vibrazione (energia cinetica e potenziale in un oscillatore armonico), in tutto 8 modi diversi in cui si può distribuire l'energia. Facciamo notare, però, che la rotazione intorno all'asse centrale che passa per i due atomi è trascurabile, date le dimensioni estremamente piccole degli atomi e il corrispondente valore del momento di inerzia. Pertanto, il numero di modi in cui si può ripartire l'energia è pari a 7. Appliciamo ora il principio di equipartizione dell'energia, otteniamo per l'energia interna di un gas perfetto biatomico:

$$U(T) = N\langle E_K \rangle = nN_A \frac{7k_B T}{2} = \frac{7}{2}nRT \quad 2.2.12$$

Questo risultato coincide con i valori misurati solo ad elevate temperature, mentre si trovano delle discordanze a temperatura ambiente e a basse temperature. Queste proprietà e anomalie sono dovute ad effetti quantistici. Infatti, mentre secondo il principio di equipartizione “classico” l’energia si ripartisce in sette parti uguali in relazione a tutti i possibili moti della molecola, la meccanica quantistica ci dice che a bassi valori di energia media, non tutti i moti della molecola sono eccitati. Nella maggior parte dei gas biatomici, ad esempio, la temperatura ambiente non è eccitato il moto di vibrazione (diremo che è congelato), le forme di energia possibili sono 5 ed avremo:

$$U(T) = \frac{5}{2}nRT \quad 2.2.13$$

A temperature ancora più basse, è “congelato” anche il moto di rotazione, pertanto i gradi di libertà diventano 3:

$$U(T) = \frac{3}{2}nRT \quad 2.2.14$$

2.3. Proprietà termiche dei solidi

2.3.a. Dilatazione termica dei solidi

Anche il volume dei solidi dipende dai parametri di pressione e temperatura, ma per essi non esiste una legge come per i gas. Per i solidi si considera la sua comprimibilità già discussa nell’Eq. (1.2.5):

$$\frac{\Delta V}{V_0} = -\frac{1}{\beta}\Delta P \quad 2.3.1$$

valida a temperatura costante, e la dilatazione termica a pressione costante:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = k_d\Delta T \quad 2.3.2$$

dove k_d , misurato in K^{-1} , è il *coefficiente di dilatazione termica di volume* che viene misurato ad una data temperatura (nota che ΔT ha lo stesso valore se misurato in °C oppure in K). Per i solidi questo coefficiente è tipicamente molto piccolo, ad esempio:

acciaio	$k_d = 3,6 \times 10^{-5} K^{-1}$
alluminio	$k_d = 7,2 \times 10^{-5} K^{-1}$
vetro	$k_d = 2,4 \times 10^{-5} K^{-1}$
mercurio	$k_d = 1,8 \times 10^{-4} K^{-1}$

Tabella 2.3.1 Coefficiente di dilatazione termica di volume di alcuni materiali.

Notiamo che il mercurio ha un coefficiente di dilatazione volumica circa un ordine di grandezza superiore agli altri metalli, ed essendo in fase liquida ci permette di realizzare il termometro. L’aumento di volume è dovuto all’oscillazione degli atomi attorno al punto di equilibrio che, a causa dell’asimmetria della buca di potenziale, è maggiore nel senso dell’incremento della distanza interatomica. A livello macroscopico, quindi, il materiale si dilata a seguito dell’aumento di temperatura. Nel caso l’andamento di tale dilatazione nell’intorno della temperatura di riferimento iniziale T_0 sia lineare (come è per la maggior parte dei materiali per piccole variazioni), il coefficiente di dilatazione termica descrive il comportamento per piccoli scostamenti della temperatura.

Mettendo insieme i due effetti, per piccole variazioni di pressione e temperatura abbiamo:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = -\frac{1}{\beta}\Delta P + k_d\Delta T \quad 2.3.3$$

2.3.b. Energia interna di un solido ideale: equipartizione dell'energia

La teoria cinetica dei gas, confrontata con la legge sperimentale dei gas perfetti, ci ha consentito di dare una interpretazione della temperatura come parametro correlato all'energia cinetica media degli atomi del gas. Essa, inoltre, ci ha portati a enunciare il principio di equipartizione dell'energia osservando che questa si ripartisce in misura uguale tra i tre gradi di libertà del moto dell'atomo di gas. Ci chiediamo ora se tale modello può essere applicato anche ai solidi ideali (cristallini) e, in particolare, se possiamo applicare tale teoria per ottenere l'espressione dell'energia interna di un solido in funzione della sua temperatura.

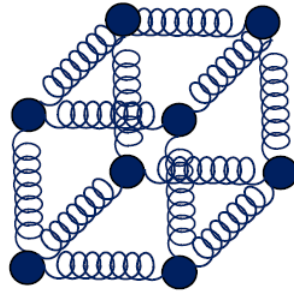


Figura 2.3.1 Struttura cristallina cubica in cui i legami tra gli atomi sono modellizzati con una molla.

Dall'analisi del modello atomico di una struttura cristallina si osserva che gli atomi oscillano intorno a una posizione di equilibrio con modalità simili a un oscillatore armonico. Se si sottrae agli atomi l'energia cinetica del moto di vibrazione, l'atomo tende ad occupare la posizione di equilibrio (oscillatore fermo). Tale condizione fisica è però irraggiungibile, per motivazioni dovute alla meccanica quantistica secondo la quale esiste sempre un livello minimo di energia che non può essere sottratta (stato fondamentale in una buca di potenziale, come per l'elettrone intorno al nucleo di idrogeno). Se consideriamo ad esempio una struttura cristallina cubica (Figura 2.3.1 Struttura cristallina cubica in cui i legami tra gli atomi sono modellizzati con una molla.), a causa della presenza degli atomi circostanti un atomo può oscillare di moto armonico lungo i tre assi cartesiani, e in ciascun modo di oscillazione possiede una energia cinetica media $\langle E_{K,osc} \rangle$ e una energia potenziale media di legame tipo "elastico" $\langle U_{osc} \rangle$.

Sappiano inoltre che nel moto di un oscillatore armonico i valori medi di energia potenziale e cinetica in un periodo sono uguali $\langle E_{K,osc} \rangle = \langle U_{osc} \rangle$. Un atomo della struttura possiede quindi una energia pari alla somma delle energie potenziali e cinetiche su tutti e tre gli assi, tutte uguali tra di loro.

Applicando il principio di equipartizione dell'energia abbiamo per un atomo una energia totale E pari a:

$$E(T) = 3(\langle E_{K,osc} \rangle + \langle U_{osc} \rangle) = 6 \left(\frac{1}{2} k_B T \right) \quad 2.3.4$$

L'energia interna del solido si ottiene sommando su tutti gli atomi:

$$U(T) = NE(T) = 6N \left(\frac{1}{2} k_B T \right) = 3nRT \quad 2.3.5$$

ricaviamo quindi che a parità di moli e di temperatura, l'energia termica interna di un solido ha un valore pari al doppio dell'energia interna di un gas.

Se vogliamo esprimere l'energia interna di un solido ideale in funzione della sua massa (in grammi) ricordiamo che $m = nM_A$, dove M_A è la massa atomica (es: $M_A = 1$ per l'idrogeno monoatomico, $M_A = 12$ per il carbonio, $M_A = 16$ per l'ossigeno etc.):

$$U(T) = 3 \frac{m}{M_A} RT \qquad 2.3.6$$

3. Trasformazioni termodinamiche e 1° Principio della termodinamica

3.1. Trasformazioni termodinamiche tra stati di equilibrio

Un *sistema termodinamico* è l'insieme di oggetti e sostanze racchiuse all'interno di uno spazio delimitato da una frontiera ideale (Figura 3.1.1). Tutto ciò che è all'esterno di tale frontiera è detto ambiente, l'unione del sistema con l'ambiente forma l'universo.

Un sistema è aperto se può scambiare materia ed energia con l'ambiente, è chiuso se può scambiare solo energia, è isolato se non scambia né materia né energia. Un sistema termodinamico si dice in equilibrio se è caratterizzato da una serie di parametri termodinamici: volume V , pressione P , temperatura T , numero di moli n , grammi m , densità di materia etc. detti parametri di stato che non variano nel tempo. In particolare, all'equilibrio parametri come pressione e temperatura hanno lo stesso valore in ogni punto del sistema. Ciò avviene quando abbiamo:

- Equilibrio termico del sistema con l'ambiente;
- Equilibrio meccanico con l'ambiente;
- Equilibrio chimico, la sostanza non cambia la sua natura.

Nei prossimi capitoli ci limitiamo allo studio dei sistemi termodinamici chiusi e isolati in condizioni di equilibrio.



Figura 3.1.1 Rappresentazione schematica di sistemi termodinamici.

In un sistema termodinamico chiuso, in equilibrio con l'ambiente, i parametri di stato sono costanti nel tempo. Se chiamiamo A lo stato (di n moli o m grammi) di una sostanza che si trova in equilibrio con parametri (P_A, V_A, T_A) noti, a seguito di uno scambio di energia, termica (calore) o meccanica (lavoro) il sistema si porta in uno stato termodinamico $B(P_B, V_B, T_B)$. La transizione tra i due stati è detta *trasformazione termodinamica*.

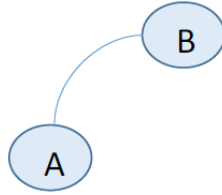


Figura 3.1.2 Rappresentazione schematica di una trasformazione termodinamica.

Le trasformazioni reali avvengono scambiando quantità finite di energia termica Q (calore) e energia meccanica L (lavoro) che perturbano lo stato di equilibrio iniziale, e il sistema si porta in un diverso stato di equilibrio finale. Se non c'è scambio di calore ($Q = 0$) la trasformazione è detta *adiabatica*. Le *trasformazioni sono dette cicliche* se, a seguito di una serie di scambi di energia, il sistema torna nel suo stato iniziale A . Ci sono casi in cui il sistema si trova in uno stato di equilibrio che viene a mancare per rimozione di un vincolo, in tal caso il sistema esegue una *trasformazione che è detta spontanea* (ad esempio una pentola a pressione che a seguito del riscaldamento ha raggiunto una pressione e temperatura interna di equilibrio, quando si apre la valvola il vapore diffonde spontaneamente).

3.1.a. Trasformazioni reversibili e irreversibili

Lo studio della termodinamica presenta non poche difficoltà quando ci occupiamo di trasformazioni di sistemi reali e complessi. Ci avviciniamo alla termodinamica mediante modelli più semplici considerando inizialmente delle *trasformazioni ideali* che chiamiamo *quasi-statiche*. Esse sono trasformazioni in cui il sistema si porta da A a B attraverso un numero infinito di stati di equilibrio. Ciò si ottiene idealmente se il sistema scambia con l'ambiente quantità di energie infinitesime δQ e δL che determinano una variazione infinitesima dei parametri di stato. Nel caso in cui siano assenti fenomeni di attrito che dissipano parte dell'energia scambiata, invertendo il segno all'energia scambiata ($-\delta Q$ e $-\delta L$) il sistema può percorrere a ritroso gli stessi stati di equilibrio. In queste condizioni parliamo di *trasformazioni reversibili*, di calore reversibile δQ_R e lavoro reversibile δL_R .



Figura 3.1.3 *Trasformazioni ideali* in cui il sistema si porta da A a B attraverso un numero infinito di stati di equilibrio.

Le trasformazioni reali non garantiscono la reversibilità, infatti invertendo la direzione delle energie scambiate non è detto che il sistema torni da B ad A . Per tale motivo le classifichiamo come trasformazioni reali irreversibili. Ciò è principalmente dovuto ai fenomeni di attrito, i quali convertono in calore una parte di energia meccanica, la quale non può essere più recuperata come tale. Poiché nella realtà non è possibile eliminare le forze dissipative, *ogni processo reale è irreversibile* da un punto di vista termodinamico.

3.1.b. Calori specifici e calori molari

Come abbiamo visto il calore è una quantità di energia termica scambiata tra due corpi o tra due sostanze ed è tale trasferimento che determina un nuovo stato di equilibrio termodinamico. Ad esempio, due solidi alle temperature $T_1 > T_2$ messi a contatto raggiungono uno stato di equilibrio termico finale tale che $T_1 > T_E > T_2$. Ciò avviene attraverso un trasferimento di energia termica dal corpo caldo al corpo freddo, la trasformazione è ovviamente irreversibile, perché non è quasi-statica,

inoltre *non assisteremo mai a un passaggio spontaneo di calore dal corpo freddo al corpo caldo* che riporta i due corpi allo stato iniziale. Il calore Q è preso convenzionalmente con il segno positivo se viene assorbito dal sistema, con il segno negativo se è ceduto all'ambiente (Figura 3.1.4).

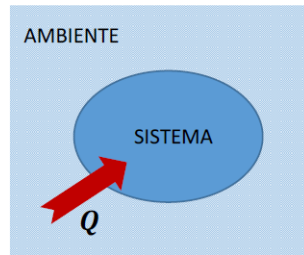


Figura 3.1.4 Sistema che scambia energia termica con l'ambiente (calore Q).

Per misurare la quantità di calore scambiato possiamo utilizzare un dispositivo detto calorimetro. Nei processi di riscaldamento o raffreddamento di una sostanza introduciamo alcune grandezze che rispondono alle seguenti domande: quante calorie servono per innalzare la temperatura di un grammo della sostanza di un grado (indifferente Celsius o Kelvin)? La risposta è fornita dal *calore specifico* della sostanza che è definito come:

$$c = \frac{1}{m} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right) \quad 3.1.1$$

Misurato in $\frac{cal}{g \cdot K}$, $\frac{calorie}{grammo \cdot Kelvin}$. L'espressione " δQ " (invece di " dQ ") è usata esclusivamente per ricordare che il calore scambiato dipende dalle modalità con cui avviene il riscaldamento/raffreddamento, cioè dal tipo di trasformazione termodinamica (ciò sarà più chiaro in seguito). In generale il calore specifico è funzione della temperatura, e il calcolo del calore è effettuato attraverso la formula:

$$Q = m \int_{T_A}^{T_B} c(T) dT \quad 3.1.2$$

Definiamo inoltre la *capacità termica* ($\frac{cal}{K}$) come la grandezza:

$$C = cm = \frac{\delta Q}{dT} \quad 3.1.3$$

Se invece ci chiediamo quante calorie servono per innalzare la temperatura di una mole di una sostanza di un grado (indifferente celsius o kelvin), allora la risposta è fornita dal *calore molare* della sostanza che è definito come:

$$\tilde{c} = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right) \quad 3.1.4$$

misurato in $\frac{cal}{mol \cdot K}$ ($\frac{calorie}{mole \cdot Kelvin}$), il calore scambiato è calcolato mediante la formula:

$$Q = n \int_{T_A}^{T_B} \tilde{c}(T) dT \quad 3.1.5$$

In questo caso la *capacità termica* ($\frac{cal}{K}$) è calcolata da:

$$C = \tilde{c}n = \frac{\delta Q}{dT} \quad 3.1.6$$

Con riferimento alle relazioni (3.1.3) e (3.1.6), notiamo che se consideriamo un corpo o una sostanza con una elevata capacità termica, idealmente $C \rightarrow \infty$, possiamo avere uno scambio di calore δQ senza variazione di temperatura $dT \rightarrow 0$:

$$dT = \frac{\delta Q}{C} \quad 3.1.7$$

Chiamiamo queste sostanze *sorgenti termiche ideali*. Ad esempio, se cerchiamo di riscaldare il mare con un asciugacapelli, cediamo calore al mare, ma la sua temperatura non cambia in modo apprezzabile. Per scambi termici di questo tipo il mare è assimilabile a una sorgente ideale. Se però consideriamo lo scambio di calore con la radiazione solare, osserviamo significative variazioni di temperatura, in tal caso non possiamo assimilare il mare a una sorgente termica ideale.

Per mettere in relazione il calore specifico con il calore molare ci serviamo della relazione esistente tra massa (in grammi) e mole di una sostanza, mediante la massa atomica M_A , esprimiamo il numero di grammi corrispondente a n moli della sostanza (esempio idrogeno, ossigeno, azoto):

$$m(\text{grammi}) = nM_A \quad 3.1.8$$

Analogamente utilizziamo la massa molecolare M_M pari al numero di grammi di una mole di una sostanza composta da molecole (esempio acqua, cloruro di sodio etc.):

$$m(\text{grammi}) = nM_M \quad 3.1.9$$

Nota che la massa molecolare è pari alla somma delle masse atomiche degli atomi che formano la molecola. Questo permette di ricavare la relazione tra calore molare e calore specifico, infatti dalle Eq. (3.1.3) e (3.1.6) ricaviamo:

$$C = n\tilde{c} = mc \quad 3.1.10$$

Da cui:

$$\tilde{c} = c \frac{m}{n} = cM_{A,M} \quad 3.1.11$$

Nella tabella che segue riportiamo la massa atomica (approssimata) per i primi 30 elementi della tavola degli elementi. Ricordiamo che la differenza tra massa atomica e numero di protoni è pari al numero di neutroni nel nucleo.

Elemento	Simbolo	N° protoni nucleo	Massa Atomica
Idrogeno	H	1	1
Elio	He	2	4
Litio	Li	3	7
Berillio	Be	4	9
Boro	B	5	11
Carbonio	C	6	12
Azoto	N	7	14
Ossigeno	O	8	16
Fluoro	F	9	19
Neon	Ne	10	20
Sodio	Na	11	23
Magnesio	Mg	12	24
Alluminio	Al	13	27
Silicio	Si	14	28
Fosforo	P	15	30
Zolfo	S	16	32
Cloro	Cl	17	35
Potassio	K	19	39
Argon	Ar	18	40
Calcio	Ca	20	40
Scandio	Sc	21	45
Titanio	Ti	22	48
Vanadio	V	23	50
Cromo	Cr	24	52
Manganese	Mn	25	55
Ferro	Fe	26	56
Cobalto	Co	27	59
Nickel	Ni	28	59
Rame	Cu	29	63
Zinco	Zn	30	63

Tabella 3.1.1 Massa atomica dei primi 30 elementi della tavola periodica.

In generale i calori specifici e molari dipendono dalle modalità del riscaldamento. Infatti, il riscaldamento di un gas, liquido o di un solido può essere realizzato mantenendo la pressione esterna costante, oppure bloccando il volume (volume costante). Per i solidi e i liquidi non vi sono apprezzabili variazioni di volume nelle trasformazioni; pertanto, il valore dei calori molari è pressoché identico nei due casi. Per i gas invece il tipo di trasformazione incide in modo significativo sul valore dei calori molari. Nella tabella che segue riportiamo i valori misurati per alcune sostanze a temperatura ambiente e alla pressione atmosferica:

Elemento	Simbolo	Calore specifico	Massa atomica	Calore molare
Alluminio	Al	0,215	27	5,8
Rame	Cu	0,0923	63,5	5,9
Argento	Ag	0,0564	108	6,1
Carbonio	C	0,121	12	1,5
Piombo	Pb	0,0305	207	6,3
Tungsteno	Tn	0,0321	194	6,2

Tabella 3.1.2 Calore molare di alcuni elementi allo stato solido misurato a pressione costante.

Notiamo che i solidi, a parte il carbonio, a temperature ambiente hanno un calore molare di circa $6 \frac{cal}{mol \cdot K}$. Tale valore rimane costante in un intervallo molto ampio di temperature e tende a zero quando la temperatura tende allo zero assoluto (Figura 3.1.5).

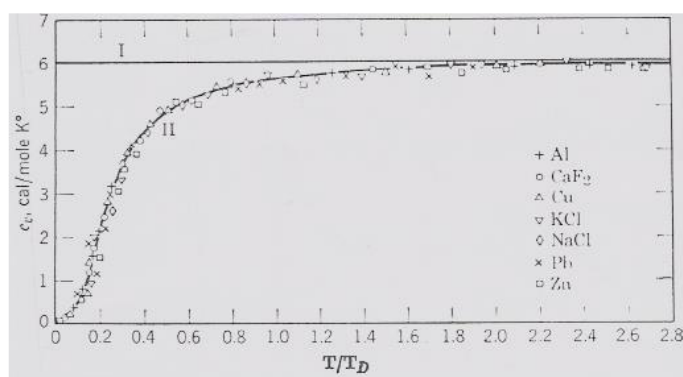


Figura 3.1.5 Andamento del calore molare di alcuni elementi allo stato solido in funzione della temperatura.

Riportiamo infine alcuni valori sperimentali dei calori molari di gas ideali alla temperatura ambiente e a pressione costante:

Elemento	Simbolo	Calore specifico	Massa molecolare	Calore molare (P)
Idrogeno	H ₂	3,48	2	6,95
Elio	He	2,49	2	4,97
Azoto	N ₂	0,50	14	6,95
Ossigeno	O ₂	0,43	16	6,80

Tabella 3.1.3 Calore molare di alcuni gas misurato a pressione costante.

Anche in questo caso osserviamo che mentre i calori specifici sono molto variabili, per quelli molari c'è una certa regolarità. Anche per i gas si osserva sperimentalmente che i calori molari hanno un'ampia regione in cui sono costanti, notando una differenza tra gas monoatomico e biatomico.

ESEMPIO: acqua

Il calore specifico dell'acqua deriva dalla definizione stessa di caloria, infatti, sappiamo che una caloria è la quantità di calore che serve per innalzare di un grado la temperatura di un grammo d'acqua $c = 1 \text{ (cal/g K)}$. Calcoliamo ora il calore molare dell'acqua, a tal fine ci serve sapere quanti grammi corrispondono a una mole d'acqua sapendo che $M_A^O = 16 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, $M_A^H = 1 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, allora $M_M^{H_2O} = 2M_A^H + M_A^O = 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$. Una mole di acqua corrisponde a 18 g . Il calore molare dell'acqua è pari, pertanto, a $\tilde{c} = 18 \frac{\text{calorie}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$.

Libro di teoria Resnick (pag. 520 es. 5)

Un termometro di massa 0.0550 kg e di calore specifico $0.20 \frac{\text{cal}}{\text{g}\cdot\text{C}}$, segna 15.0°C . Esso è immerso in 0.300 kg di acqua, e si porta all'equilibrio termico con l'acqua. Se il termometro si stabilizza sui 44.4°C esattamente, qual era la temperatura dell'acqua prima dell'introduzione del termometro, trascurando altre eventuali perdite di calore?

Soluzione:

Questo è un esempio simile al precedente in cui due corpi sono messi a contatto fino a raggiungere l'equilibrio termodinamico. Non c'è variazione di energia meccanica, ma soltanto scambio di calore. Quindi si ha:

calore perso dall'acqua = calore guadagnato dal termometro

$$m_A c_A (T_A - T_e) = m_T c_T (T_e - T_T)$$

T_T , T_A e T_e indicano rispettivamente la temperatura iniziale del termometro, dell'acqua e la temperatura finale di equilibrio. Ricavando T_A , si ha:

$$T_A = \frac{m_T c_T (T_e - T_T)}{m_A c_A} + T_e$$

Sostituendo i valori dati, si ha:

$$T_A = \frac{55,0 \text{ g} \cdot 0.20 \frac{\text{cal}}{\text{g}\cdot\text{C}} \cdot 29,4^\circ\text{C}}{300 \text{ g} \cdot 1 \frac{\text{cal}}{\text{g}\cdot\text{C}}} + 44,4^\circ\text{C} = (1.08 + 44.4)^\circ\text{C} = 45.5^\circ\text{C}$$

Libro di teoria Resnick (pag. 504)

Un blocco di rame di 75 g ($c_{Cu} = 386.4 \frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$), preso da una fornace, viene posto in un contenitore di vetro da 300 g ($c_C = 502.3 \frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$) contenente 200 g di acqua. Si osserva un aumento della temperatura dell'acqua da 12 a 27°C . Qual era, approssimativamente, la temperatura della fornace?

Soluzione:

Questo è un esempio di due sistemi originariamente a differenti temperature, che raggiungono l'equilibrio dopo che sono messi in contatto. Non c'è variazione di energia meccanica, ma soltanto scambio di calore. Quindi si ha:

calore perso dal rame = calore guadagnato da (contenitore + acqua)

$$m_R c_{Cu} (T_R - T_e) = (m_C c_C + m_A c_A) (T_e - T_A)$$

T_R , T_A e T_e indicano rispettivamente la temperatura iniziale del rame, dell'acqua e la temperatura finale di equilibrio. Ricavando T_R , si ha:

$$T_R = \frac{(m_C c_C + m_A c_A) (T_e - T_A)}{m_R c_r} + T_e$$

Sostituendo i valori dati, si ha:

$$T_R = \frac{\left(0.300 \text{ kg} \cdot 502,3 \frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}} + 0.200 \text{ kg} \cdot 4186 \frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}}\right) 15 \text{ K}}{0.075 \text{ kg} \cdot 386,4 \frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}}} + 300 \text{ K} \cong 811 \text{ K} = 538^\circ\text{C}$$

Libro di teoria Resnick (pag. 520 es. 1)

Supponiamo che il calore specifico di una sostanza vari con la temperatura secondo una funzione parabolica cioè: $c = A + BT^2$, dove A e B sono costanti e T è la temperatura Celsius. Confrontare il calore specifico medio di questa sostanza nell'intervallo di temperatura tra 0°C e T ($^\circ\text{C}$) con il calore specifico alla temperatura intermedia $\frac{T}{2}$ ($^\circ\text{C}$).

Soluzione:

Il calore specifico è, in generale, una grandezza dipendente dalla temperatura. In questo caso ha una dipendenza parabolica rispetto a T ed è la seguente:

$$c(T) = A + BT^2$$

Pertanto, a $T = T/2$, vale:

$$c\left(\frac{T}{2}\right) = A + \frac{BT^2}{4}$$

Mentre il valore medio di $c(T)$ nell'intervallo compreso tra 0 e T , \bar{c} , si trova tramite la seguente:

$$\bar{c} = \frac{1}{T} \int_0^T c(T') dT' = \frac{1}{T} \int_0^T (A + BT'^2) dT' = \frac{1}{T} \left(AT + \frac{BT^3}{3} \right)_0^T = A + \frac{BT^2}{3}$$

Ossia:

$$\bar{c} > c\left(\frac{T}{2}\right), \text{poich\acute{e}} \frac{BT^2}{3} > \frac{BT^2}{4}$$

E la differenza vale:

$$\bar{c} - c\left(\frac{T}{2}\right) = \frac{BT^2}{3} - \frac{BT^2}{4} = \frac{BT^2}{12}$$

3.1.c. Lavoro reversibile in una trasformazione termodinamica

Il sistema termodinamico può scambiare energia meccanica sotto forma di lavoro (Figura 3.1.6). Il lavoro è per convenzione positivo se è compiuto ed è negativo se è subito dal sistema.

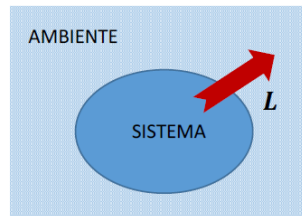


Figura 3.1.6 Sistema che scambia energia con l'ambiente sotto forma di lavoro meccanico (L).

Il Sistema può compiere o subire lavoro in tanti modi diversi. Iniziamo a descrivere il lavoro di espansione che il sistema compie quando il suo volume varia a seguito di una trasformazione termodinamica, e distinguiamo il caso dei gas da quello dei solidi.

Consideriamo un gas racchiuso in un contenitore cilindrico di area S ed altezza h , un pistone mobile è fermo, il gas è in equilibrio con la pressione esterna. Supponiamo che si crei una differenza di pressione dP tale che il pistone salga di un tratto dh trovando un nuovo stato di equilibrio. Con riferimento alla Figura 3.1.7, consideriamo la forza che agisce sul pistone pari a $F = PS$, il lavoro compiuto dal gas è dato da:

$$\delta L = Fdh = PSdh = PdV \tag{3.1.12}$$

Essendo lo spostamento infinitesimo siamo nella condizione di lavoro infinitesimo reversibile, e se il sistema si espande in maniera quasi-statica tra due stati di equilibrio A e B , il lavoro reversibile complessivo è dato da:

$$L = \int_A^B P dV \quad 3.1.13$$

Notiamo che se rappresentiamo sul piano di *Clapeyron* (P, V) la trasformazione reversibile di un gas perfetto, il lavoro è dato dall'area sottesa dalla curva tra i due stati A e B .

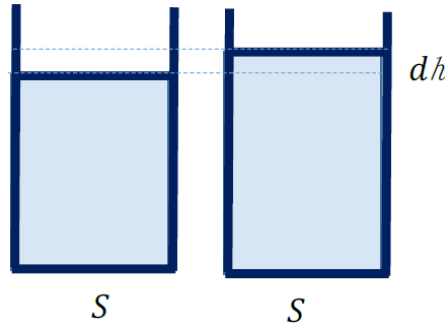


Figura 3.1.7 Sistema che scambia energia con l'ambiente sotto forma di lavoro meccanico (L).

ESEMPIO

Un gas si espande reversibilmente mantenendo la pressione costante $P_A = 1 \text{ Atm}$ e il suo volume in litri raddoppia passando da $V_A = 1 \text{ l}$ a $V_B = 2 \text{ l}$, calcoliamo il lavoro compiuto dal gas. Poiché la pressione costante, l'integrale fornisce il seguente risultato:

$$L = \int_A^B P dV = P \int_A^B dV = P(V_B - V_A) = 10^5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot \text{m}^3 = 10^2 \text{ J} \quad 3.1.14$$

Ribadiamo che l'Eq. (3.1.13) può essere utilizzata solo per trasformazioni reversibili in cui i parametri termodinamici assumono valori continui lungo la trasformazione; il calcolo dell'integrale fornisce il lavoro reversibile. La quantità infinitesima $\delta L = P dV$ rappresenta il lavoro elementare reversibile.

3.1.d. Lavoro in una trasformazione irreversibile

Nel caso in cui la trasformazione non è quasi-statica, *irreversibile*, il sistema si espande bruscamente e si trova in equilibrio solo negli stati iniziale e finale, sfruttiamo il teorema del lavoro e dell'energia cinetica applicato al pistone. Infatti, sul pistone agiscono la forza interna del gas e la forza dovuta alla pressione esterna, ma sappiamo che è fermo negli stati di equilibrio pertanto dalla relazione:

$$L_{gas} + L_{ext} = E_{KB} - E_{KA} = 0 \quad 3.1.15$$

Ovvero:

$$L_{gas} = -L_{ext} \quad 3.1.16$$

Questa relazione è generale, vale per qualunque trasformazione, reversibile e irreversibile, tra due stati di equilibrio. Quando sussistono condizioni di irreversibilità faremo uso del lavoro esterno L_{ext} per ricavare il lavoro compiuto dal gas.

ESEMPIO

Un gas si espande rapidamente in un ambiente a pressione costante $P_A = 1 \text{ Atm}$ e il suo volume in litri raddoppia passando da $V_A = 1 \text{ l}$ a $V_B = 2 \text{ l}$, calcoliamo il lavoro compiuto dal gas. In questo caso la pressione è definita solo nei due stati iniziali e finali della trasformazione che non è reversibile e non possiamo utilizzare l'integrale nell'Eq. (3.1.13), facciamo invece uso dell'Eq. (3.1.16), che fornisce il seguente risultato:

$$L_{gas} = -L_{ext} = -P_{ext}(V_A - V_B) = -10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} (-10^{-3} \text{ m}^3) = 10^2 \text{ J} \quad 3.1.17$$

In questo caso, essendo la pressione esterna costante, il lavoro compiuto dal gas nella trasformazione irreversibile coincide con il lavoro calcolato su una *isobara reversibile*. Nel caso dei solidi, non ha senso parlare di pressione interna, pertanto in caso di variazione di volume utilizziamo l'Eq. (2.3.2).

ESEMPIO

Riscaldiamo un blocco di alluminio di 1 cm^3 di $\Delta T = 10^\circ\text{C}$ alla pressione atmosferica. Vogliamo calcolare il lavoro di espansione del solido (per l'alluminio $k_a = 7.2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$).

Sappiamo calcolare la variazione di volume del blocco di alluminio:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = k_a \Delta T \Leftrightarrow \Delta V = k_a V_0 \Delta T \quad 3.1.18$$

sostituendo i valori abbiamo:

$$\Delta V = k_a V_0 \Delta T = 7.2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1} \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot 10 \text{ K} = 7.2 \times 10^{-10} \text{ m}^3 \quad 3.1.19$$

Dal calcolo del lavoro esterno ricaviamo:

$$L_{Al} = -L_{ext} = -P_{ext} \Delta V_{ext} = -P_{ext} (-\Delta V) = 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot (7.2 \times 10^{-10} \text{ m}^3) = 7.2 \times 10^{-5} \text{ J} \quad 3.1.20$$

3.2. 1° Principio della termodinamica: bilancio energetico

A causa del moto disordinato degli atomi e molecole e all'azione delle forze molecolari, tutte le sostanze possiedono un'energia interna di tipo cinetico e potenziale, legata ai parametri termodinamici del sistema. Ad esempio, per un gas perfetto e un solido ideale abbiamo trovato quantità di energia interna dipende solo dalla temperatura $U(T)$. Per sostanze non ideali in generale l'energia interna dipende anche da altri parametri termodinamici, ad esempio per gas reali contribuisce anche l'energia potenziale dovute alle forze di legame e troveremo $U(T, V)$. Inoltre, in un sistema coesistono altre forme di energia, quella meccanica E_M , che abbiamo studiato in dettaglio e che è legata al moto ordinato nella traslazione e rotazione di un corpo, l'energia elettrica E_E dovuta al moto delle cariche elettriche e alla radiazione elettromagnetica. Avendo assunto che ci sia l'equilibrio chimico, non teniamo conto dell'energia chimica E_{CH} e dell'energia nucleare E_N relativa alle forze nucleari che tengono insieme in nucleo di un atomo. Pertanto, l'energia totale di un sistema è data dalla somma di tutte le forme di energie interne al sistema:

$$\mathcal{E} = U + E_M + E_E + E_{CH} + \dots \quad 3.2.1$$

Ad esempio, se in una stanza c'è aria alla temperatura ambiente, le luci sono accese e una palla rotola, coesistono tutte e tre le forme di energia.

Il primo Principio della Termodinamica si occupa di fornire un bilancio energetico quando il sistema termodinamico scambia energia con l'ambiente sotto forma di calore Q e di lavoro L .

Quando il sistema passa dallo stato A a B , il bilancio energetico ci dice che l'energia finale è pari a quella iniziale più l'energia in ingresso, meno quella in uscita. Poiché per il calore e il lavoro si assume convenzionalmente $Q > 0$ se *assorbito dal sistema* (energia in ingresso) e $L > 0$ se *compiuto dal sistema* (energia in uscita), scriveremo:

$$\mathcal{E}_B = \mathcal{E}_A + Q - L \quad 3.2.2$$

Nel caso in cui nella trasformazione termodinamica non sono coinvolte né l'energia meccanica né l'energia elettrica, la relazione del bilancio energetico diventa:

$$U_B = U_A + Q - L \quad 3.2.3$$

in cui è presente solo l'energia termica. Le due equazioni esprimono il primo principio della termodinamica che, come detto, non è altro che il bilancio energetico del sistema termodinamico, espresso in maniera sintetica come:

$$\Delta U = Q - L \quad 3.2.4$$

ESEMPIO

Consideriamo ad esempio un sistema isolato costituito da due solidi omogenei ideali di masse m_1 e m_2 in equilibrio ciascuno alle temperature iniziali T_1 e T_2 . Mettiamo i corpi a contatto e calcoliamo la temperatura di equilibrio T_f .

Osserviamo innanzitutto che la trasformazione non è quasi-statica reversibile, è infatti difficile immaginare che raggiunta la temperatura T_f ci sia un processo fisico spontaneo che riporti i due corpi allo stato iniziale. Per il calcolo della temperatura di equilibrio finale procediamo come segue: il sistema è isolato pertanto non c'è scambio di energia nell'ambiente, l'energia del sistema è solo di tipo termico pertanto $U_f = U_i$, che possiamo riscrivere come:

$$3(m_1 + m_2) \frac{R}{M_A} T_f = 3m_1 \frac{R}{M_A} T_1 + 3m_2 \frac{R}{M_A} T_2 \quad 3.2.5$$

Otteniamo:

$$T_f = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2} \quad 3.2.6$$

La temperatura finale è la media pesata delle temperature iniziali dei due solidi.

3.2.a. Funzione termodinamica Entalpia H

In termodinamica si definisce anche un'altra funzione termodinamica detta *Entalpia* e indicata con la lettera H definita da:

$$H = U + PV \quad 3.2.7$$

Essa è ovviamente funzione solo dei parametri di stato la sua variazione non dipende dalla trasformazione termodinamica, ma solo dagli stati di equilibrio iniziale e finale. Tale funzione trova particolare utilità quando trattiamo le trasformazioni a pressione costante, ovvero la variazione di entalpia è pari a:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V = Q_p - L + P\Delta V \quad 3.2.8$$

ed è pari al calore scambiato a pressione costante:

$$\Delta H = Q_p \quad 3.2.9$$

Includendo tale funzione termodinamica, possiamo affermare che il calore scambiato a volume costante è pari alla variazione di energia interna, mentre il calore scambiato a pressione costante è pari alla variazione di entalpia.

3.2.b. Trasformazioni termodinamiche di un gas perfetto

In questo capitolo esaminiamo alcune trasformazioni notevoli di un gas ideale, in particolare tratteremo i calori molari, il lavoro e applicazione del I principio. Ricordiamo che all'equilibrio i parametri del gas soddisfano la legge dei gas perfetti:

$$PV = nRT \quad 3.2.10$$

I. Isocora reversibile

Definiamo isocora reversibile una trasformazione quasi-statica a volume costante in cui il sistema scambia calore con l'ambiente (Figura 3.2.1). Schematizziamo tale trasformazione considerando un cilindro con n moli di un gas rarefatto nello stato A in equilibrio termodinamico (V_A, P_A, T_A) . Attraverso un riscaldamento reversibile portiamo il gas in uno stato B (V_B, P_B, T_B) in cui $V_A = V_B$.

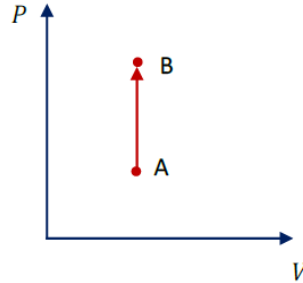


Figura 3.2.1 Trasformazione isocora nel piano di Clapeyron.

Il riscaldamento reversibile è realizzato idealmente scambiando quantità di calore infinitesime δQ con un numero infinito di sorgenti termiche con salti di temperature dT . Dalla definizione di calore molare abbiamo che il calore molare a volume costante è pari a:

$$\tilde{c}_V = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V \quad 3.2.11$$

Dal primo principio della termodinamica abbiamo:

$$dU = \delta Q - \delta L = \delta Q - PdV \quad 3.2.12$$

Dato che il volume è costante, otteniamo:

$$\tilde{c}_V = \frac{1}{n} \left(\frac{dU}{dT} \right)_V \quad 3.2.13$$

Da cui:

$$dU = n\tilde{c}_V dT \Leftrightarrow U_B - U_A = n\tilde{c}_V (T_B - T_A) \quad 3.2.14$$

Da questa equazione ricaviamo che l'energia interna di un gas perfetto è data da:

$$U = n\tilde{c}_V T \quad 3.2.15$$

È bene sottolineare che trattandosi di una funzione di stato la variazione di energia interna non dipende dalla trasformazione, ma solo dal salto termico. Dal confronto con l'espressione dell'energia interna ricavata con il modello cinetico (Eq. (2.2.8)), per un gas monoatomico troviamo l'interessante risultato:

$$U(T) = \frac{3}{2} nRT = n\tilde{c}_V T \Leftrightarrow \tilde{c}_V = \frac{3}{2} R \quad 3.2.16$$

Pari a circa $3 \frac{\text{cal}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$ (pari al valore sperimentale).

Per un gas *biatomico*, invece, abbiamo tre possibili valori:

$$\begin{cases} \tilde{c}_V = \frac{3}{2} R & \text{traslazionale} \\ \tilde{c}_V = \frac{5}{2} R & \text{traslazionale e rotazionale} \\ \tilde{c}_V = \frac{7}{2} R & \text{traslazionale, rotazionale e vibrazionale} \end{cases} \quad 3.2.17$$

Secondo quanto studiato in precedenza, questa è una conseguenza degli effetti della meccanica quantistica che si manifestano quando con i valori di energia media disponibili non tutti i moti possono essere eccitati.

II. Isobara reversibile

Definiamo isobara reversibile una trasformazione quasi-statica a pressione costante in cui il sistema scambia calore e lavoro con l'ambiente (Figura 3.2.2).

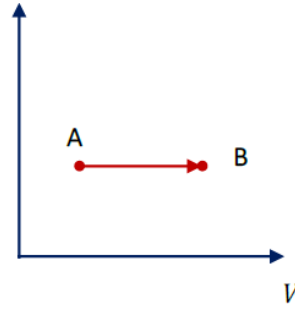


Figura 3.2.2 Trasformazione isobara nel piano di *Clapeyron*.

Il lavoro reversibile è dato dall'area sottostante il tratto AB , pari a:

$$L = P_A(V_B - V_A) \quad 3.2.18$$

Che tenendo conto della legge dei gas perfetti $PV = nRT$ diventa:

$$L = nR(T_B - T_A) \quad 3.2.19$$

Il riscaldamento reversibile è realizzato idealmente scambiando quantità di calore infinitesime δQ e di lavoro δL . Dalla definizione di calore molare (Eq. (3.1.4)) abbiamo che il calore molare a pressione costante è pari a:

$$\tilde{c}_P = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P \quad 3.2.20$$

Dal primo principio e dall'Eq. (3.2.15) abbiamo:

$$\tilde{c}_P = \frac{1}{n} \left(\frac{dU + \delta L}{dT} \right)_P \Leftrightarrow \tilde{c}_P = \frac{1}{n} \left(\frac{n\tilde{c}_V dT + PdV}{dT} \right)_P \quad 3.2.21$$

A pressione costante, risulta $PdV = nRdT$, quindi:

$$\tilde{c}_P = \frac{1}{n} \left(\frac{n\tilde{c}_V dT + nRdT}{dT} \right)_P \quad 3.2.22$$

Ovvero si ottiene la *relazione di Mayer*:

$$\tilde{c}_P = \tilde{c}_V + R \quad 3.2.23$$

Ad esempio, per un gas monoatomico troviamo $\tilde{c}_P = 5 \frac{\text{cal}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$, vedi ad esempio il valore misurato per l'elio He in Tabella 3.2.1. Mentre per un gas biatomico a temperatura ambiente in cui è congelato il moto di vibrazione, abbiamo $\tilde{c}_P = 7 \frac{\text{cal}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$, che corrisponde ai valori in tabella per le molecole di idrogeno H_2 , di azoto N_2 e di Ossigeno O_2 .

Possiamo a questo punto affermare che il modello che abbiamo utilizzare per il calcolo dei calori molari di un gas perfetto riproduce con notevole precisione i risultati sperimentali.

Elemento	Simbolo	Calore specifico	Massa molecolare	Calore molare (P)
Idrogeno	H ₂	3,48	2	6,95
Elio	He	2,49	2	4,97
Azoto	N ₂	0,50	14	6,95
Ossigeno	O ₂	0,43	16	6,80

Tabella 3.2.1 Calori molari di alcuni gas.

III. Isoterma reversibile

Definiamo isoterma reversibile una trasformazione quasi-statica in cui il sistema è a contatto con una sorgente termica che ne mantiene la temperatura costante T_A , scambia calore δQ con la sorgente termica e lavoro infinitesimo δL con l'ambiente (Figura 3.2.3).

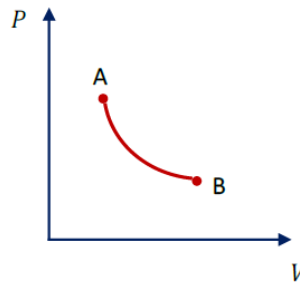


Figura 3.2.3 Trasformazione isoterma nel piano di *Clapeyron*.

Se la temperatura è costante, la curva che rappresenta la trasformazione è l'iperbole:

$$P = \frac{nRT}{V} \quad 3.2.24$$

Che sostituita nell'Eq. (3.1.13) del lavoro reversibile ci dà:

$$L = \int_{V_A}^{V_B} P dV = \int_A^B \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_B}{V_A} \quad 3.2.25$$

Per il calcolo del calore scambiato nel caso di un gas perfetto, sfruttiamo il fatto che essendo U funzione della temperatura, su una isoterma risulta $\Delta U = 0$, e pertanto $Q = L$. Notiamo inoltre che su una isoterma dove $dT = 0$, il calore molare non è definito, infatti essendo:

$$\tilde{c} = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right) \quad 3.2.26$$

Avremmo $\tilde{c} = \infty$.

IV. Politropica e adiabatica reversibile

Tutte le trasformazioni reversibili precedenti possono essere viste come casi particolari di una famiglia di trasformazioni dette politropiche reversibili descritte sul piano PV dalla equazione:

$$PV^k = \text{costante} \quad 3.2.27$$

Si può facilmente vedere che per $k = 0$ abbiamo una isobara, per $k = 1$ una isoterma. Questa equazione descrive, per un particolare valore della costante k , una importante classe di trasformazioni, ovvero, le trasformazioni adiabatiche reversibili per le quali non c'è scambio di calore ($Q = 0$). Le pareti del sistema termodinamico sono mobili, ma adiabatiche, non consentono scambio di calore e le trasformazioni avvengono tramite scambio di energia meccanica δL .

Per ricavare il valore di k corrispondente alla trasformazione adiabatica reversibile procediamo come segue: ricaviamo l'espressione generale del calore molare relativo alla politropica in funzione del parametro k e poniamo poi tale valore uguale a zero. Partiamo dall'espressione:

$$\tilde{c}_k = \frac{1}{n} \left(\frac{dU + \delta L}{dT} \right)_k \quad 3.2.28$$

sostituiamo $dU = \tilde{c}_V dT$ e $\delta L = PdV$:

$$\tilde{c}_k = \frac{1}{n} \left(\frac{n\tilde{c}_V dT + PdV}{dT} \right)_k = \tilde{c}_V + \frac{1}{n} \left(\frac{PdV}{dT} \right)_k \quad 3.2.29$$

Dalla legge dei gas perfetti e dall'equazione della politropica troviamo:

$$\begin{cases} VdP + PdV = nRdT & \text{gas perfetti} \\ V^k dP + kPV^{k-1}dV = 0 & \text{politropica} \end{cases} \quad 3.2.30$$

Dividiamo la seconda equazione per V^{k-1} otteniamo:

$$\begin{cases} VdP + PdV = nRdT & \text{gas perfetti} \\ VdP + kPdV = 0 & \text{politropica} \end{cases} \quad 3.2.31$$

Da cui:

$$\begin{cases} VdP = nRdT - PdV & \text{gas perfetti} \\ VdP = -kPdV & \text{politropica} \end{cases} \quad 3.2.32$$

Ovvero:

$$nRdT - PdV = -kPdV \Leftrightarrow PdV - kPdV = nRdT \Leftrightarrow PdV = \frac{nRdT}{1-k} \quad 3.2.33$$

Sostituiamo nella espressione del calore molare otteniamo:

$$\tilde{c}_k = \tilde{c}_V + \frac{1}{n} \left(\frac{PdV}{dT} \right)_k = \tilde{c}_V + \frac{R}{1-k} \quad 3.2.34$$

Che rappresenta il calore molare su una qualunque politropica. Anche qui riconosciamo una isobara per $k = 0$, una isocora per $k \rightarrow \infty$, e una isoterma per $k = 1$. Chiamiamo ora γ quel particolare valore di k che rende nullo il calore molare della politropica:

$$\tilde{c}_\gamma = \tilde{c}_V + \frac{R}{1-\gamma} = 0 \Leftrightarrow \tilde{c}_V(1-\gamma) + R = 0 \Leftrightarrow \gamma = \frac{\tilde{c}_V + R}{\tilde{c}_V} = \frac{\tilde{c}_P}{\tilde{c}_V} \quad 3.2.35$$

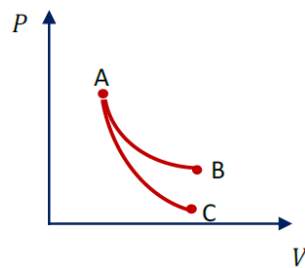


Figura 3.2.4 Politropica reversibile nel piano di *Clapeyron*.

Notiamo che $\gamma > 1$, pertanto la trasformazione adiabatica reversibile ($A - C$) ha una pendenza maggiore della trasformazione isoterma ($A \rightarrow B$) in Figura 3.2.4. Sfruttando l'equazione dei gas perfetti si trova facilmente che l'adiabatica reversibile è anche rappresentata dall'equazione

$$TV^{\gamma-1} = \text{costante} \quad 3.2.36$$

V. Cicli termodinamici – Rendimento di una macchina

Le applicazioni di maggiore interesse nella termodinamica riguardano i cicli termodinamici, i quali sono strettamente connessi alle macchine termiche. Queste sono state ideate con lo scopo di

trasformare energia termica (disordinata) in energia meccanica (ordinata), e la macchina deve operare ciclicamente. In un ciclo reversibile osserviamo che l'area interna alla curva che rappresento il ciclo è pari al lavoro complessivo compiuto dal sistema, positivo per ciclo orario e negativo per ciclo antiorario.

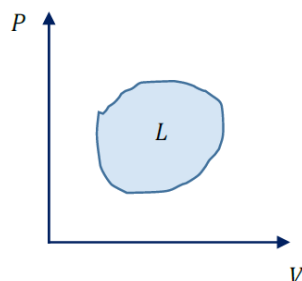


Figura 3.2.5 Ciclo termodinamico nel piano di *Clapeyron*.

Ma sappiamo anche che in un ciclo si ha $\Delta U = 0$, e quindi $Q = L$, cioè l'area del ciclo è pari al calore totale scambiato con l'ambiente. Ora il calore complessivo scambiato con l'ambiente è pari a $Q = Q_{ass} + Q_{ced}$, dove il calore assorbito Q_{ass} è per convenzione positivo, mentre il calore ceduto Q_{ced} è negativo.

Si definisce rendimento del ciclo (o della macchina) il rapporto tra il lavoro totale e il calore assorbito:

$$\eta = \frac{L}{Q_{ass}} \quad 3.2.37$$

Il rendimento è ovviamente minore di 1.

Se consideriamo che $L = Q = Q_{ass} + Q_{ced}$ otteniamo per il rendimento:

$$\eta = \frac{Q_{ass} + Q_{ced}}{Q_{ass}} = 1 + \frac{Q_{ced}}{Q_{ass}} = 1 - \frac{|Q_{ced}|}{Q_{ass}} \quad 3.2.38$$

Dove ricordiamo che il calore ceduto è negativo.

Esercizio

Consideriamo ad esempio un ciclo reversibile di un gas monoatomico composto da una trasformazione ($A \rightarrow B$) isocora $V_A = V_B$, che raddoppia la pressione $P_B = 2P_A$, da una trasformazione ($B \rightarrow C$) isoterma $T_B = T_C$ che riporta il gas alla pressione iniziale $P_C = P_A$, e da una trasformazione ($C \rightarrow A$) isobara che chiude il ciclo, come in Figura 3.2.6. Calcolare il rendimento del ciclo.

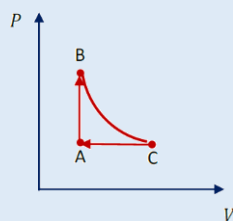


Figura 3.2.6 Ciclo termodinamico nel piano di *Clapeyron*.

Soluzione

Per ottenere il rendimento calcoliamo il calore scambiato su ciascuna trasformazione:

($A \rightarrow B$) isocora

Dalla legge dei gas perfetti ricaviamo $T_B = 2T_A$:

$$Q_{AB} = n\tilde{c}_V(T_B - T_A) = n\tilde{c}_V T_A > 0 \text{ calore assorbito}$$

($B \rightarrow C$) isoterma

Essendo una isoterma si ha che $\Delta U = 0$, quindi:

$$Q_{BC} = L_{BC} = \int_{V_B}^{V_C} PdV = nRT_B \ln \frac{V_C}{V_B}$$

Dalla legge dei gas perfetti, si ha:

$$P_B V_B = nRT_B = P_C V_C = \frac{P_B}{2} V_C \Leftrightarrow V_C = 2V_B$$

Quindi:

$$Q_{BC} = nRT_B \ln \frac{V_C}{V_B} = 2nRT_A \ln 2 > 0 \text{ calore assorbito}$$

(C - A) isobara

$$Q_{CA} = n\tilde{c}_P(T_A - T_C) = -n\tilde{c}_P T_A < 0 \text{ calore ceduto}$$

Quindi possiamo ricavare il rendimento del ciclo:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_{ced}|}{Q_{ass}} = 1 - \frac{n\tilde{c}_P T_A}{2nRT_A \ln 2 + n\tilde{c}_V T_A} = 1 - \frac{\tilde{c}_P}{2R \ln 2 + \tilde{c}_V}$$

Essendo il gas monoatomico si ha $\tilde{c}_P = \frac{5}{2}R$ e $\tilde{c}_V = \frac{3}{2}R$. Quindi:

$$\eta = 1 - \frac{\frac{5}{2}R}{2R \ln 2 + \frac{3}{2}R} = 1 - \frac{5}{4 \ln 2 + 3} = 0.134$$

Esercizio

Un gas perfetto esegue un ciclo diretto reversibile formato da due isobare e due adiabatiche. Sapendo che una delle due adiabatiche avviene tra i due stadi A e B con $T_A = 400$ K e $T_B = 700$ K, mentre l'altra (tra gli stadi C e D) è caratterizzata da una temperatura massima $T = 1500$ K, si calcoli il rendimento del ciclo.

Soluzione:

Il rendimento del ciclo può essere calcolato in questo modo:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_{ced}|}{Q_{ass}} = 1 - \frac{nc_p(T_D - T_A)}{nc_p(T_C - T_B)} = 1 - \frac{(T_D - T_A)}{(T_C - T_B)}$$

Per trovare T_D sfruttando le due adiabatiche:

A → B:

$$T_A p_A^{\frac{(1-\gamma)}{\gamma}} = T_B p_B^{\frac{(1-\gamma)}{\gamma}}$$

E:

C → D:

$$T_D p_D^{\frac{(1-\gamma)}{\gamma}} = T_C p_C^{\frac{(1-\gamma)}{\gamma}}$$

Facendo il rapporto tra le 2, ho:

$$\frac{T_A}{T_D} = \frac{T_B}{T_C} \Rightarrow T_D = \frac{T_A T_C}{T_B}$$

Essendo $p_A = p_D$ e $p_B = p_C$.

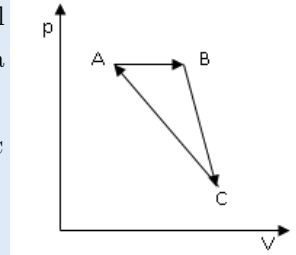
Quindi:

$$\eta = 1 - \frac{(T_D - T_A)}{(T_C - T_B)} = 1 - \frac{\left(\frac{T_A T_C}{T_B} - T_A\right)}{(T_C - T_B)} = 1 - \frac{T_A(T_C - T_B)}{T_B(T_C - T_B)} = 1 - \frac{T_A}{T_B} = 0.429$$

Esercizio

Una mole di gas ideale monoatomico descrive il ciclo riportato in figura. Calcolare il lavoro complessivo compiuto dal gas. Calcolare inoltre il calore scambiato in ognuna delle tre fasi del ciclo.

[Dati: $p_A = p_B = 10^5$ Pa, $p_C = 2 \cdot 10^4$ Pa, $V_A = 10^{-2}$ m³, $V_B = 3 \cdot 10^{-2}$ m³, $V_C = 4 \cdot 10^{-2}$ m³]



Soluzione:

Procediamo lungo l'intero ciclo andando dal punto A al punto B, quindi, al punto C e concludiamo nuovamente in A. Il lavoro totale compiuto dal gas durante l'intero ciclo sarà:

$$L = L_{AB} + L_{BC} + L_{CA}$$

La prima trasformazione $A \rightarrow B$ è una isobara, quindi $p_A = p_B = p$. Il lavoro sarà dato dalla seguente:

$$L_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} p dV = p(V_B - V_A) = 10^5 \frac{N}{m^2} (3 \times 10^{-2} - 10^{-2}) m^3 = 2 \times 10^3 J = 2 kJ$$

Mentre il calore scambiato sarà (tutti i passaggi sono riportati come ripasso per arrivare alla nota relazione:

$$Q_{AB} = nc_p(T_B - T_A):$$

$$Q_{AB} = L + \Delta U = p(V_B - V_A) + nc_V(T_B - T_A) = nR(T_B - T_A) + nc_V(T_B - T_A) \\ = n(c_p - c_V)(T_B - T_A) + nc_V(T_B - T_A) = nc_p(T_B - T_A)$$

Dove è stata utilizzata l'equazione di stato dei gas ideali ($pV = nRT$) e la relazione di Mayer: $c_p - c_V = R$.

Quindi:

$$Q_{AB} = nc_p(T_B - T_A) = \frac{5}{2} nR(T_B - T_A) = \frac{5}{2} p(V_B - V_A) = \frac{5}{2} 10^5 (2 \times 10^{-2}) J = 5 kJ$$

La seconda trasformazione $B \rightarrow C$ è un segmento che congiunge i due punti. Quindi:

$$L_{BC} = \int_{V_B}^{V_C} p dV = \frac{1}{2} (V_C - V_B)(p_B - p_C) + (V_C - V_B)p_C = \frac{1}{2} (V_C - V_B)(p_B + p_C)$$

Ossia è l'area sotto il segmento BC nel piano pV . Quindi:

$$L_{BC} = \frac{1}{2} (V_C - V_B)(p_B + p_C) = \frac{1}{2} (10^{-2})(10^5 + 0.2 \times 10^5) J = \frac{1}{2} 10^{-2} (1.2 \times 10^5) J = 0.6 kJ$$

Per trovare il calore scambiato Q_{BC} , usiamo la seguente:

$$Q_{BC} = L_{BC} + \Delta U = L_{BC} + nc_V(T_C - T_B) = L_{BC} + \frac{3}{2} nR(T_C - T_B) = L_{BC} + \frac{3}{2} (p_C V_C - p_B V_B)$$

$$Q_{BC} = 0.6 kJ + \frac{3}{2} (2 \times 10^4 \cdot 4 \times 10^{-2} - 10^5 \cdot 3 \times 10^{-2}) J = 0.6 kJ + \frac{3}{2} (-2.2 \times 10^3) J = -2.7 kJ$$

Quindi l'ultima trasformazione va da $A \rightarrow C$ ed è, come la precedente, un segmento che congiunge i due stati termodinamici A e C. Quindi:

$$L_{CA} = \frac{1}{2} (V_A - V_C)(p_A + p_C) = \frac{1}{2} (-3 \times 10^{-2})(1.2 \times 10^5) J = -1.8 kJ$$

$$Q_{CA} = L_{CA} + \frac{3}{2} (p_A V_A - p_C V_C) = -1.8 kJ + \frac{3}{2} (10^3 - 8 \times 10^2) J = -1.8 kJ + 0.3 kJ = -1.5 kJ$$

Concludendo, il lavoro totale eseguito dal gas durante l'intero ciclo è:

$$L = Q = L_{AB} + L_{BC} + L_{CA} = 2 kJ + 0.6 kJ - 1.8 kJ = 0.8 kJ$$

3.2.c. Trasformazioni e cicli irreversibili di gas perfetti

Analizziamo in questo paragrafo alcune trasformazioni reali, non quasi-statiche che classifichiamo, pertanto, come irreversibili. In queste trasformazioni lo stato di equilibrio iniziale A viene perturbato e il sistema si porta in uno stato di equilibrio finale B , senza passare per stati di equilibri intermedi (Figura 3.2.7).

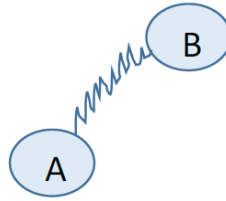


Figura 3.2.7 Trasformazione irreversibile.

I. Trasformazione irreversibile a volume costante

Il gas ideale è contenuto in un recipiente con pareti rigide, tali da mantenere costante il volume durante la trasformazione. In queste condizioni il gas non può compiere lavoro $L = 0$, e quindi lo scambio di energia può essere solo sotto forma di calore Q in quantità finite. Ad esempio, un gas inizialmente alla temperatura T_A è messo a contatto con una sorgente termica $T_B > T_A$, il gas assorbe calore dalla sorgente termica e si porta nello stato di equilibrio (Figura 3.2.8).

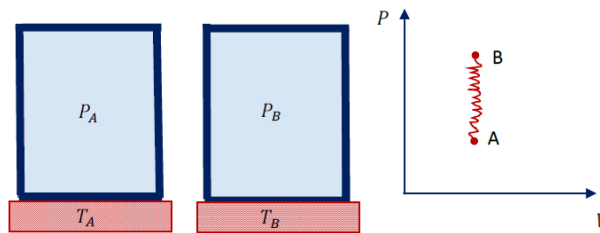


Figura 3.2.8 Trasformazione isocora irreversibile.

Quanto calore ha scambiato? Per rispondere a questa domanda facciamo ricorso al I Principio della termodinamica la cui validità è generale, è un bilancio energetico tra stato iniziale e stato finale e non tiene conto della reversibilità o meno della trasformazione. Abbiamo quindi:

$$U_B - U_A = Q \tag{3.2.39}$$

Ovvero:

$$Q = n\tilde{c}_V(T_B - T_A) \tag{3.2.40}$$

Troviamo per il calore scambiato la stessa formula ottenuta per la trasformazione isocora reversibile.

II. Trasformazione irreversibile a pressione esterna costante

Il gas ideale è contenuto in un recipiente cilindrico con pistone mobile. Il pistone è in equilibrio sotto la spinta della pressione del gas e la pressione esterna e di trova inizialmente alla temperatura T_A . Se è messo a contatto con una sorgente termica $T_B > T_A$, il gas assorbe calore dalla sorgente termica e si espande e raggiungerà un volume V_B tale che la pressione finale è uguale a quella iniziale e si porta nello stato di equilibrio (Figura 3.2.9). Assumiamo, quindi, che lo scambio di energia può avvenire sotto forma di calore Q in quantità finite e lavoro. Dal I principio sappiamo che:

$$Q = \Delta U + L_{gas} \tag{3.2.41}$$

La variazione di energia interna è sempre data da:

$$\Delta U = n\tilde{c}_V(T_B - T_A) \tag{3.2.42}$$

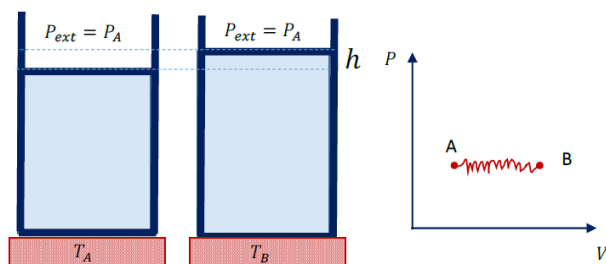


Figura 3.2.9 Trasformazione isobara irreversibile.

Per quanto riguarda il lavoro del gas, non possiamo calcolarlo con la formula del lavoro reversibile, poiché la trasformazione non è quasi-statica, e la curva sul piano PV non è definita così pure l'area sottostante. Utilizziamo in questo caso l'Eq. (3.1.16):

$$L_{gas} = -L_{ext} = -P_{ext}(V_A - V_B) \quad 3.2.43$$

Tenendo presente che $P_{ext} = P_A = P_B$, sostituendo si ha:

$$L_{gas} = P_A(V_B - V_A) \quad 3.2.44$$

Utilizzando l'equazione dei gas perfetti otteniamo:

$$L_{gas} = nR(T_B - T_A) \quad 3.2.45$$

Dalla Eq. (3.2.41) abbiamo che:

$$Q = n\tilde{c}_V(T_B - T_A) + nR(T_B - T_A) = n(\tilde{c}_V + R)(T_B - T_A) = n\tilde{c}_P(T_B - T_A) \quad 3.2.46$$

Troviamo per il calore scambiato la stessa formula ottenuta per la trasformazione isobara reversibile.

III. Espansione libera, adiabatica irreversibile

Una interessante trasformazione studiata da *Joule* per dimostrare sperimentalmente che l'energia interna di un gas ideale dipende solo dalla temperatura è la cosiddetta *espansione libera spontanea*. Consideriamo n moli di un gas perfetto in un contenitore di volume V_A alla temperatura T_A con pareti adiabatiche e rigide (Figura 3.2.10).

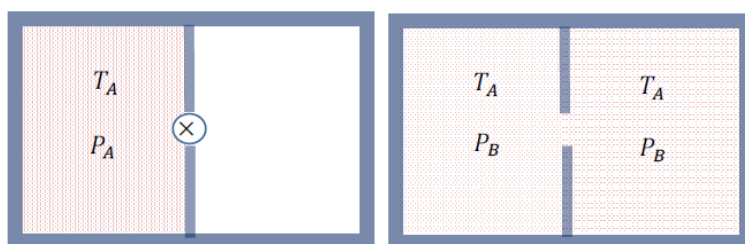


Figura 3.2.10 Espansione libera spontanea.

Il gas riempie solo uno dei due contenitori di eguale volume V_A separati da un setto su cui è installata una valvola che, una volta aperta, consente al gas di diffondere nell'altra metà di volume senza compiere lavoro, occupando quindi un volume pari a $2V_A$.

Essendo le pareti adiabatiche e rigide si ha $L = 0$ e $Q = 0$, pertanto dal primo principio ricaviamo $\Delta U = n\tilde{c}_V(T_B - T_A) = 0$, cioè $T_B = T_A$. In una espansione libera adiabatica, un gas perfetto non cambia la sua temperatura. Dalla legge dei gas perfetti troveremo che la pressione si è dimezzata $P_B = \frac{P_A}{2}$. La trasformazione è adiabatica irreversibile con la temperatura finale uguale a quella iniziale; quindi, a differenza della trasformazione adiabatica reversibile, nell'espansione libera adiabatica lo stato iniziale e lo stato finale si trovano su una stessa curva isoterma.

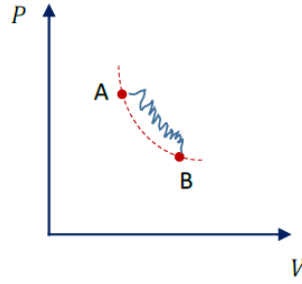


Figura 3.2.11 Trasformazione adiabatica irreversibile.

IV. Cicli termodinamici irreversibili

Le trasformazioni reali sono irreversibili ed è necessario chiedersi come calcoliamo il rendimento di una macchina reale con un ciclo irreversibile. Ad esempio, consideriamo il ciclo irreversibile riportato in Figura 3.2.12 di una mole di gas perfetto. Il ciclo è formato dalle seguenti trasformazioni:

- Riscaldamento $A \rightarrow B$, a volume costante mettendo il gas a contatto con una sorgente termica a temperatura $T_B = 2T_A$.
- Espansione isoterma reversibile $B \rightarrow C$ che riporta il gas alla pressione iniziale $P_C = P_A$.
- Compressione a pressione esterna costante $C \rightarrow A$ mettendo a contatto il gas con una sorgente termica alla temperatura T_A .

Facciamo notare che in questo ciclo irreversibile utilizziamo solo due sorgenti termiche a temperatura T_A e $T_B = 2T_A$, mentre nell'analogo ciclo reversibile è idealmente necessario utilizzare un numero infinito di sorgenti termiche.

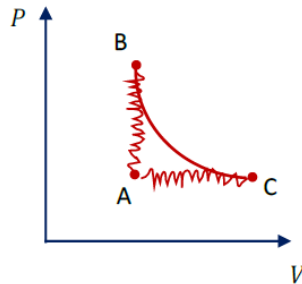


Figura 3.2.12 Ciclo termodinamico irreversibile.

Abbiamo già ricavato i calori scambiati in queste trasformazioni:

$$A \rightarrow B: Q_{AB} = n\tilde{c}_V(T_B - T_A) = n\tilde{c}_V T_A > 0 \quad 3.2.47$$

$$B \rightarrow C: Q_{BC} = nRT_B \ln \frac{V_C}{V_A} = nRT_B \ln 2 > 0 \quad 3.2.48$$

$$C \rightarrow A: Q_{CA} = n\tilde{c}_P(T_A - T_C) = -n\tilde{c}_P T_A < 0 \quad 3.2.49$$

Quindi possiamo ricavare il rendimento del ciclo:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_{ced}|}{Q_{ass}} = 1 - \frac{n\tilde{c}_P T_A}{2nRT_A \ln 2 + n\tilde{c}_V T_A} = 1 - \frac{\tilde{c}_P}{2R \ln 2 + \tilde{c}_V} \quad 3.2.50$$

Essendo il gas monoatomico si ha $\tilde{c}_P = \frac{5}{2}R$ e $\tilde{c}_V = \frac{3}{2}R$. Quindi:

$$\eta = 1 - \frac{5}{4 \ln 2 + 3} = 0.134 \quad 3.2.51$$

Per questo particolare ciclo troviamo “inaspettatamente” che il rendimento è uguale all’analogo ciclo reversibile studiato precedentemente. Che cosa cambia allora tra i due casi? Sono le conseguenze del

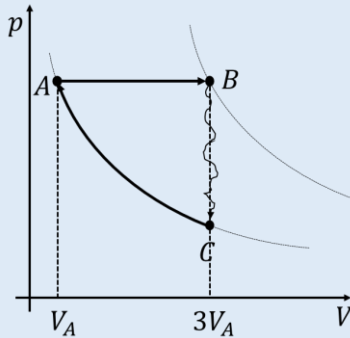
Il principio della termodinamica, che affronteremo nel Cap.4, che ci faranno capire quali sono le differenze dei due cicli relative allo scambio di calore tra sistema e ambiente.

Esercizio

Un gas ideale monoatomico esegue un ciclo costituito da un'espansione isobara reversibile AB che ne triplica il volume, seguita da una trasformazione irreversibile BC a volume costante e da una successiva compressione isoterma reversibile CA. Ricavare il rendimento del ciclo.

Soluzione:

Il ciclo è il seguente:



E il rendimento il seguente:

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

$A \rightarrow B$ isobara:

$$Q_{AB} = nc_p(T_B - T_A)$$

$$Q_{AB} = nc_p \left(\frac{3p_A V_A}{nR} - \frac{p_A V_A}{nR} \right) = n \frac{5R}{2} 2 \frac{p_A V_A}{nR} = 5p_A V_A > 0 \rightarrow \text{calore assorbito}$$

$B \rightarrow C$ isocora irreversibile:

$$Q_{BC} = nc_v(T_C - T_B)$$

$$Q_{BC} = nc_v \left(\frac{p_A V_A}{nR} - \frac{3p_A V_A}{nR} \right) = \frac{3}{2} nR \left(-\frac{2p_A V_A}{nR} \right) = -3p_A V_A < 0 \rightarrow \text{calore ceduto}$$

$C \rightarrow A$ isoterma:

$$Q_{CA} = W_{CA} = \int_{3V_A}^{V_A} p dV = nRT_A \ln \frac{V_A}{3V_A} = -nRT_A \ln 3 = -p_A V_A \ln 3 < 0 \rightarrow \text{calore ceduto}$$

Quindi trovo il rendimento:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_{ced}|}{Q_{ass}} = 1 - \frac{(p_A V_A \ln 3 + 3p_A V_A)}{5p_A V_A} = 1 - \frac{(\ln 3 + 3)}{5} = \frac{2 - \ln 3}{5} = 0.18$$

3.3. Trasformazioni termodinamiche di un solido

3.3.a. Calore molare di un solido indeformabile

Il solido ideale è un solido indeformabile il cui volume non varia durante una trasformazione termodinamica. Per tale motivo possiamo affermare che il solido non compie né subisce lavoro dall'ambiente ($L = 0$), ma si riscalda o raffredda scambiando calore. Possiamo quindi definire anche per il solido il calore molare a volume costante come la quantità di calore necessaria per innalzare di un grado la temperatura di una mole di sostanza:

$$\tilde{c}_V = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V \tag{3.3.1}$$

Dal primo principio della termodinamica abbiamo:

$$dU = \delta Q - \delta L = \delta Q - PdV \quad 3.3.2$$

Dato che il volume è costante, otteniamo:

$$\tilde{c}_V = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta U}{dT} \right)_V \quad 3.3.3$$

Da cui:

$$dU = n\tilde{c}_V dT \quad 3.3.4$$

E in maniera del tutto analoga alle trasformazioni isocore di un gas perfetto ricaviamo:

$$U_B - U_A = n\tilde{c}_V(T_B - T_A) \quad 3.3.5$$

Da questa equazione ricaviamo che l'energia interna di un solido indeformabile è data da:

$$U = n\tilde{c}_V T \quad 3.3.6$$

Che confrontata con l'Eq. (2.3.5), ottengo:

$$U(T) = 3nRT = n\tilde{c}_V T \Leftrightarrow \tilde{c}_V = 3R = 24.9 \frac{J}{mol \cdot K} \quad 3.3.7$$

Pari a circa $6 \frac{cal}{mol \cdot K}$, *legge di Dulong Petit*.

3.3.b. Calore molare di un solido deformabile a pressione costante

Se il solido è deformabile ed è soggetto a dilatazione termica a pressione esterna costante, abbiamo visto che c'è un lavoro compiuto pari a:

$$\delta L = P_0 dV = P_0 V_0 k_d dT \quad 3.3.8$$

da cui ricaviamo il calore molare a pressione costante di un solido deformabile:

$$\tilde{c}_P = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P = \frac{1}{n} \left(\frac{dU + \delta L}{dT} \right)_P = \tilde{c}_V + k_d \frac{P_0 V_0}{n} \quad 3.3.9$$

Essendo il valore del coefficiente di dilatazione di volume dei solidi, k_d , molto piccolo, il contributo del lavoro è praticamente trascurabile, parliamo pertanto per i solidi semplicemente di calore molare:

$$\tilde{c} = \tilde{c}_V \cong \tilde{c}_P \quad 3.3.10$$

Il cui valore è $\tilde{c} = 3R$.

3.3.c. Trasformazioni di gas e solidi con lavoro irreversibile

Consideriamo un recipiente chiuso ed isolato (pareti rigide e adiabatiche) abbiamo n_g moli di un gas perfetto monoatomico e n_{Al} moli di alluminio (entrambi alla temperatura T_A). Supponiamo che il solido sia all'interno del recipiente e sia formato da un disco in rotazione di cui sono noti massa m raggio a e velocità angolare di rotazione ω_0 . L'attrito con il gas fermerà il disco, quale sarà la temperatura finale di equilibrio?

Osserviamo, innanzitutto, che la trasformazione non è quasi-statica e sicuramente irreversibile (inimmaginabile un fenomeno fisico spontaneo che utilizzi l'energia interna del gas per rimettere in rotazione il disco). Inoltre, il sistema è isolato, pertanto $Q = 0$ e $L = 0$. In tali condizioni risulta $\mathcal{E}_B = \mathcal{E}_A$, cioè:

$$U_B = U_A + E_{m,A} \quad 3.3.11$$

Essendo il disco fermo nello stato finale, sostituendo abbiamo:

$$n_g \tilde{c}_V T_B + n_{Al} \tilde{c} T_B = n_g \tilde{c}_V T_A + n_{Al} \tilde{c} T_A + \frac{1}{2} I \omega_0^2 \quad 3.3.12$$

Da cui ricaviamo:

$$T_B = T_A + \frac{I\omega_0^2}{2(n_g \tilde{c}_V + n_{Al} \tilde{c})} \quad 3.3.13$$

Dove $I = \frac{ma^2}{2}$ e $m = nM_{Al}$ (con m che deve essere convertito in kg).

3.4. Transizione di fase – entalpia H

3.4.a. Transizioni di fase

Le tre principali fasi solido-liquido-gas sono determinate dai valori dei parametri termodinamici pressione, volume, temperatura.

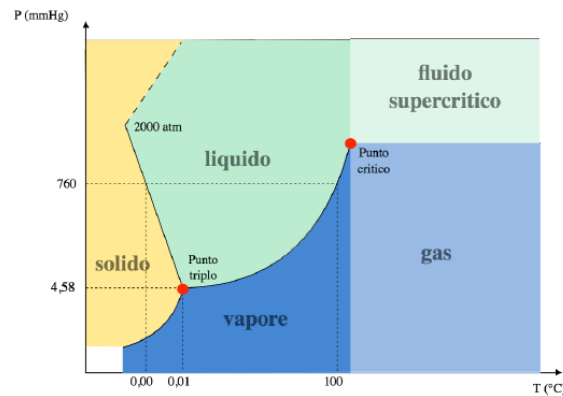


Figura 3.4.1 Diagramma di fase nel piano P vs T .

Le transizioni di fase da solido a liquido e da liquido a vapore, se la pressione esterna è costante, avvengono a temperatura costante. In una transizione di fase quindi il calore scambiato non causa una variazione di temperatura, agisce per fornire alle molecole l'energia sufficiente per liberarsi dai legami molecolari. Abbiamo introdotto il calore latente di fusione, λ_f , e calore latente di evaporazione, λ_e , fornendone i valori per l'acqua e il mercurio. In generale calcoliamo il calore scambiato come:

$$\begin{cases} Q_f = m\lambda_f \\ Q_e = m\lambda_e \end{cases} \quad 3.4.1$$

Cosa possiamo dire dell'energia interna? Durante una transizione di fase dal I principio abbiamo:

$$\begin{cases} \Delta U_f = Q_f - L_f \\ \Delta U_e = Q_e - L_e \end{cases} \quad 3.4.2$$

I calori sono noti una volta nota la quantità di materia soggetta alla trasformazione, rimane da calcolare il lavoro. Dato che la transizione di fase avviene a pressione costante, normalmente quella atmosferica, scriviamo:

$$\begin{cases} \Delta U_f = Q_f - P_0 \Delta V_f \\ \Delta U_e = Q_e - P_0 \Delta V_e \end{cases} \quad 3.4.3$$

Ora, mentre il passaggio da solido a liquido comporta variazioni di volume piccolissime, tali da considerare il lavoro trascurabile rispetto al calore scambiato, ciò non è possibile nella transizione liquido vapore dove la variazione di volume sono considerevoli.

3.4.b. Diagrammi pV

Il diagramma pV di una sostanza omogenea e pura è mostrato in Figura 3.4.2. In ascissa è riportato il volume V , mentre in ordinata la pressione p : ogni punto rappresenta uno stato di equilibrio.

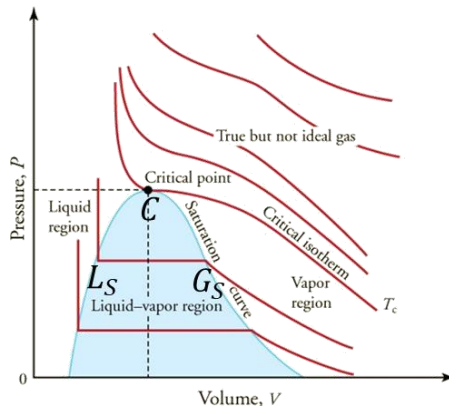


Figura 3.4.2 Diagramma di fase nel piano P vs V .

Le linee rosse rappresentano trasformazioni isoterme e, in alcuni casi, lungo di esse si verificano cambiamenti di fase della sostanza, che, all'equilibrio, avvengono a pressione costante. Per isoterme a temperature sufficientemente alte, le isoterme approssimano quelle di un gas ideale tanto meglio quanto maggiore è la temperatura e minore è la pressione. Nel caso di isoterme a temperature più basse, può succedere, partendo da uno stato G in cui la sostanza è in fase gassosa, che essa possa arrivare in uno stato in cui il *vapore è saturo*, ovvero nello stato G_S sul bordo della regione azzurra in figura. A questo punto comincia la condensazione del vapore e, riducendo ancora il volume, la sostanza raggiunge lo stato L_S di *liquido saturo*.

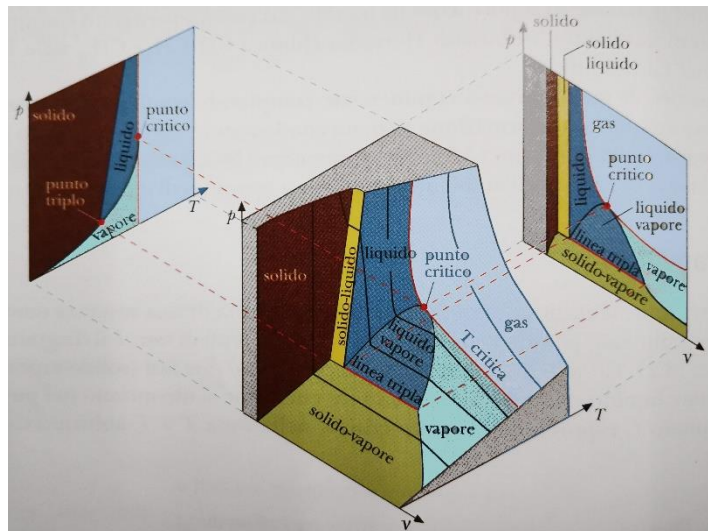


Figura 3.4.3 Diagramma di fase nello spazio P, V, T .

Nel tratto rettilineo $G_S L_S$ isobaro e isoterma, che rappresenta proprio il cambiamento di fase da vapore a liquido, il volume della sostanza diminuisce drasticamente dal valore V_G , tipico dello stato vapore G_S , al valore V_L , tipico dello stato liquido L_S . Riducendo ancora il volume al di sotto di V_L l'isoterma diventa praticamente verticale, segno dell'incomprimibilità del liquido. La pressione costante che caratterizza il cambiamento di fase si chiama *tensione di vapore saturo* (o *tensione di vapore del liquido*). Si nota che, al crescere della temperatura, il tratto $G_S L_S$ è ridotto ad un punto, il punto C detto *punto critico*. L'isoterma passante per C è detta isoterma critica e ha un flesso a tangente orizzontale. Le coordinate termodinamiche dello stato C si indicano col nome di *temperatura*

critica T_C , pressione critica p_C e volume critico V_C . Il punto critico è il punto di massima pressione e temperatura in cui si ha equilibrio tra le fasi liquido e vapore.

Una rappresentazione completa evidentemente deve essere tridimensionale (vedi Figura 3.4.3), in coordinate P , V e T : i diagrammi PT e PV sono proiezioni sui piani (P, T) e (P, V) ortogonali tra loro. Le stesse proprietà si possono vedere in entrambi, però assunto un aspetto diverso. Per esempio, gli stati di equilibrio con tre fasi, che nel diagramma PV giacciono su una linea, nel diagramma PT sono rappresentati da un punto, che è l'intersezione tra la linea tripla con il piano (P, T)

Testo esame

Un blocco di ghiaccio di massa m_1 alla temperatura T_1 si trova all'interno di un contenitore adiabatico. Molto rapidamente vengono immessi nel contenitore un corpo solido di massa m_2 , calore specifico costante c e temperatura T_2 e una massa m_3 di acqua alla temperatura T_3 . Si osserva che la temperatura di equilibrio è T_{eq} . Calcolare il valore di m_1 .

[Dati: $m_2 = 200 \text{ g}$, $m_3 = 150 \text{ g}$, $T_1 = -25^\circ\text{C}$, $T_2 = 45^\circ\text{C}$, $T_3 = 15^\circ\text{C}$, $T_{eq} = -10^\circ\text{C}$, $c_{gh} = 2051 \text{ J/kgK}$, $c = 900 \text{ J/kgK}$, $\lambda_{gh} = 3.3 \cdot 10^5 \text{ J/kg}$]

Soluzione:

Il blocco di ghiaccio di massa incognita m_1 assorbe calore passando dalla temperatura di -25°C alla temperatura di equilibrio -10°C . Le altre due masse, invece, cedono calore riducendo la propria temperatura da quella iniziale a quella di equilibrio. Essendo il contenitore adiabatico, dal bilancio energetico deve essere:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = 0 \Rightarrow Q_1 = -Q_2 - Q_3$$

Dove:

$$Q_1 = m_1 c_{gh} \Delta T_1$$

$$Q_2 = m_2 c \Delta T_2$$

$$Q_3 = m_3 c_{ac} \Delta T'_3 - m_3 \lambda_{gh} + m_3 c_{gh} \Delta T''_3$$

Dove:

$$\Delta T_1 = T_{eq} - T_1 = 263 \text{ K} - 248 \text{ K} = 15 \text{ K}$$

$$\Delta T_2 = T_{eq} - T_2 = 263 \text{ K} - 318 \text{ K} = -55 \text{ K}$$

$$\Delta T'_3 = T_0 - T_3 = 273 \text{ K} - 288 \text{ K} = -15 \text{ K}$$

$$\Delta T''_3 = T_{eq} - T_0 = 263 \text{ K} - 273 \text{ K} = -10 \text{ K}$$

Quindi:

$$Q_2 = m_2 c \Delta T_2 = -0.2 \text{ kg} \cdot 900 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot 55 \text{ K} = -9900 \text{ J}$$

$$Q_3 = m_3 c_{ac} \Delta T'_3 - m_3 \lambda_{gh} + m_3 c_{gh} \Delta T''_3 =$$

$$= 0.15 \text{ kg} \left(-4186 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot 15 \text{ K} - 3.3 \times 10^5 \frac{\text{J}}{\text{kg}} - 2051 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot 10 \text{ K} \right) = -61995 \text{ J}$$

Quindi:

$$m_1 c_{gh} \Delta T_1 = -Q_2 - Q_3 \Rightarrow m_1 = -\frac{Q_2 + Q_3}{c_{gh} \Delta T_1} = \frac{9900 + 61995}{2051 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot 15 \text{ K}} \text{ J} = 2.34 \text{ kg}$$

3.4.c. Entalpia H nelle transizioni di fase

Per gli scambi di calore a pressione costante, vediamo come cambia la funzione termodinamica Entalpia H . La funzione entalpia è data dalla seguente:

$$H = U + PV \tag{3.4.4}$$

Osserviamo immediatamente che nel caso di una trasformazione a pressione costante la variazione di entalpia è pari a

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V = Q_p - L + P\Delta V \quad 3.4.5$$

ed è pari al calore scambiato a pressione costante:

$$\Delta H = Q_p \quad 3.4.6$$

Per tale motivo per lo scambio di calore a pressione costante, e in particolare per le transizioni di fase utilizziamo la variazione di Entalpia, che computa sia la variazione di energia interna sia il lavoro di espansione:

$$\begin{cases} \Delta H_f = Q_f \\ \Delta H_e = Q_e \end{cases} \quad 3.4.7$$

Esercizio

Una mole di gas ideale passa dallo stato A allo stato B con una trasformazione isobara in cui: $\Delta H = 2269.72 J$, $\Delta U = 1621.23 J$. Indicare se il gas è biatomico o monoatomico. Determinare la differenza tra le temperature T_A e T_B .

Soluzione:

Partendo dalla definizione di entalpia, si ha:

$$H = U + PV \Leftrightarrow \Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

Essendo la trasformazione isobara, si ha:

$$\Delta H = Q_p = nc_p(T_B - T_A)$$

Mentre vale la seguente per la variazione di energia interna del sistema:

$$\Delta U = nc_v(T_B - T_A)$$

Facendo il rapporto $\frac{\Delta H}{\Delta U}$, si ha:

$$\frac{\Delta H}{\Delta U} = \frac{nc_p(T_B - T_A)}{nc_v(T_B - T_A)} = \frac{c_p}{c_v} = \gamma$$

Ovvero:

$$\gamma = \frac{\Delta H}{\Delta U} = \frac{2269.72}{1621.23} = 1.4 = \frac{7}{5} \Leftrightarrow \text{gas biatomico (attivi 5 gdl)}$$

Ora, sapendo che il gas è biatomico, la differenza di temperatura, $T_B - T_A$, può essere trovata da una delle due espressioni per ΔH o ΔU . Quindi:

$$\Delta H = nc_p(T_B - T_A) \Rightarrow \Delta T = T_B - T_A = \frac{\Delta H}{nc_p} = \frac{\Delta H}{\frac{5}{2}nR} = \frac{2269.72 J}{\frac{7}{2} \cdot 1 \text{ mol} \cdot 8.314 \frac{J}{\text{mol} \cdot K}} = 78 K$$

4. 2° Principio della Termodinamica

Il primo principio della termodinamica non è altro che un bilancio energetico relativo allo scambio di energia tra sistema e ambiente. Esso stabilisce solo che il bilancio energetico sia corretto, non si preoccupa di verificare se la trasformazione è fisicamente possibile. Se prendiamo ad esempio il caso dei due corpi messi a contatto, osserveremo sempre che il corpo caldo si raffredda, il corpo freddo si riscalda, si raggiunge la temperatura di equilibrio con un trasferimento di calore dal corpo caldo al corpo freddo. Il bilancio energetico ci permette di calcolare la temperatura di equilibrio se assumiamo che lo stato termico finale sia lo stesso per i due corpi.

Potremmo tuttavia immaginare una trasformazione termodinamica in cui il corpo caldo si riscalda e il corpo freddo si raffredda, e chiederci quanto calore è passato dal corpo freddo al corpo caldo. Il primo principio richiede anche in questo caso che il bilancio energetico sia rispettato e fornisce la risposta, anche se la trasformazione non è possibile nella realtà. Ne deriviamo quindi che il primo principio non pone vincoli alle trasformazioni termodinamiche, sono tutte possibili purché sia rispettato il bilancio energetico. Sappiamo però dall'esperienza che alcune trasformazioni non avvengono spontaneamente, come abbiamo visto ad esempio il trasferimento del calore da un corpo freddo a un corpo caldo. Ciò si può realizzare solo mediante l'apporto di un lavoro esterno, come nel caso del frigorifero.

4.1. Enunciati del 2° principio della termodinamica

È evidente che la natura segue spontaneamente il suo corso finché non vi è un'azione esterna che ne modifichi il risultato, e che ci sono trasformazioni che in natura non avvengono spontaneamente. Quali sono? Il *Secondo Principio della termodinamica* risponde a tale domanda mediante i seguenti due enunciati:

Enunciato di Clausius (Figura 4.1.1):

È impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia quello di trasferire calore da un corpo più freddo a uno più caldo senza l'apporto di lavoro esterno.

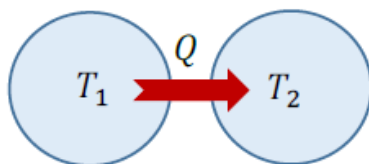


Figura 4.1.1 Rappresentazione grafica dell'enunciato di Clausius con $T_1 < T_2$.

Enunciato di Kelvin-Planck (Figura 4.1.2):

È impossibile realizzare una trasformazione ciclica il cui unico risultato sia la trasformazione in lavoro di tutto il calore assorbito da una sola sorgente termica.

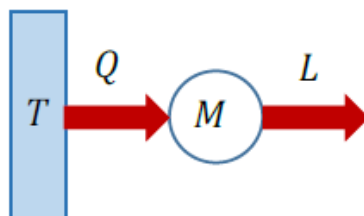


Figura 4.1.2 Rappresentazione grafica dell'enunciato di Kelvin-Planck.

Il primo enunciato riguarda l'equilibrio termico di due corpi isolati, come discusso precedentemente. Il secondo riguarda le macchine termiche, e sostanzialmente ci dice che è impossibile realizzare una macchina termica con rendimento $\eta = 1$.

Per comprendere meglio il secondo enunciato del secondo principio prendiamo in esame trasformazioni reversibili di un gas perfetto e cerchiamo di realizzare un ciclo con massimo rendimento. Convienne partire da una trasformazione isoterma con la quale si riesce a trasformare tutto il calore assorbito dalla sorgente termica in lavoro, ricordiamo, infatti, dal I Principio, che $\Delta U = 0$, e quindi $L = Q$, il cui valore è dato dall'Eq. (3.2.25).

Se ci fermassimo qui avremmo trasformato tutto il calore in lavoro, ma il II enunciato riguarda le macchine termiche, cioè trasformazioni cicliche. Per realizzare un ciclo dobbiamo tornare in A, e assumiamo di farlo con trasformazioni reversibili, rappresentabili da curve sul piano PV . Abbiamo tre modi per tornare in A come mostrato in Figura 4.1.3:

- sulla stessa curva isoterma;
- passiamo di sopra;
- passiamo di sotto.

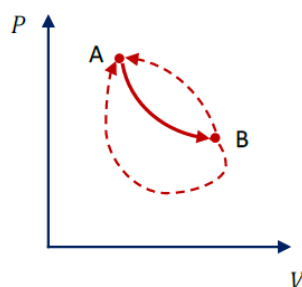


Figura 4.1.3 Ciclo termodinamico.

Tornare sulla stessa isoterma è inutile perché restituiamo alla sorgente il calore che ci ha fornito, compiendo un pari lavoro dall'esterno. Risulta tutto nullo, $\Delta U = 0$, $L = 0$, $Q = 0$, non ha nemmeno senso parlare del rendimento del ciclo.

Prima di esaminare gli altri due casi, ricordiamo che nell'ipotesi siano trasformazioni reversibili esse fanno uso di un numero infinito di sorgenti termiche ideali con le quali scambiano quantità infinitesime di calore, e pertanto non si verificano le condizioni del secondo enunciato (scambia calore

con una sola sorgente). Vale la pena notare comunque che se prendiamo la trasformazione superiore, il ciclo è percorso in verso antiorario, il lavoro è negativo e quindi bisogna fornirlo dall'esterno (*ciclo frigorifero*). Se consideriamo la trasformazione inferiore, l'area del ciclo è positiva, la macchina compie un lavoro, ma deve trasferire parte del calore assorbito sull'isoterma alle sorgenti termiche più fredde con cui entra in contatto. L'unica possibilità che possiamo immaginare è una trasformazione adiabatica che ci riporta da B ad A . Ma abbiamo visto che l'adiabatica reversibile ha una pendenza maggiore dell'isoterma e quindi non potrà mai unire i punti A e B . Ci sono altre possibilità? L'espansione libera e adiabatica irreversibile che non scambia né calore né lavoro con l'ambiente ha gli estremi su una stessa isoterma, può servire? Basta notare che per tornare in A occorre comprimere il gas, e quindi non possiamo farlo con una espansione libera.

4.2. Macchine termiche, ciclo di Carnot

Se con una sola adiabatica reversibile non riusciamo a tornare in A , abbiamo bisogno di chiudere il ciclo con altre trasformazioni. Il ciclo reversibile più semplice è il *ciclo di Carnot* (Figura 4.2.1), che fa uso solo di due sorgenti termiche, esso esegue due trasformazioni isoterme e due adiabatiche reversibili.

Chiamiamo T_c la temperatura della sorgente calda sull'isoterma $A \rightarrow B$, e T_f la temperatura della sorgente fredda sull'isoterma $C \rightarrow D$. Il calore è scambiato solo sulle isoterme, esso è assorbito sul tratto AB ed è ceduto sul tratto DC , abbiamo infatti:

$$\begin{cases} Q_{ass} = nRT_c \ln \frac{V_B}{V_A} \\ Q_{ced} = nRT_f \ln \frac{V_D}{V_C} \end{cases} \quad 4.2.1$$

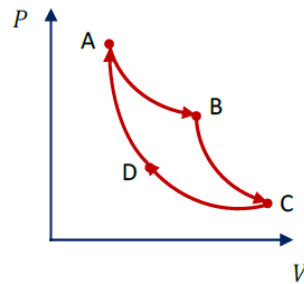


Figura 4.2.1 Ciclo di Carnot.

Il rendimento del ciclo è pari a:

$$\eta = 1 + \frac{Q_{ced}}{Q_{ass}} = 1 - \frac{nRT_f \ln \frac{V_D}{V_C}}{nRT_c \ln \frac{V_B}{V_A}} = 1 - \frac{T_f \ln \frac{V_D}{V_C}}{T_c \ln \frac{V_B}{V_A}} \quad 4.2.2$$

Possiamo dimostrare che il rapporto dei logaritmi è pari a 1 sfruttando l'equazione dell'adiabatica reversibile:

$$TV^{\gamma-1} = \text{costante} \quad 4.2.3$$

Sulle due adiabatiche scriviamo:

$$\begin{cases} T_B V_B^{\gamma-1} = T_C V_C^{\gamma-1} \\ T_A V_A^{\gamma-1} = T_D V_D^{\gamma-1} \end{cases} \quad 4.2.4$$

Calcolando il rapporto tra le due, abbiamo:

$$\left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_C}{V_D}\right)^{\gamma-1} \Leftrightarrow \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D} \quad 4.2.5$$

Il rapporto dei logaritmi, pertanto, si semplifica e abbiamo:

$$\eta = 1 - \frac{T_f}{T_c} \quad 4.2.6$$

Da questa relazione vediamo che il rendimento è elevato se è basso il rapporto delle temperature (in Kelvin), e che il rendimento del ciclo tende a 1 quando la temperatura della sorgente fredda tende allo zero assoluto.

4.2.a. Teorema di Carnot

La *macchina di Carnot* è la più semplice macchina reversibile che lavora con due sorgenti termiche soltanto. Carnot ha dimostrato che il rendimento di questa macchina ideale è anche il massimo possibile ottenibile da una macchina qualsiasi che lavora con due sorgenti. A tale scopo consideriamo due macchine, una reversibile (Carnot) e l'altra irreversibile, e chiamiamo i rendimenti delle due macchine η_R e η_I , rispettivamente (Figura 4.2.2). Il *teorema di Carnot* dimostra che se le due macchine lavorano con le stesse due sorgenti termiche, allora:

$$\eta_I \leq \eta_R \quad 4.2.7$$

Per dimostrare il teorema ragioniamo per assurdo, supponiamo che sia:

$$\eta_I > \eta_R \quad 4.2.8$$

che dalla definizione di rendimento diventa:

$$\frac{L_I}{Q_I^A} > \frac{L_R}{Q_R^A} \quad 4.2.9$$

Assumiamo ora che le due macchine assorbano la stessa quantità di calore:

$$Q_I^A = Q_R^A \quad 4.2.10$$

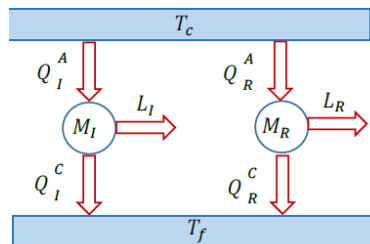


Figura 4.2.2 Bilancio energetico di una macchina reversibile e di una irreversibile.

Ne discende che:

$$L_I^A > L_R^A \quad 4.2.11$$

Quindi, a parità di calore assorbito, secondo l'ipotesi, la macchina irreversibile dovrebbe fornire un lavoro maggiore di quella reversibile. Se ciò è vero, possiamo modificare lo schema invertendo il funzionamento della macchina reversibile (Figura 4.2.3), sappiamo che ciò si realizza invertendo il segno a calore e lavoro ottenendo in tal modo una macchina frigorifera che sottrae calore alla sorgente fredda e cede calore alla sorgente calda. Definiamo le seguenti quantità:

$$\begin{cases} \bar{Q}_R^A = -Q_R^A \\ \bar{Q}_R^C = -Q_R^C \\ \bar{L}_R = -L_R \end{cases} \quad 4.2.12$$

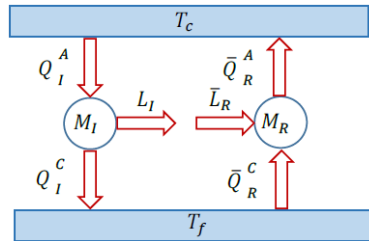


Figura 4.2.3 Bilancio energetico dopo aver invertito il funzionamento della macchina reversibile.

Ora essendo le quantità di calore \bar{Q}_R^A e Q_I^A uguali ed opposte, possiamo fornire direttamente la quantità di calore \bar{Q}_R^A alla macchina irreversibile, rendendo in tal modo inutile la presenza della sorgente calda (Figura 4.2.4). Inoltre, data l'ipotesi iniziale (Eq. (4.2.11)), possiamo utilizzare parte dell'energia meccanica fornita dalla macchina irreversibile per far funzionare quella reversibile.

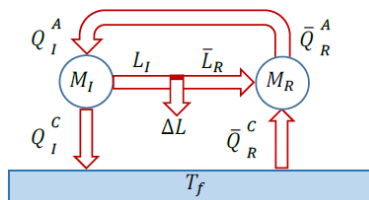


Figura 4.2.4 Bilancio energetico dopo la rimozione della sorgente calda.

Nel nuovo schema possiamo vedere un'unica macchina termica che assorbe una quantità di calore $\bar{Q}_R^C - Q_I^C$ che trasforma interamente in energia meccanica ΔL , ma questo risultato è in contrasto con il II enunciato del II principio, pertanto, l'ipotesi "per assurdo" non è corretta e possiamo affermare che:

$$\eta_I \leq \eta_R \quad 4.2.13$$

Nessuna macchina che lavora con due sorgenti termiche può superare il rendimento della macchina reversibile di Carnot.

Il *teorema di Carnot* risulta valido anche per macchine che lavorano con più sorgenti: la macchina che funziona in modo reversibile è sempre quella il cui rendimento è il limite superiore dei rendimenti possibili; non esiste però una formula generale come l'Eq. (4.2.6).

Testo esame

Un gas ideale monoatomico compie il ciclo termodinamico reversibile mostrato in figura. La trasformazione AB è isoterma, le BC e DA sono isocore e la CD è isobara. Determinare il rendimento termodinamico del ciclo.

[Dati: $V_B/V_A=10$, $p_B/p_C=5$]

Soluzione:

Calcolo il rendimento mediante la seguente:

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

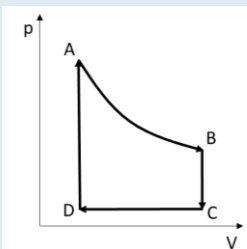
$A \rightarrow B$ isoterma, quindi $\Delta U_{AB} = 0$ e:

$$Q_{AB} = W_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} p dV = nRT_A \ln \frac{V_B}{V_A} = nRT_A \ln 10 > 0 \rightarrow \text{calore assorbito}$$

$B \rightarrow C$ isocora, quindi $L_{BC} = 0$. Allora:

$$Q_{BC} = n c_V (T_C - T_B) = \frac{3}{2} nR (T_C - T_A) < 0 \rightarrow \text{calore ceduto}$$

$C \rightarrow D$ isobara, quindi:



$$Q_{CD} = nc_p(T_D - T_C) = \frac{5}{2}nR(T_D - T_C) < 0 \rightarrow \text{calore ceduto}$$

$D \rightarrow A$ isocora, quindi $L_{DA} = 0$. Allora:

$$Q_{DA} = nc_v(T_A - T_D) = \frac{3}{2}nR(T_A - T_D) > 0 \rightarrow \text{calore assorbito}$$

Allora posso trovare i termini Q_{ass} e Q_{ced} necessari a trovare il rendimento.

$$Q_{ass} = nRT_A \ln 10 + \frac{3}{2}nR(T_A - T_D) = nRT_A \left(\ln 10 + \frac{3}{2} \left(1 - \frac{T_D}{T_A} \right) \right)$$

$$Q_{ced} = \frac{3}{2}nR(T_C - T_A) + \frac{5}{2}nR(T_D - T_C) = \frac{nRT_A}{2} \left[3 \left(\frac{T_C}{T_A} - 1 \right) + 5 \left(\frac{T_D}{T_A} - \frac{T_C}{T_A} \right) \right]$$

Quindi, non ci resta che valutare i rapporti tra le temperature:

$$\frac{T_D}{T_A} = \frac{p_D V_D}{nRT_A} = \frac{p_C V_A}{nRT_A} = \frac{p_C V_B}{10nRT_A} = \frac{p_C}{10p_B} = \frac{1}{50}$$

$$\frac{T_C}{T_A} = \frac{p_C V_C}{nRT_A} = \frac{p_C V_B}{nRT_A} = \frac{p_C}{p_B} = \frac{1}{5}$$

Quindi trovo il rendimento:

$$\eta = 1 - \frac{\left| \frac{nRT_A}{2} \left[3 \left(\frac{T_C}{T_A} - 1 \right) + 5 \left(\frac{T_D}{T_A} - \frac{T_C}{T_A} \right) \right] \right|}{nRT_A \left(\ln 10 + \frac{3}{2} \left(1 - \frac{T_D}{T_A} \right) \right)} = 1 - \frac{\left| \left[3 \left(\frac{1}{5} - 1 \right) + 5 \left(\frac{1}{50} - \frac{1}{5} \right) \right] \right|}{2 \left(\ln 10 + \frac{3}{2} \left(1 - \frac{1}{50} \right) \right)} = 1 - \frac{3.3}{7.55} = 0.563$$

Una macchina di Carnot che scambia calore con le sorgenti alle temperature T_A e T_D avrebbe, al massimo, il seguente rendimento:

$$\eta = 1 - \frac{T_D}{T_A} = 1 - \frac{1}{50} = 0.98$$

4.3. Disuguaglianza di Clausius

Il risultato del teorema di Carnot è espresso anche in termini di calori e temperature. Al fine di una generalizzazione che faremo in seguito chiameremo T_1, T_2 le temperature delle sorgenti e Q_1, Q_2 i calori scambiati, assumiamo $T_1 > T_2$. La relazione (3.2.38) può essere scritta come:

$$1 + \frac{Q_{ced}}{Q_{ass}} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} \tag{4.3.1}$$

Semplificando e raggruppando i termini abbiamo:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \tag{4.3.2}$$

Dove il simbolo di uguaglianza si applica per il ciclo reversibile.

Consideriamo ora una macchina che esegue tanti cicli di Carnot scambiando calore con N sorgenti termiche a temperature T_1, T_2, \dots, T_N , e che con ciascuna di esse scambia una quantità di calore Q_1, Q_2, \dots, Q_N , come mostrato in Figura 4.3.1. La disuguaglianza ricavata con il teorema di Carnot si generalizza su tutte le sorgenti:

$$\sum_{j=1}^N \frac{Q_j}{T_j} \leq 0 \tag{4.3.3}$$

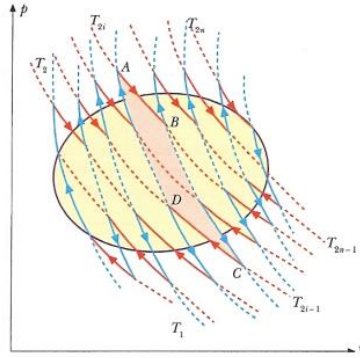


Figura 4.3.1 Bilancio energetico dopo la rimozione della sorgente calda.

Se utilizziamo un numero infinito di sorgenti con le quali il sistema scambia quantità di calore infinitesimo δQ , mediante cicli infinitesimi di Carnot (tratti infinitesimi di isoterme e adiabatiche), si può riprodurre una trasformazione ciclica qualsiasi, e la sommatoria diventa un integrale sul ciclo:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad 4.3.4$$

Che prende il nome di *disuguaglianza di Clausius* (1854).

4.4. Entropia e 2° Principio

4.4.a. La funzione di stato Entropia

Per un ciclo reversibile abbiamo:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad 4.4.1$$

L'integrale su un ciclo chiuso è nullo, troviamo una relazione molto simile al lavoro nullo su un percorso chiuso di una forza conservativa. Infatti, se dividiamo il percorso chiuso in due trasformazioni tra gli stati A e B, abbiamo:

$$\left(\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_I + \left(\int_B^A \frac{\delta Q}{T} \right)_{II} = 0 \Leftrightarrow \left(\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_I = - \left(\int_B^A \frac{\delta Q}{T} \right)_{II} \quad 4.4.2$$

Essendo la II trasformazione reversibile, possiamo invertire il verso cambiando il segno del calore scambiato:

$$\left(\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_I = \left(\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_{II} \quad 4.4.3$$

Troviamo quindi che l'integrale fornisce lo stesso valore sulle due trasformazioni reversibili, e ne deduciamo su qualunque altra trasformazione reversibile che porta il sistema da A a B. Se l'integrale non dipende dalla trasformazione, esso dipende dallo stato iniziale e stato finale, per cui, come già fatto per l'energia potenziale, possiamo esprimerlo come:

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} = S(B) - S(A) \quad 4.4.4$$

La funzione S è chiamata *Entropia* ed è misurata in $\frac{J}{K}$.

4.4.b. Legge dell'Entropia per una trasformazione adiabatica

La variazione di entropia può essere calcolata solo su una trasformazione reversibile, anche quando ci troviamo in presenza di una trasformazione irreversibile da A a B. Per il calcolo dell'entropia

scegliamo una qualunque trasformazione reversibile che ci porta da A a B . A dimostrazione di quanto detto, consideriamo un ciclo in cui la prima trasformazione da A a B è irreversibile come in Figura 4.4.1.

Ripetiamo quanto fatto in precedenza ricordando ora che l'integrale di Clausius è minore di zero:

$$\left(\int_A^B \frac{\delta Q}{T}\right)_I + \left(\int_B^A \frac{\delta Q}{T}\right)_{II} < 0 \quad 4.4.5$$

In maniera analoga abbiamo:

$$\left(\int_A^B \frac{\delta Q}{T}\right)_I < -\left(\int_B^A \frac{\delta Q}{T}\right)_{II} \quad 4.4.6$$

Ed essendo la trasformazione II reversibile abbiamo:

$$\left(\int_A^B \frac{\delta Q}{T}\right)_I < \left(\int_A^B \frac{\delta Q}{T}\right)_{II} \quad 4.4.7$$

Dove l'integrale al secondo membro sulla trasformazione reversibile definisce la variazione di entropia:

$$\left(\int_A^B \frac{\delta Q}{T}\right)_{II} < S(B) - S(A) \quad 4.4.8$$

Ciò dimostra che il calcolo dell'integrale sulla trasformazione irreversibile che va da A a B è minore della variazione di entropia, che può essere calcolata solo su una trasformazione reversibile.

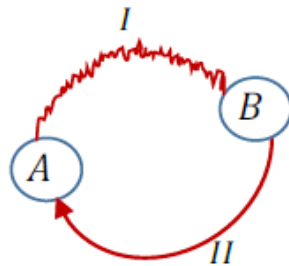


Figura 4.4.1 Trasformazione reversibile e irreversibile per muoversi tra gli stati A e B .

Una importante conseguenza di tale relazione deriva dal considerare trasformazioni reali adiabatiche in cui non c'è scambio di calore, e per le quali otteniamo:

$$S(B) - S(A) > 0 \quad 4.4.9$$

In una trasformazione adiabatica reale (irreversibile) l'entropia non può diminuire.

Un sistema isolato che compie una trasformazione spontanea irreversibile evolve sempre verso stati che implicano un aumento della sua entropia. Poiché l'Universo è un sistema isolato, ogni trasformazione in natura comporta un aumento complessivo dell'entropia nell'Universo. Il concetto di entropia afferma l'asimmetria della natura, e costituisce l'enunciato più generale del II Principio della Termodinamica (o "principio dell'entropia"):

Qualunque trasformazione spontanea è accompagnata da un aumento dell'entropia dell'universo. Per tali motivi l'entropia è chiamata anche freccia del tempo in quanto stabilisce in che direzione il tempo scorre (nella direzione della crescita dell'entropia).

4.4.c. Entropia di un gas perfetto

Si consideri un gas perfetto in uno stato di equilibrio termodinamico A che attraverso una trasformazione qualunque (reversibile o irreversibile) passa nello stato B . Per il calcolo della variazione di entropia utilizziamo la definizione:

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{\delta Q_R}{T} \quad 4.4.10$$

Dove abbiamo utilizzato il simbolo δQ_R per specificare che operiamo con una trasformazione reversibile che va da A a B . Dal primo principio ricaviamo:

$$\delta Q_R = dU + PdV \quad 4.4.11$$

Sostituendo abbiamo:

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{dU + PdV}{T} = \int_A^B \frac{n\tilde{c}_V dT + PdV}{T} \quad 4.4.12$$

E utilizziamo la legge dei gas perfetti otteniamo:

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{n\tilde{c}_V dT}{T} + \int_A^B \frac{PdV}{T} = \int_A^B \frac{n\tilde{c}_V dT}{T} + \int_A^B \frac{nRdV}{V} \quad 4.4.13$$

Integrando:

$$S(B) - S(A) = n\tilde{c}_V \ln \frac{T_B}{T_A} + nR \ln \frac{V_B}{V_A} \quad 4.4.14$$

È immediato ricavare la funzione entropia per un gas perfetto:

$$S(T, V) = n\tilde{c}_V \ln T + nR \ln V \quad 4.4.15$$

Esercizio

Cinque moli di gas ideale biatomico sono contenute, alla temperatura $t_1 = 250^\circ\text{C}$, nel volume V_1 di un cilindro connesso ad un altro cilindro da un rubinetto chiuso. Il gas compie nel primo cilindro una espansione adiabatica reversibile, fino ad occupare un volume $V' = 4V_1$. Si apre poi il rubinetto e il gas fluisce nel secondo cilindro, inizialmente vuoto, di volume $V_2 = V_1$. Il sistema è termicamente isolato e con pareti rigide. Calcolare ΔU e ΔS di ciascuna trasformazione.

Soluzione:

Adiabatica. La prima trasformazione è un'adiabatica reversibile, pertanto, la variazione di entropia totale sarà pari a $\Delta S_1 = 0$. Invece, la variazione di energia interna al sistema sarà pari a:

$$\Delta U = n c_V (T' - T_1)$$

Per trovare ΔU , dobbiamo prima calcolare la temperatura finale della trasformazione T' . Essendo una trasformazione adiabatica, sappiamo che:

$$pV^\gamma = \text{cost.} \Leftrightarrow TV^{\gamma-1} = \text{cost.}$$

Quindi:

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T' V'^{\gamma-1} \Rightarrow T' = \frac{T_1 V_1^{\gamma-1}}{V'^{\gamma-1}} = \frac{T_1 V_1^{\gamma-1}}{4^{\gamma-1} V_1^{\gamma-1}} = \frac{T_1}{4^{\gamma-1}} = 300.4 \text{ K}$$

Da cui:

$$\Delta U = n c_V (T' - T_1) = \frac{5}{2} n R (T' - T_1) = \frac{5}{2} 5 \text{ mol} \cdot 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} (300.4 - 523) \text{ K} = -23 \text{ kJ}$$

Espansione libera. La seconda trasformazione è un'espansione libera (vedi esperimento di Joule). La variazione di energia interna di un sistema dipende unicamente dalla sua temperatura. Durante un'espansione libera di un gas ideale è $T_i = T_f$, quindi è $\Delta U_2 = 0$.

Per quanto riguarda la variazione di entropia, essendo la trasformazione irreversibile, dobbiamo scegliere una conveniente trasformazione reversibile tra gli stessi stati iniziale e finale. Scegliamo un'espansione isoterma reversibile dallo stato (p_i, V_i, T_i) allo stato (p_f, V_f, T_f) . Varrà la seguente:

$$\Delta S_2 = \int_{\Delta Q} \frac{dQ}{T} = \int_{V_i}^{V_f} \frac{pdV}{T} = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRdV}{V} = nR \ln \frac{V_f}{V_i} = 5 \text{ mol} \cdot 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \ln \frac{5}{4} = 9.28 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Dove $V_f = 5V_1$ e $V_i = 4V_1$.

Esercizio

Un cilindro con pareti adiabatiche è chiuso da un pistone isolante, scorrevole senza attrito. Il volume interno di 72 dm^3 è diviso a metà da una parete diatermica fissa. Entrambe le parti sono riempite con un gas ideale avente $c_v = 16.6 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$, $P = 1 \text{ bar}$ e $t = 0^\circ\text{C}$. Si comprime reversibilmente il gas nella parte A fino a che la pressione nella parte B è $P_B = 2 \text{ bar}$. Calcolare, per il gas contenuto in A, il volume V_A , il lavoro L_A e la variazione di entropia ΔS_A .

Soluzione:

Il cilindro, inizialmente, è suddiviso in due regioni di pari volume. La regione A chiusa dal pistone può variare il proprio volume, mentre la regione B ha volume costante. La trasformazione è inoltre reversibile. Quindi:

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = 0 \Rightarrow \Delta S_B = -\Delta S_A$$

Dove ΔS_B è data dalla seguente:

$$\Delta S_B = \int_{\Delta Q} \frac{dQ}{T} = \int_{T_0}^{T_B} \frac{n c_v dT}{T} = n c_v \ln \frac{T_B}{T_0}$$

Dove $T_B = T_A$ è la temperatura all'equilibrio dopo la trasformazione. In B, essendo V costante, si ha:

$$\frac{p}{T} = \text{cost.} \Rightarrow \frac{p_B}{T_B} = \frac{p_0}{T_0} \Rightarrow T_B = \frac{p_B}{p_0} T_0 = 2T_0$$

Inoltre, il numero di moli di gas in B è:

$$n_B = n_A = n = \frac{p_0 V_0}{RT_0} = 1.5852 \text{ mol}$$

Quindi:

$$\Delta S_A = -\Delta S_B = -n c_v \ln \frac{T_B}{T_0} = -c_v \frac{p_0 V_0}{RT_0} \ln 2 = -18.2 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Per la generica trasformazione reversibile in A vale la seguente:

$$\Delta S_A = n c_v \ln \frac{T_A}{T_0} + nR \ln \frac{V_A}{V_0} = -\Delta S_A + nR \ln \frac{V_A}{V_0}$$

Risolvendo rispetto a V_A , si ha:

$$2\Delta S_A = nR \ln \frac{V_A}{V_0} \Rightarrow V_A = V_0 e^{\frac{2\Delta S_A}{nR}}$$

Quindi, numericamente, è:

$$V_A = 36 \text{ dm}^3 e^{-\frac{2 \cdot 18.2 \frac{\text{J}}{\text{K}}}{1.5852 \text{ mol} \cdot 8.314 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}}} = 36 \text{ dm}^3 e^{-2.76} = 2.27 \text{ dm}^3$$

Infine, troviamo la variazione di energia interna del sistema. Si ha:

$$\Delta U = -(L_A + L_B) = -L_A$$

Essendo il cilindro a pareti adiabatiche ($Q = 0$) e la regione B a volume costante ($L_B = 0$). Si ha, allora, la seguente:

$$\begin{aligned} L_A = -\Delta U &= -(n_A + n_B)c_v(T_A - T_0) = -2n c_v T_0 \\ &= -2 \cdot 1.5852 \text{ mol} \cdot 16.6 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \cdot 273 \text{ K} = -14368 \text{ J} = -14.4 \text{ kJ} \end{aligned}$$

4.4.d. Entropia per un solido indeformabile

Per un solido indeformabile abbiamo visto che lo scambio di calore reversibile dipende solo dalla variazione di temperature:

$$S(B) - S(A) = \int_A^B n \tilde{c}_v \frac{dT}{T} \quad 4.4.16$$

Ricordiamo inoltre che il calore molare $\tilde{c}_v = 3R$, secondo la *legge di Dulong Petit*. Otteniamo:

$$S(B) - S(A) = n \tilde{c}_v \ln \frac{T_B}{T_A} = 3nR \ln \frac{T_B}{T_A} \quad 4.4.17$$

e la funzione entropia:

$$S(T) = n\tilde{c}_V \ln T = 3nR \ln T \quad 4.4.18$$

4.4.e. Entropia in una sorgente termica ideale

Ricordiamo che una sorgente termica scambia calore Q_s senza cambiare la sua temperatura T_s , pertanto possiamo scrivere:

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{\delta Q_R}{T} \quad 4.4.19$$

Ricaviamo:

$$S(B) - S(A) = \frac{Q_s}{T} \quad 4.4.20$$

Esercizio

Una mole di gas ideale monoatomico esegue un ciclo ABCA in cui: AB è una espansione isobara che ne raddoppia il volume; BC una trasformazione isocora irreversibile, realizzata ponendo il gas a contatto con una sorgente a temperatura T_C ; CA una compressione isoterma reversibile. Calcolare il rendimento del ciclo e la variazione di entropia dell'universo.

Soluzione:

Il rendimento di un ciclo termico può essere calcolato mediante la seguente:

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

Quindi valutiamo il calore trasferito durante il ciclo ABCA.

$A \rightarrow B$, isobara reversibile.

Durante la trasformazione a pressione costante, il calore è dato dalla seguente:

$$Q_{AB} = nc_p(T_B - T_A)$$

Ma:

$$p_B V_B = p_A 2V_A = nRT_B = 2nRT_A \Rightarrow T_B = 2T_A$$

Quindi:

$$Q_{AB} = nc_p(T_B - T_A) = nc_p T_A > 0$$

$B \rightarrow C$, isocora irreversibile.

Durante la trasformazione a volume costante, il lavoro è pari a zero ($L_{BC} = 0$) e il calore è dato dalla seguente:

$$Q_{BC} = nc_V(T_C - T_B) = nc_V(T_A - T_B) = -nc_V T_A < 0$$

$C \rightarrow A$, isoterma reversibile.

Durante la trasformazione a temperatura costante, la variazione di energia interna è nulla ($\Delta U_{CA} = 0$), quindi il calore scambiato è dato dalla seguente:

$$Q_{CA} = \int_{V_C}^{V_A} p dV = \int_{V_C}^{V_A} \frac{nRT_A}{V} dV = nRT_A \ln \frac{V_A}{V_C} = nRT_A \ln \frac{V_A}{2V_A} = -nRT_A \ln 2 < 0$$

Valutiamo, quindi, il rendimento del ciclo e si ha:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_{ced}|}{Q_{ass}} = 1 - \frac{nc_V T_A + nRT_A \ln 2}{nc_p T_A} = 1 - \frac{\frac{3}{2}R + R \ln 2}{\frac{5}{2}R} = \frac{2 - 2 \ln 2}{5} = 0.123$$

Infine, valutiamo la variazione di entropia totale dell'universo. Mentre nelle due trasformazioni reversibili la variazione totale di entropia sarà nulla, nella trasformazione irreversibile la variazione di entropia sarà $\Delta S_u > 0$. Nelle due trasformazioni reversibili sarà:

$$\Delta S_{AB} = -\Delta S_{AB,sorg} \text{ e } \Delta S_{CA} = -\Delta S_{CA,sorg}$$

Nella trasformazione irreversibile sarà:

$$\Delta S_{BC} + \Delta S_{BC,sorg} = \Delta S_u$$

Dove:

$$\Delta S_{BC} = \int_B^C \frac{dQ}{T} = \int_{T_B}^{T_C} \frac{nc_V dT}{T} = \int_{T_B}^{T_C} \frac{nc_V dT}{T} = nc_V \ln \frac{T_C}{T_B} = -nc_V \ln 2 = -1 \text{ mol} \cdot \frac{3}{2} \cdot 8.314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \ln 2 = -8.644 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

E

$$\Delta S_{BC,sorg} = - \int_B^C \frac{dQ}{T_A} = - \int_{T_C}^{T_B} \frac{nc_V dT}{T_A} = \frac{nc_V}{T_A} (T_B - T_C) = \frac{nc_V}{T_A} T_A = \frac{3}{2} nR = \frac{3}{2} \cdot 1 \text{ mol} \cdot 8.314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = 12.471 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Concludendo:

$$\Delta S_u = \Delta S_{BC} + \Delta S_{BC,sorg} = -8.644 \frac{\text{J}}{\text{K}} + 12.471 \frac{\text{J}}{\text{K}} = 3.827 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

4.4.f. Entropia in una transizione di fase

Ricordiamo che la transizione di fase avviene a temperatura costante e si comporta pertanto come una sorgente termica. Ad esempio, durante la fusione di una quantità m di ghiaccio (in grammi) alla temperatura di fusione T_f occorre una quantità di calore pari a $Q_f = m\lambda_f$, otteniamo pertanto:

$$S(B) - S(A) = \frac{Q_f}{T_f} = \frac{m\lambda_f}{T_f} \quad 4.4.21$$

Esercizio

Un blocco di stagno di massa $m = 1.5 \text{ kg}$ a temperatura ambiente ($t_A = 20^\circ\text{C}$) viene posto a contatto con una sorgente alla temperatura di fusione dello stagno ($t_F = 232^\circ\text{C}$). Ad equilibrio raggiunto, la variazione di entropia dell'universo vale $\Delta S_{un} = 42.2 \text{ J/K}$. Calcolare il calore specifico dello stagno.

Soluzione:

Conosciamo le temperature di partenza e di arrivo del blocco di stagno. Esso parte dalla temperatura ambiente per arrivare a fondersi. Durante l'intera trasformazione, la variazione di entropia dell'universo (trasformazione irreversibile) è pari a:

$$\Delta S_u = \Delta S_{Sn} + \Delta S_s$$

Dove possiamo trovare la variazione di entropia del blocco di stagno e della sorgente utilizzando il teorema di Clausius. Per lo stagno la variazione di entropia totale è pari a:

$$\Delta S_{Sn} = \int_Q \frac{dQ}{T} = \int_{T_A}^{T_F} \frac{mc_{Sn} dT}{T} + \int_{Q_F} \frac{dQ}{T_F} = mc_{Sn} \ln \frac{T_F}{T_A} + \frac{m\lambda}{T_F}$$

Mentre per la sorgente è vale il seguente:

$$\Delta S_s = \int_Q \frac{dQ}{T} = - \int_{T_A}^{T_F} \frac{mc_{Sn} dT}{T_F} - \int_{Q_F} \frac{dQ}{T_F} = - \left(\frac{mc_{Sn}(T_F - T_A)}{T_F} + \frac{m\lambda}{T_F} \right)$$

Quindi:

$$\Delta S_u = mc_{Sn} \ln \frac{T_F}{T_A} + \frac{m\lambda}{T_F} - \left(\frac{mc_{Sn}(T_F - T_A)}{T_F} + \frac{m\lambda}{T_F} \right) = mc_{Sn} \left(\ln \frac{T_F}{T_A} - \frac{T_F - T_A}{T_F} \right)$$

Risolvendo per c_{Sn} , si ha:

$$c_{Sn} = \frac{\Delta S_u}{m \left(\ln \frac{T_F}{T_A} - \frac{T_F - T_A}{T_F} \right)} = \frac{42.2 \frac{\text{J}}{\text{K}}}{1.5 \text{ kg} \left(\ln \frac{505}{293} - \frac{505 - 293}{505} \right)} = 226 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{kg}}$$