



APPUNTI DELLE LEZIONI DI FISICA  
PER INGEGNERIA

TERMODINAMICA

GAS, LIQUIDI E SOLIDI

LUIGI PALUMBO  
Dipartimento di Scienze di Base e Applicate per l'Ingegneria  
Facoltà di Ingegneria Civile e Industriale

a.a. 2017-18

## SOMMARIO

<b>I. GLI STATI DELLA MATERIA .....</b>	<b>4</b>
I.1 INTRODUZIONE .....	4
I.2 ATOMI E MOLECOLE .....	4
I.2.1 Definizione di mole e numero di Avogadro .....	4
I.2.2 Struttura dell'atomo ipotesi classica .....	4
I.2.3 Struttura dell'atomo ipotesi quantistica, modello di Bohr .....	6
I.2.4 Forze tra atomi e molecole .....	7
I.3 ALCUNE PROPRIETA' MECCANICHE DELLA MATERIA .....	8
I.3.1 Elasticità e comprimibilità dei solidi .....	8
I.3.2 Comprimibilità e pressione nei fluidi .....	11
I.3.3 Comprimibilità e pressione nei gas, Teoria Cinetica .....	13
<b>II. CALORIMETRIA, PROPRIETA' TERMICHE DI GAS E SOLIDI .....</b>	<b>16</b>
II.1 PRINCIPIO ZERO DELLA TERMODINAMICA .....	16
II.3 TEMPERATURA EMPIRICA, TERMOMETRO CELSIUS .....	17
II.3.1 Il termometro .....	17
II.3.2 La caloria e i calorimetri .....	17
II.3.3 Calori latenti di fusione e di evaporazione .....	18
II.4 GAS PERFETTI – TEMPERATURA ASSOLUTA ED ENERGIA .....	18
II.4.1 Leggi sperimentali dei gas perfetti, Scala assoluta temperatura in kelvin .....	18
II.4.2 Gas Perfetti, Temperatura ed energia interna, modello cinetico .....	19
II.4.3 Principio di equipartizione dell'energia .....	20
II.4.3 Principio di equipartizione dell'energia applicato a un gas biatomico .....	20
II.5 PROPRIETA' TERMICHE DEI SOLIDI .....	21
II.5.1 Dilatazione termica dei solidi .....	21
II.5.2 Energia interna di un solido ideale (equipartizione dell'energia) .....	22
<b>III. TRASFORMAZIONI TERMODINAMICHE E I PRINCIPIO .....</b>	<b>23</b>
III.1 TRASFORMAZIONI TERMODINAMICHE TRA STATI DI EQUILIBRIO .....	23
III.1.1 Trasformazioni reversibili e irreversibili .....	25
III.1.2 Calori specifici e calori molari .....	25
III.1.3 Lavoro reversibile in una trasformazione termodinamica .....	29
III.1.4 Lavoro in una trasformazione irreversibile .....	31
III.1.5 Esperienza di Joule, equivalente meccanico della caloria .....	32
III.2 I PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA: BILANCIO ENERGETICO .....	32
III.2.2 Funzione termodinamica Entalpia $H$ .....	33
III.3 TRASFORMAZIONI TERMODINAMICHE DI UN GAS PERFETTO .....	34
III.3.1 Isocora reversibile .....	34
III.3.2 Isobara reversibile .....	36
III.3.3 Isoterma reversibile .....	37
III.3.4 Poliotropica e adiabatica reversibile .....	37
III.3.5 Cicli termodinamici - rendimento di una macchina .....	39
III.3.6 Trasformazioni e cicli irreversibili di gas perfetti .....	41
III.4 TRASFORMAZIONI TERMODINAMICHE DI UN SOLIDO .....	44
III.4.1 Calore molare di un solido indeformabile .....	44
III.4.2 Calore molare di un solido deformabile a pressione costante .....	46
III.4.2 Trasformazioni di gas e solidi con lavoro irreversibile .....	46
III.5 TRANSIZIONE DI FASE – ENTALPIA $H$ .....	47
III.5.1 Transizioni di fase .....	47
III.5.2 Entalpia $H$ nelle Transizioni di fase .....	48
<b>III. SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA .....</b>	<b>48</b>

IV.1	ENUNCIATI DEL II PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA .....	49
IV.2	MACCHINE TERMICHE, CICLO DI CARNOT .....	50
IV.6	DUSUGUAGLIANZA DI CLAUSIUS.....	53
IV.7	ENTROPIA E II PRINCIPIO .....	54
IV.7.1	<i>La funzione di stato Entropia.....</i>	<i>54</i>
IV.7.2	<i>Legge dell'Entropia per una trasformazione adiabatica .....</i>	<i>55</i>
IV.7.3	<i>Entropia di un gas perfetto.....</i>	<i>56</i>
IV.7.4	<i>Entropia per un solido indeformabile .....</i>	<i>57</i>
IV.7.5	<i>Entropia per una sorgente termica ideale .....</i>	<i>57</i>
IV.7.6	<i>Entropia in una transizione di fase .....</i>	<i>57</i>

# I. GLI STATI DELLA MATERIA

## I.1 INTRODUZIONE

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.

## I.2 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.

### ***1.2.1 Definizione di mole e numero di Avogadro***

La *mole* 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  $6,02 \times 10^{23}$ . Ad esempio la massa di una mole di idrogeno biatomico  $H_2$  è pari a circa 2 g. 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.

### ***1.2.2 Struttura dell'atomo ipotesi classica***

Tutte le proprietà della materia sono dovute al suo elemento base 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. Prendiamo ad esempio l'atomo di idrogeno (simbolo chimico  $H$ ), se chiamiamo  $e$  (pari a  $1,6 \times 10^{-19}$  *Coulomb*) la carica del protone (positiva) e dell'elettrone (negativa) e  $K_E$  la costante di attrazione elettrostatica (simile alla costante di gravitazione universale  $G$ ), la forza di attrazione tra protone ed elettrone è pari a:

$$|\vec{F}| = K_E \frac{e^2}{r^2} \quad (I.1)$$

La forza è proporzionale al prodotto delle cariche e inversamente proporzionale al quadrato della distanza, la costante vale  $K_E \cong 9 \times 10^9 \text{ Nm}^2\text{C}^{-2}$ . Ad esempio la forza di attrazione tra il protone e l'elettrone nell'idrogeno, in cui la distanza è circa  $10^{-10} \text{ m}$ , è pari a  $|\vec{F}| \cong 8 \times 10^{-8} \text{ N}$ . 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  $m_e \cong 9 \times 10^{-31} \text{ kg}$  è molto minore della massa del protone  $m_p \cong 1,673 \times 10^{-27} \text{ kg}$ , 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. Nel nostro caso tale energia è data dalla somma dell'energia potenziale elettrostatica e dell'energia cinetica dell'elettrone (trascuriamo l'energia gravitazionale) l'energia totale dell'elettrone orbitante intorno al nucleo. L'energia potenziale elettrostatica, analogamente all'energia potenziale gravitazionale, nel caso dell'idrogeno con un solo protone, è data da:

$$U_e = -K_E \frac{e^2}{r} \quad (I.2)$$

pertanto, l'energia totale è pari a:

$$E_e = -K_E \frac{e^2}{r} + \frac{1}{2} m_e v^2 \quad (I.3)$$

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

$$K_E \frac{e^2}{r^2} = m_e \frac{v^2}{r} \quad (I.4)$$

da cui:

$$\frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{1}{2} K_E \frac{e^2}{r} \quad (I.5)$$

che sostituito nell'equazione I.3 ci fornisce l'energia totale dell'elettrone:

$$E_e = -\frac{1}{2} K_E \frac{e^2}{r} \quad (I.6)$$

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.

### ***1.2.3 Struttura dell'atomo ipotesi quantistica, modello di Bohr***

Fu nel tentativo di spiegare il fenomeno e le proprietà dell'irraggiamento di corpi riscaldati che nel 1904 il fisico tedesco Max Planck ipotizzò che l'energia della radiazione è quantizzata, che un'onda elettromagnetica alla frequenza  $\nu$  possiede un'energia pari a:

$$E_\nu = nh\nu \quad (I.7)$$

dove  $h$ , la costante di Planck vale  $6,6 \times 10^{-34}$  Js (joule secondo),  $n$  è un intero pari a 0,1,2, ..

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 ...:

$$m_e vr = n \frac{h}{2\pi} \quad (I.8)$$

Utilizzando di nuovo il II principio nella seguente forma:

$$K_E \frac{e^2}{r^2} = \frac{(m_e vr)^2}{r^3 m_e} \quad (I.9)$$

Sostituiamo la I.8 e otteniamo:

$$K_E e^2 = \frac{\left(n \frac{h}{2\pi}\right)^2}{r m_e} \quad (I.10)$$

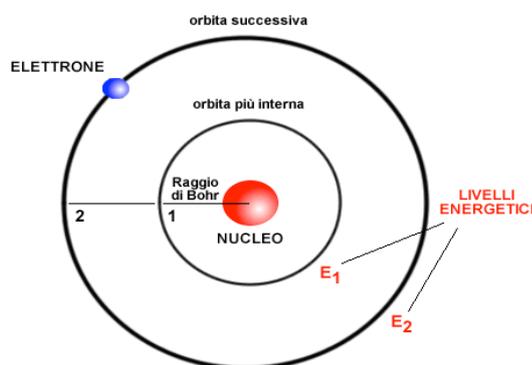
Da cui ricaviamo:

$$r_n = \frac{\left(n \frac{h}{2\pi}\right)^2}{K_E e^2 m_e} \quad (I.11)$$

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.

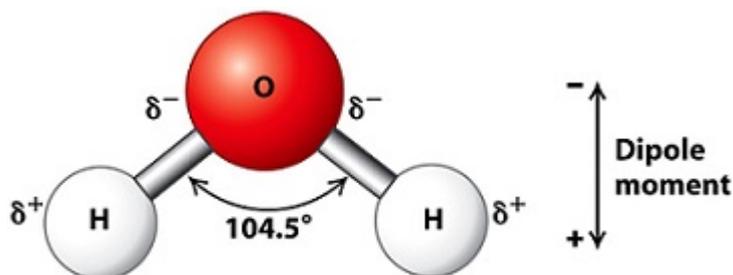
$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{m_e (K_E e^2)^2}{\left(n \frac{h}{2\pi}\right)^2} \quad (I.12)$$

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.



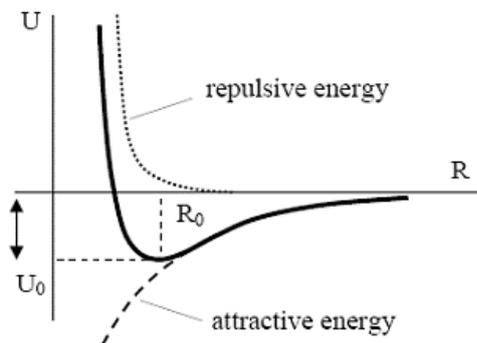
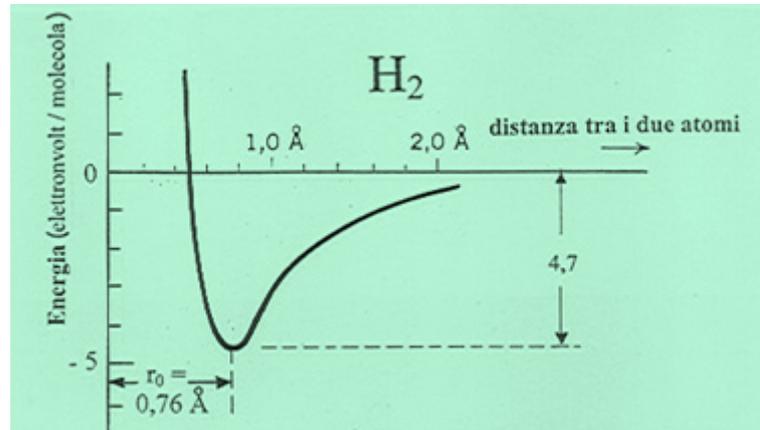
#### 1.2.4 Forze tra atomi e molecole

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, essa è formata da due atomi di idrogeno e uno 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.



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 otteniamo una curva che mostra un punto di minimo nel punto di equilibrio.



La posizione e la distanza del secondo atomo dipende dalla sua energia totale (somma di quella potenziale e energia cinetica). Se l'atomo potesse essere completamente fermo (ipotesi non realistica) la sua energia sarebbe pari a U<sub>0</sub> e la sua posizione rimarrebbe fissa in R<sub>0</sub> (come un sistema massa-molla a riposo). Se possiede anche un'energia cinetica, esso oscilla 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 è maggiore di zero.

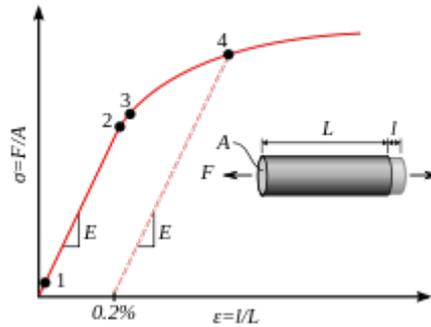
Il passaggio da uno stato all'altro viene detto *transizione di fase*, che avviene riscaldando la sostanza (somministrando energia) oppure raffreddando la sostanza (sottraendo energia).

### I.3 ALCUNE PROPRIETA' MECCANICHE DELLA MATERIA

#### I.3.1 *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  $L$  e sezione  $A$ , e supponiamo di metterlo in trazione con due forze uguali e contrarie di intensità  $F$ . Definiamo lo sforzo normale il rapporto tra la forza di trazione e la superficie (ciò vale anche nel caso di compressione):

$$\sigma_n = \frac{F}{A} \quad (\text{I.13})$$

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

$$\varepsilon = \frac{l}{L} \quad (\text{I.14})$$

Se riportiamo il grafico sforzo-deformazione, osserviamo una regione di linearità della curva che rappresenta la zona di elasticità in cui

$$\varepsilon = \frac{1}{E} \sigma_n \quad (\text{I.15})$$

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.

**Tabella 1 Modulo di Young per alcuni materiali**

<i>Materiale</i>	<i>E (N/m<sup>2</sup>) a 20 °C</i>
Acciaio	$2,1 \times 10^{11}$
Alluminio	$7 \times 10^{10}$
Argento	$7,5 \times 10^{10}$
Ferro	$2 \times 10^{11}$
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	$7 \times 10^{10}$
Calcestruzzo	$2,3 \times 10^{10}$
Granito	$2,5 \times 10^{10}$

Tabella 1

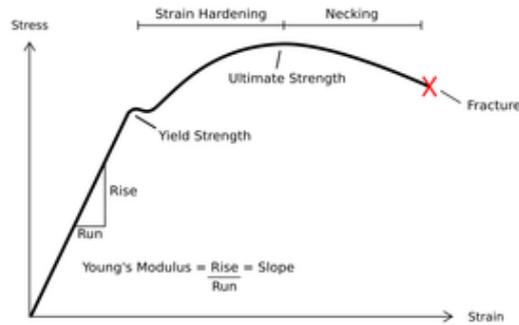


Diagramma per un materiale duttile

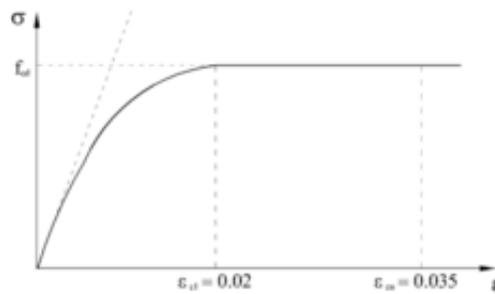


diagramma di compressione per il calcestruzzo

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  $\Delta P$ , osserveremo in generale una variazione di volume  $\Delta V$  che è espressa da:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = -\frac{1}{\beta} \Delta P \quad (\text{I.16})$$

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

Valori del modulo di compressibilità isoterma

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

Tabella 2

Nella tabella riportiamo il modulo di compressibilità per alcuni materiali (1 GPa =  $10^9$  Pa).

Tra i due moduli esiste una relazione approssimata  $\beta = 3\alpha \dots$

### I.3.2 Comprimibilità e pressione nei fluidi

Per i fluidi non possiamo parlare di compressione longitudinale, mentre ha significato il modulo di comprimibilità che, come nei solidi, risulta molto elevato, esempio per l'acqua è pari a  $2,1 \times 10^9$  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 caratterizzati 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).

#### Legge di Stevino

È un'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

$$\rho = \frac{dm}{d\tau} \quad (I.17)$$

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  $d\tau = dS \times dz$ , le forze di superficie saranno esercitate sulle sei facce, per cui scriveremo:

$$d\vec{F}_v + \sum_{j=1}^6 d\vec{F}_{s_j} \quad (I.18)$$

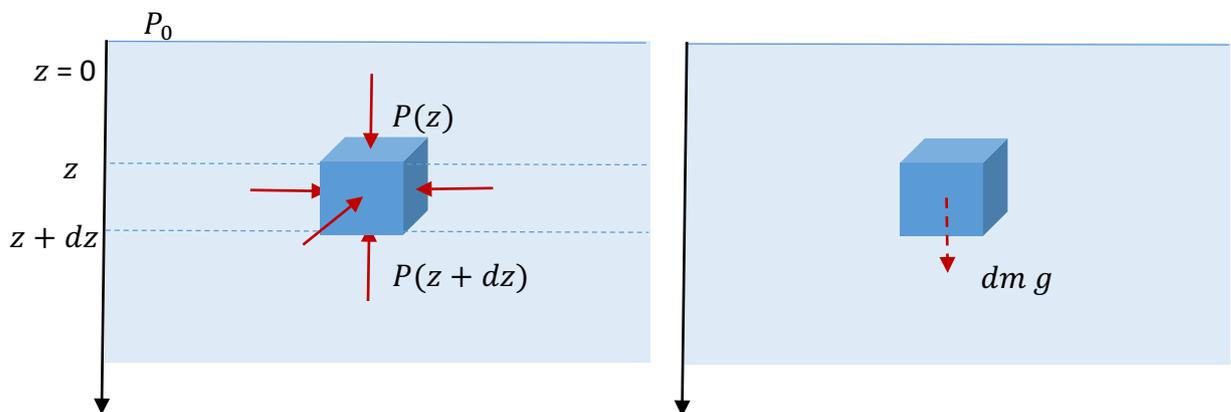


Fig. ... a) forze di superficie, b) forze di volume

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

$$dm g + P(z)dS - P(z + dz)dS = 0 \quad (I.19)$$

dove  $dm = \rho d\tau = \rho dSdz$ . Dividiamo i termini dell'equazione per  $dSdz$ , otteniamo:

$$\frac{P(z + dz) - P(z)}{dz} = \rho g \quad (I.20)$$

che possiamo esprimere come:

$$\frac{dP}{dz} = \rho g \quad (I.21)$$

Per ottenere la legge con cui varia la pressione con la profondità, integriamo la I.21 tra la quota  $z = 0$  e la profondità  $z = h$ :

$$\int_{P_0}^{P(h)} dP = \rho g \int_0^h dz \quad (I.22)$$

otteniamo:

$$P(h) - P_0 = \rho gh \quad (I.23)$$

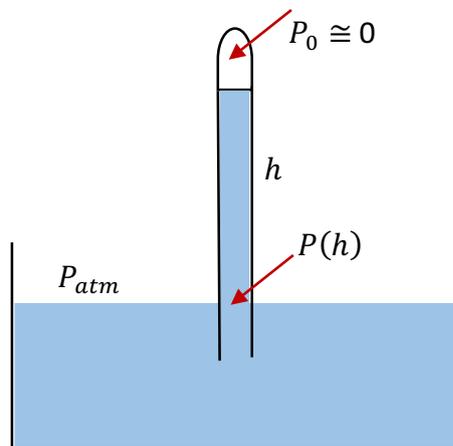
che fornisce la *Legge di Stevino*:

$$P(h) = P_0 + \rho gh \quad (I.24)$$

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

### 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.



*Schema di principio dell'esperimento di Torricelli*

Un tubo, lungo circa 1 m, 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. Quando viene aperta l'estremità inferiore e 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:

$$P(h) = \rho_{Hg}gh \quad (I.25)$$

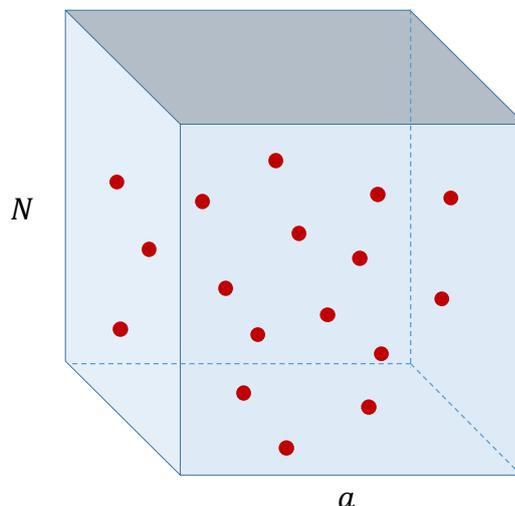
Inserendo i valori  $\rho_{Hg} = 13,35 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ , e  $h = 0,76 \text{ m}$ , si ottiene  $1 \text{ atm} \cong 1,01 \times 10^5 \text{ Pa}$ . Possiamo concludere anche che tutta la colonna di atmosfera fino a circa 100 km produce al suolo una pressione pari a 760 mm di mercurio.

### I.3.3 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 d'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:

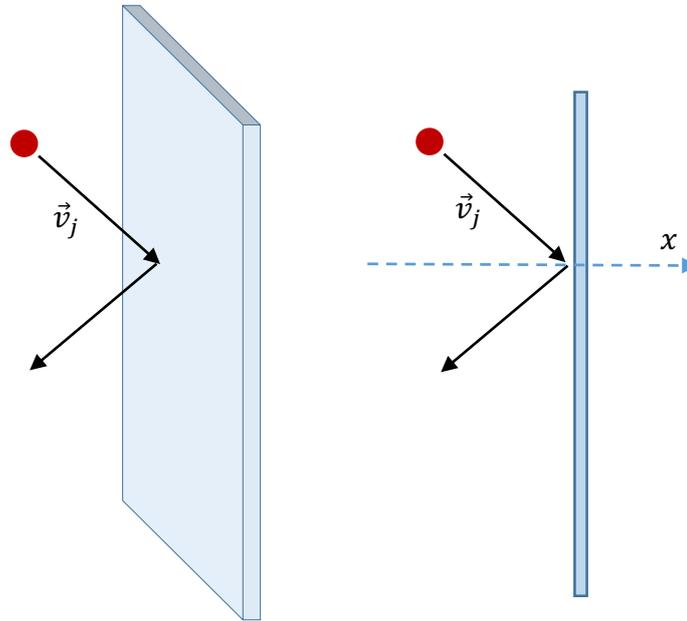
- le particelle del gas sono costituite da sferette rigide puntiformi che si muovono liberamente senza l'influenza delle forze molecolari a distanza;
- particelle sono soggette ad urti elastici sia tra di loro, sia con le pareti supposte rigide e lisce.

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. 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.



Modello di  $N$  atomi in moto libero all'interno di un recipiente cubico

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.



Consideriamo l'urto di un atomo di massa  $m$  in moto con velocità  $\vec{v}_j$  su una parete massiva rigida e liscia. 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  $x$ :

$$\Delta q_{jx} = -mv_{jx} - mv_{jx} = -2mv_{jx} \quad (\text{I.26})$$

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

$$\Delta q_{jx} + \Delta q_{jx}^S = 0 \quad (\text{I.27})$$

Da cui ricaviamo

$$\Delta q_{jx}^S = -\Delta q_{jx} = 2mv_{jx} \quad (\text{I.28})$$

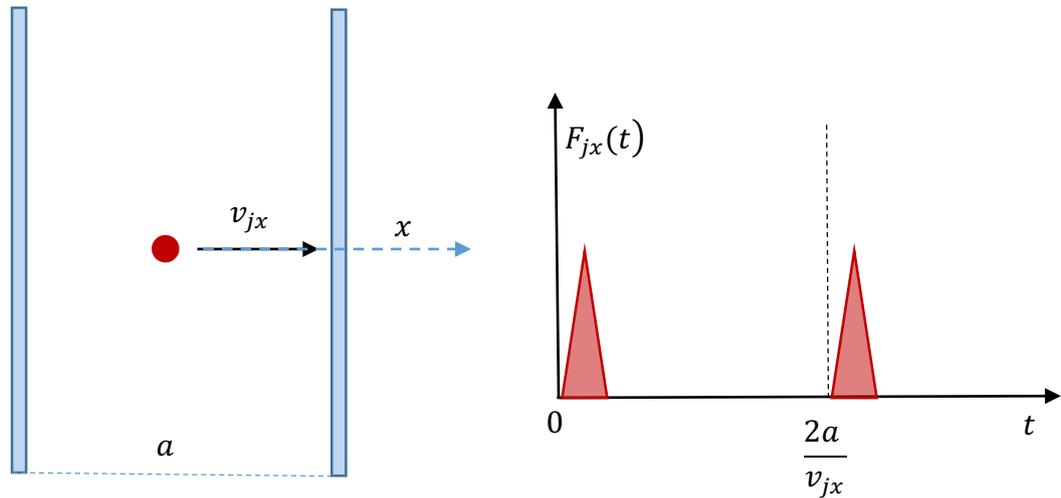
Da questa relazione possiamo ricavare il valore della forza media esercitata dall'atomo sulla parete mediante l'equazione (xx) :

$$\bar{F}_{jx} = \frac{\Delta q_{jx}^S}{\Delta t} = \frac{I_{jx}}{\Delta t} \quad (\text{I.29})$$

Per ricavare il valore medio della forza vanno fatte due 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.

- Il valore dell'impulso è pari all'area descritta dalla forza interna nel tempo (area in rosso).
- 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  $v_{jx}$ .



Sotto tali ipotesi ricaviamo:

$$\bar{F}_{jx} = \frac{mv_{jx}^2}{a} \quad (\text{I.30})$$

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

$$\bar{F}_x = \sum \bar{F}_{jx} = \frac{m}{a} \sum v_{jx}^2 \quad (\text{I.31})$$

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:

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{N} \sum v_{jx}^2 \quad (\text{I.32})$$

Pertanto la (I.31) diventa:

$$\bar{F}_x = \sum \bar{F}_{jx} = \left(\frac{Nm}{a}\right) \overline{v_x^2} \quad (\text{I.33})$$

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

$$P = \frac{\bar{F}_x}{a^2} = \left(\frac{Nm}{a^3}\right) \overline{v_x^2} \quad (\text{I.34})$$

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:

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{\overline{v^2}}{3} \quad (\text{I.35})$$

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

$$P = \frac{\overline{F_x}}{a^2} = \left(\frac{Nm}{3a^3}\right) \overline{v^2} \quad (\text{I.36})$$

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'equazione (I.33) suggerisce si ricavare una relazione tra la pressione e l'energia cinetica media  $\overline{K}$  di un atomo del gas, potendo esprimerla come:

$$PV = \left(\frac{2N}{3}\right) \frac{1}{2} m \overline{v^2} \quad (\text{I.37})$$

cioè:

$$PV = \left(\frac{2N}{3}\right) \overline{K} \quad (\text{I.38})$$

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

$$\overline{K}_{tot} = N\overline{K} \quad (\text{I.39})$$

La (I.38) diventa:

$$PV = \frac{2}{3} \overline{K}_{tot} \quad (\text{I.40})$$

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

## II. CALORIMETRIA, PROPRIETA' TERMICHE DI GAS E SOLIDI

### II.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 l'acqua, raffreddare una bibita con il ghiaccio, mettere in moto un'auto con i motori a scoppio. Lo 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 in questo corso 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*.

Principio zero: 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 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?

## II.3 TEMPERATURA EMPIRICA, TERMOMETRO CELSIUS

### II.3.1 *Il termometro*

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), e successivamente ....

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 granita 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  $0^\circ$  (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  $100^\circ\text{C}$ . La scala termometrica che abbiamo realizzato si chiama scala *Celsius* e l'unità di misura è *il grado Celsius*.

### II.3.2 *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* che viene definita nel modo seguente: *una caloria è la quantità di calore necessaria per riscaldare un grammo di acqua da  $14,5^\circ\text{C}$  a  $15,5^\circ\text{C}$ .*

Per la misura del Calore sono stati ideati strumenti detti *calorimetri*. Un semplice calorimetro può essere realizzato avendo a disposizione una granita di ghiaccio e acqua alla temperatura di  $0^\circ\text{C}$ , 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 calorie.

### II.3.3 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*  $\lambda_f$  e *calore latente di evaporazione*  $\lambda_e$ .

Ad esempio, alla pressione atmosferica misuriamo i seguenti valori:

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

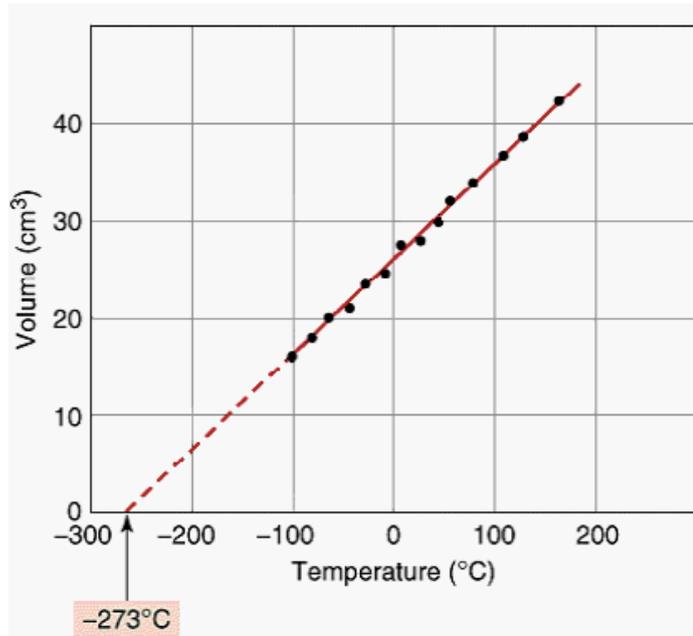
Tabella 3

E' interessante notare che il mercurio si trova allo stato liquido nell'intervallo di temperature  $(-39^\circ, 357^\circ)$  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.

## II.4 GAS PERFETTI – TEMPERATURA ASSOLUTA ED ENERGIA

### II.4.1 Leggi sperimentali dei gas perfetti, Scala assoluta 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 il volume del gas al variare della temperatura si osserva *il volume è direttamente proporzionale alla temperatura e al numero di moli del gas*.



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*.

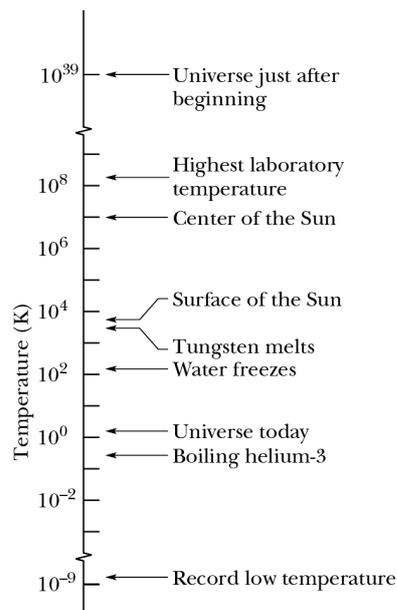
La linearità della curva che otteniamo dalla misura ci porta a un importante risultato. Osserviamo infatti che la retta intercetta l'asse delle ascisse (volume nullo) alla temperatura di  $-273,15^{\circ}\text{C}$ . Essendo ovvio che non possiamo realizzare volumi negativi, tale valore di temperatura 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 spostato a  $-273,15^{\circ}\text{C}$ , che diventa lo *zero assoluto* della temperatura. Utilizzando tale scala, in cui  $1^{\circ}\text{C}$  corrisponde a 1K, 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*:

$$PV = nRT \quad (\text{II.1})$$

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:

$$R = \frac{nT}{PV} \quad (\text{II.2})$$

da cui si ottiene  $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mole K})$ .



#### II.4.2 Gas Perfetti, Temperatura ed energia interna, modello cinetico

Per i gas perfetti abbiamo trovato due risultati, uno teorico ricavato dalla teoria cinetica dei gas (I.40) e l'altro sperimentalmente la legge empirica dei gas perfetti (II.1). Assumendo che il modello teorico descriva correttamente il comportamento empirico del gas, per confronto i secondi membri devono essere uguali, cioè:

$$\frac{2}{3} \overline{K}_{tot} = nRT \quad (\text{II.3})$$

Ricordiamo ora che

$$\bar{K}_{tot} = nN_A\bar{K} \quad (\text{II.4})$$

Dove  $\bar{K}$  è l'energia cinetica media del singolo atomo, pertanto otteniamo:

$$\bar{K} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T \quad (\text{II.5})$$

Definiamo ora la costante di Boltzmann

$$k_B = \frac{R}{N_A} \quad (\text{II.6})$$

pari a  $1,38 \times 10^{-23}$  J/K (joule/kelvin). In tal modo ricaviamo l'energia cinetica media di un atomo espressa da:

$$\bar{K} = \frac{3}{2} k_B T \quad (\text{II.7})$$

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 (II.3):

$$U(T) = \bar{K}_{tot} = \frac{3}{2} nRT \quad (\text{II.8})$$

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.

### II.4.3 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'equazione (I.35) da cui abbiamo:

$$\begin{cases} \bar{K} = \frac{1}{2} m (\overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}) \\ \bar{K} = \frac{3}{2} k_B T \end{cases} \quad (\text{II.9})$$

da cui ricaviamo:

$$\frac{1}{2} m \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_y^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_z^2} = \frac{1}{2} k_B T \quad (\text{II.10})$$

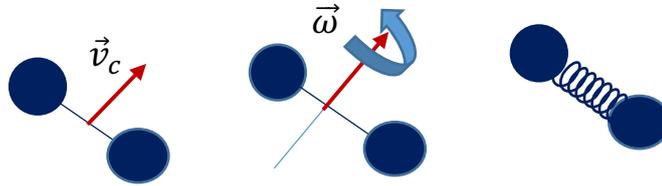
L'energia cinetica si distribuisce mediamente in parti uguali in tutte e tre le direzioni del moto, ciascuna con un valore pari a  $(1/2)k_B T$ .

### II.4.3 Principio di equipartizione dell'energia applicato a un gas biatomico

Per un gas *monoatomico* quindi abbiamo trovato:

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

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.



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 in 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:

$$U(T) = N\bar{K}_{tot} = nN_A \frac{7}{2} k_B T = \frac{7}{2} nRT \quad (\text{II.11})$$

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:

$$U(T) = \frac{5}{2} nRT \quad (\text{II.12})$$

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

$$U(T) = \frac{3}{2} nRT \quad (\text{II.13})$$

## II.5 PROPRIETÀ TERMICHE DEI SOLIDI

### II.5.1 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'equazione (I.16)

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

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

$$\frac{\Delta V}{V_0} = k_d \Delta T \quad (\text{II.14})$$

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

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

Tabella 4

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:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = -\frac{1}{\beta} \Delta P + k_d \Delta T \quad (\text{II.15})$$

### II.5.2 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.

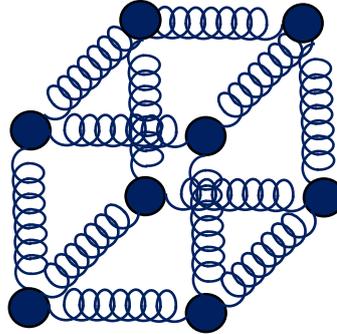
Ci chiediamo ora se tale modello può essere applicato anche ai solidi ideali (cristallini) e, in particolare, se possiamo applicare tale teoria per ottenere l'espressione dell'energia interna di un solido in funzione della sua temperatura.

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, 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  $\bar{K}_{osc}$  e una energia potenziale media di legame tipo “elastico”  $\bar{U}_{osc}$ .

Sappiano inoltre che nel moto di un oscillatore armonico i valori medi di energia potenziale e cinetica in un periodo sono uguali  $\bar{K}_{osc} = \bar{U}_{osc}$ . 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:

$$E(T) = 3(\bar{K}_{osc} + \bar{U}_{osc}) = 6 \left( \frac{1}{2} k_B T \right) \quad (\text{II.16})$$

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

$$U(T) = N E(T) = N 6 \left( \frac{1}{2} k_B T \right) = n 3 R T \quad (\text{II.17})$$

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  $m(\text{grammi}) = n M_A$ , 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.).

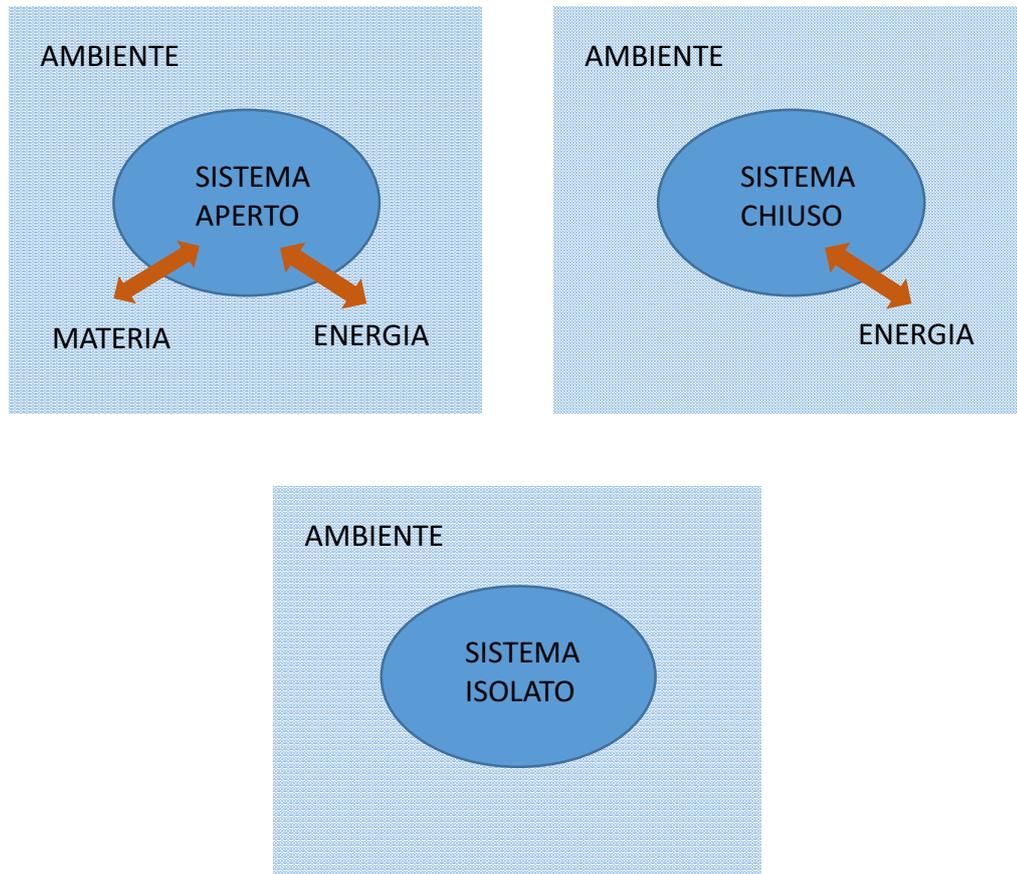
$$U(T) = m \frac{3R}{M_A} T \quad (\text{II.18})$$

### III. TRASFORMAZIONI TERMODINAMICHE e I PRINCIPIO

#### III.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. 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.

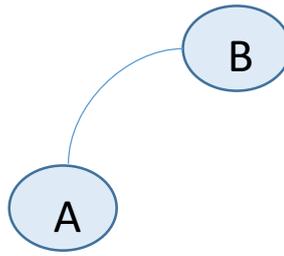


Un sistema termodinamico si dice in *equilibrio* se è caratterizzato da una serie di parametri termodinamici: *volume  $V$ , pressione  $P$ , temperatura  $T$ , numero di moli  $n$ , grammi  $m$ , densità di materia* etc. detti *parametri di stato* che non variano nel tempo. In particolare all'equilibrio 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.

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*.



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, il 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).

### III.1.1 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  $\delta Q$  e  $\delta L$  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  $\delta Q_R$  e lavoro reversibile  $\delta L_R$ .

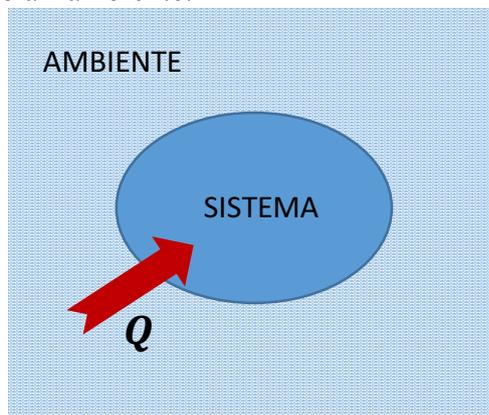
Le trasformazioni reali non garantiscono la reversibilità, infatti invertendo la direzione delle energie scambiate non è detto che il sistema torni da  $B$  ad  $A$ . Per tale motivo le classifichiamo come *trasformazioni reali irreversibili*. Ciò è principalmente dovuto ai fenomeni di attrito i quali 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.

### III.1.2 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  $T_1 > T_f > T_2$ . 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.



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:

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

Misurato in cal/gK, *calorie/(grammo kelvin)*. L'espressione “ $\delta Q$ ” (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

$$Q = m \int_{T_A}^{T_B} c(T) dT \quad (\text{III.2})$$

Definiamo inoltre *capacità termica* (cal/K) la grandezza

$$C = mc = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right) \quad (\text{III.3})$$

Se invece ci chiediamo: quante calorie servono per innalzare la temperatura di una mole di una sostanza di un grado (indifferente celsius o kelvin)?

La risposta è fornita dal *calore molare* della sostanza che è definito come:

$$\tilde{c} = \frac{1}{n} \left( \frac{\delta Q}{dT} \right) \quad (\text{III.4})$$

misurato in cal/mole K, *calorie/(mole kelvin)*, il calore scambiato è calcolato mediante la formula:

$$Q = n \int_{T_A}^{T_B} \tilde{c}(T) dT \quad (\text{III.5})$$

In questo caso la *capacità termica* (cal/K) è calcolata da:

$$C = n\tilde{c} = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right) \quad (\text{III.6})$$

Con riferimento alle relazioni (II.16) e (II.18) notiamo che se consideriamo un corpo o una sostanza con una elevata capacità termica, idealmente  $C \rightarrow \infty$ , possiamo avere uno scambio di calore  $\delta Q$  senza variazione di temperatura  $dT \rightarrow 0$ :

$$dT = \left( \frac{\delta Q}{C} \right) \quad (\text{III.7})$$

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. 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)

$$m(\text{grammi}) = nM_a \quad (\text{III.8})$$

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..)

$$m(\text{grammi}) = nM_m \quad (\text{III.9})$$

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 dalla (II.16) e (II.18) ricaviamo:

$$n\tilde{c} = mc$$

da cui

$$\tilde{c} = M_a c$$

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

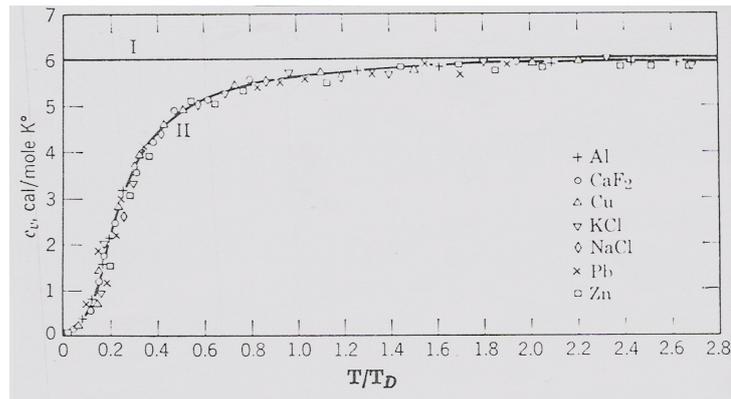
Tabella 5: Massa atomica per i primi 30 elementi ...

In generale i calori specifici e molari dipendono dalle modalità 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 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 6 – calore molare di alcuni gas misurato a pressione costante

Notiamo che i solidi, a parte il carbonio, a temperature ambiente hanno un calore molare di circa 6 calorie/mole K. Tale valore rimane costante in un intervallo molto ampio di temperature e tende a zero quando la temperatura tende allo zero assoluto.



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 <sub>2</sub>	3,48	2	6,95
Elio	He	2,49	2	4,97
Azoto	N <sub>2</sub>	0,50	14	6,95
Ossigeno	O <sub>2</sub>	0,43	16	6,80

Tabella 7 – calore molare 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.

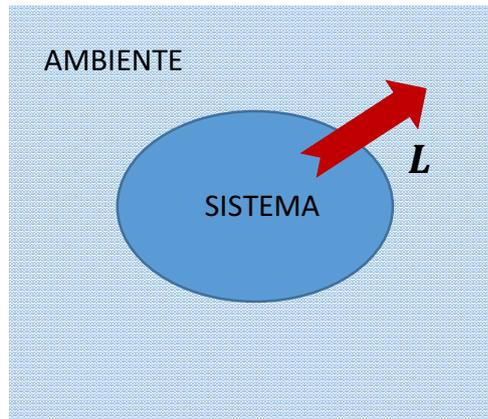
ESEMPIO: acqua

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  $c = 1$  (cal/g k). Calcoliamo ora il calore molare dell'acqua, a tal fine ci serve sapere quanti grammi corrispondono a una mole d'acqua.

$M_a^O = 16$ ,  $M_a^H = 1$ ,  $M_m^{H_2O} = 18$ . Una mole di acqua corrisponde a 18 g. Il calore molare dell'acqua è pari pertanto a 18 calorie/mole K,

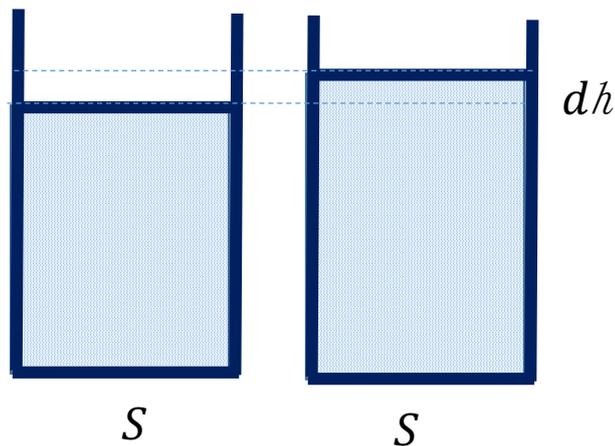
### III.1.3 Lavoro reversibile in una trasformazione termodinamica

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



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.



Consideriamo la forza che agisce sul pistone pari a  $F = PS$ , il lavoro compiuto dal gas è dato da:

$$dL = F dh = PS dh = PdV \quad (\text{III.10})$$

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:

$$L = \int_A^B PdV \quad (\text{III.11})$$

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  $B$ .

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:

$$L = P_A(V_B - V_A)$$

Il calcolo fornisce:

$$L = 10^5 \times 10^{-3} = 10^2 \text{ J}$$

Ribadiamo che l'espressione xx 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  $\delta L = PdV$  rappresenta il lavoro elementare reversibile.

### III.1.4 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 la relazione:

$$L_{gas} + L_{ext} = K_B - K_A = 0 \quad \text{(III.13)}$$

ricaviamo

$$L_{gas} = -L_{ext} \quad \text{(III.14)}$$

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 xx, facciamo invece uso della relazione III.14, che fornisce il seguente risultato:

$$L_{gas} = -L_{ext} = -P_{ext}(V_A - V_B) \quad \text{(III.15)}$$

Dal calcolo otteniamo:

$$L = -10^5 \times (-10^{-3}) = 10^2 \text{ J}$$

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 la relazione xxx

ESEMPIO

Riscaldiamo un blocco di alluminio di  $1 \text{ cm}^3$  di  $\Delta T = 10^\circ\text{C}$  alla pressione atmosferica. Vogliamo calcolare il lavoro di espansione del solido (per l'alluminio  $k_d = 7,2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ). Sappiamo calcolare la variazione di volume del blocco di alluminio.

$$\Delta V = V_0 k_d \Delta T$$

sostituendo i valori abbiamo:

$$\Delta V = 10^{-6} \times 7,2 \times 10^{-5} \times 10 = 7,2 \times 10^{-10} \text{ m}^3$$

Dal calcolo del lavoro esterno ricaviamo:

$$L = -L_{ext} = P_{ext} \Delta V = 10^5 \times 7,2 \times 10^{-10} = 7,2 \times 10^{-5} \text{ J}$$

### III.1.5 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:

$$1 \text{ caloria} = 4,186 \text{ joule} \quad (\text{III.16})$$

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

## III.2 I 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, es. 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:

$$\mathcal{E} = U + E_M + E_E \quad (\text{III.17})$$

Ad esempio se in una stanza c'è aria alla temperatura ambiente, le luci sono accese e un 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:

$$\mathcal{E}_B = \mathcal{E}_A + Q - L \quad (\text{III.18})$$

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

$$U_B = U_A + Q - L \quad (\text{III.19})$$

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:

$$\Delta U = Q - L \quad (\text{III.20})$$

#### 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  $\mathbf{U}_f = \mathbf{U}_i$ , che possiamo riscrivere come:

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

Otteniamo:

$$T_f = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{(m_1 + m_2)}$$

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

#### ESEMPIO

### II.2.2 Funzione termodinamica Entalpia $H$

In termodinamica si molto uso anche di un'altra funzione termodinamica detta Entalpia e indicata con la lettera H definita da:

$$H = U + PV \quad (\text{II.21})$$

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 la variazione di entalpia è pari a

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (\text{II.22})$$

ed è pari al calore scambiato a pressione costante:

$$\Delta H = Q_p \quad (\text{II.23})$$

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.

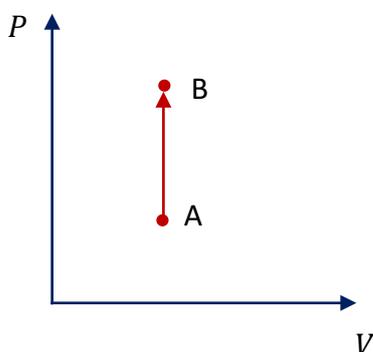
### III.3 TRASFORMAZIONI TERMODINAMICHE DI UN GAS PERFETTO

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:

$$PV = nRT \quad (\text{III.24})$$

#### III.3.1 Isocora reversibile

Definiamo isocora reversibile una trasformazione quasi-statica a volume costante in cui il sistema scambia calore con l'ambiente. 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  $V_A = V_B$ .



Il riscaldamento reversibile è realizzato idealmente scambiando quantità di calore infinitesime  $\delta Q$  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:

$$\tilde{c}_V = \frac{1}{n} \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_V \quad (\text{III.25})$$

Dal primo principio della termodinamica abbiamo

$$dU = \delta Q - \delta L \quad (\text{III.26})$$

$$dU = \delta Q - PdV \quad (\text{III.27})$$

Dato che il volume è costante, otteniamo:

$$\tilde{c}_V = \frac{1}{n} \left( \frac{dU}{dT} \right) \quad (\text{III.28})$$

Da cui

$$dU = n \tilde{c}_V dT \quad (\text{III.29})$$

e

$$U_B - U_A = n \tilde{c}_V (T_B - T_A) \quad (\text{III.30})$$

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

$$U = n \tilde{c}_V T \quad (\text{III.31})$$

E' 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, per un gas *monoatomico* troviamo l'interessante risultato:

$$\tilde{c}_V = \frac{3}{2} R \quad (\text{III.32})$$

pari a circa 3 cal/mole K (pari al valore sperimentale).

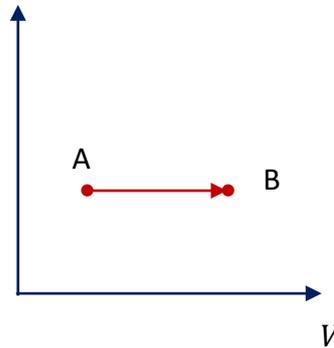
Per un gas *biatomico* invece abbiamo tre possibili valori:

$$\begin{cases} \tilde{c}_V = \frac{3}{2} R & (\text{traslazione}) \\ \tilde{c}_V = \frac{5}{2} R & (\text{traslazione e rotazione}) \\ \tilde{c}_V = \frac{7}{2} R & (\text{traslazione, rotazione e vibrazione}) \end{cases}$$

che, secondo quanto studiato nel capitolo I, 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.

### III.3.2 Isobara reversibile

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



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

$$L = P_A(V_B - V_A) \quad (\text{III.33})$$

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

$$L = nR(T_B - T_A) \quad (\text{III.34})$$

Il riscaldamento reversibile è realizzato idealmente scambiando quantità di calore infinitesime  $\delta Q$  e di lavoro  $\delta L$ . Dalla definizione di calore molare abbiamo che il calore molare a pressione costante è pari a:

$$\tilde{c}_P = \frac{1}{n} \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_P \quad (\text{III.35})$$

dal I Principio abbiamo:

$$\tilde{c}_P = \frac{1}{n} \left( \frac{dU + \delta L}{dT} \right)_P \quad (\text{III.36})$$

$$\tilde{c}_P = \frac{1}{n} \left( \frac{n\tilde{c}_V dT + PdV}{dT} \right)_P \quad (\text{III.37})$$

a pressione costante risulta  $PdV = nRdT$ , pertanto:

$$\tilde{c}_P = \frac{1}{n} \left( \frac{n\tilde{c}_V dT + nRdT}{dT} \right)_P \quad (\text{III.38})$$

cioè:

$$\tilde{c}_P = \tilde{c}_V + R \quad (\text{III.39})$$

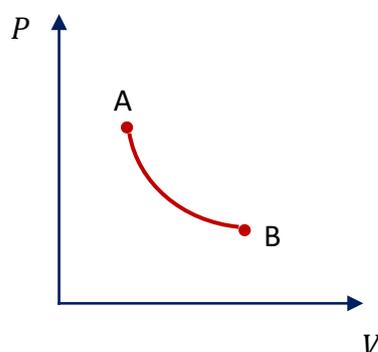
Ad esempio, per un gas monoatomico troviamo  $\tilde{c}_P = 5$  cal/moleK, vedi ad esempio il valore misurato per l'elio He. Mentre per un gas biatomico a temperatura ambiente in cui è congelato il moto di vibrazione, abbiamo  $\tilde{c}_P = 7$  cal/moleK, che corrisponde ai valori in tabella per le 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 non notevole precisione i risultati sperimentali.

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

### III.3.3 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  $\delta Q$  con la sorgente termica e lavoro infinitesimo  $\delta L$  con l'ambiente.



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

$$P = \frac{nRT}{V} \quad (\text{III.40})$$

che sostituita nella formula del lavoro reversibile ci dà:

$$L = nRT_A \int_A^B \frac{dV}{V} = nRT_A \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (\text{III.41})$$

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:

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

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

### III.3.4 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:

$$PV^k = \text{costante} \quad (\text{III.42})$$

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 le *adiabatiche reversibili* per le quali non c'è scambio di calore  $Q = 0$ , le pareti sono mobili ma *adiabatiche*, non consentono scambio di calore e le trasformazioni avvengono tramite scambio di energia meccanica  $\delta L$ .

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:

$$\tilde{c}_k = \frac{1}{n} \left( \frac{dU + \delta L}{dT} \right)_k \quad (\text{III.43})$$

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

$$\tilde{c}_k = \tilde{c}_V + \frac{1}{n} \left( \frac{PdV}{dT} \right)_k \quad (\text{III.44})$$

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

$$\begin{cases} dPV + PdV = nRdT \\ dPV^k + kPV^{k-1}dV = 0 \end{cases} \quad (\text{III.45})$$

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

$$\begin{cases} dPV + PdV = nRdT \\ dPV + kPdV = 0 \end{cases} \quad (\text{III.46})$$

Da cui

$$\begin{cases} dPV + PdV = nRdT \\ dPV = -kPdV \end{cases} \quad (\text{III.47})$$

E quindi :

$$PdV = \frac{nRdT}{1-k} \quad (\text{III.48})$$

Sostituiamo nella espressione del calore molare otteniamo:

$$\tilde{c}_k = \tilde{c}_V + \frac{R}{1-k} \quad (\text{III.49})$$

Che rappresenta il calore molare su una qualunque politropica. Anche qui riconosciamo una isobara per  $k = 1$ , una isocora per  $k \rightarrow \infty$ , e una isoterma per  $k = 1$ .

Chiamiamo ora  $\gamma$  quel particolare valore di  $k$  che rende nullo il calore molare della politropica:

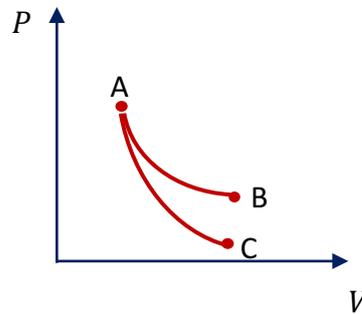
$$\tilde{c}_\gamma = \tilde{c}_V + \frac{R}{1-\gamma} = 0 \quad (\text{III.50})$$

Risolviamo per ricavare il coefficiente  $\gamma$ :

$$1 - \gamma = \frac{-R}{\tilde{c}_V} \quad (\text{III.51})$$

Da cui:

$$\gamma = \frac{\tilde{c}_V + R}{\tilde{c}_V} = \frac{\tilde{c}_P}{\tilde{c}_V} \quad (\text{III.52})$$

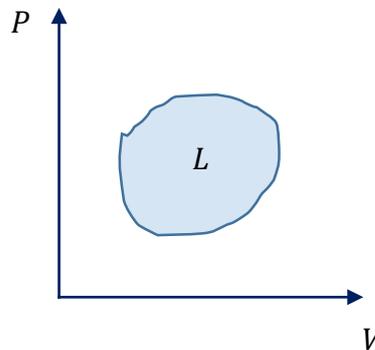


Notiamo che  $\gamma > 1$ , pertanto la trasformazione adiabatica reversibile (A-C) ha una pendenza maggiore della trasformazione isoterma (A-B). Sfruttando l'equazione dei gas perfetti si trova facilmente che l'adiabatica reversibile è anche rappresentata dall'equazione

$$TV^{\gamma-1} = \text{costante} \quad (\text{III.53})$$

### III.3.5 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.



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.

$$\eta = \frac{L}{Q_{ASS}} \quad (\text{III.54})$$

Il rendimento è ovviamente minore di 1.

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

$$\eta = \frac{Q_{ASS} + Q_{CED}}{Q_{ASS}} \quad (\text{III.55})$$

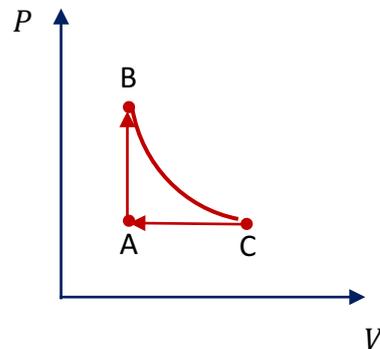
Cioè

$$\eta = 1 + \frac{Q_{CED}}{Q_{ASS}} \quad (\text{III.56})$$

Dove ricordiamo che il calore ceduto è negativo.

### ESEMPIO

Consideriamo ad esempio un ciclo reversibile di un gas monoatomico composto da una trasformazione (A-B) isocora  $V_B = V_A$  che raddoppia la pressione  $P_B = 2P_A$ , da una trasformazione (B-C) isoterma  $T_C = T_A$  che riporta il gas alla pressione iniziale  $P_C = P_A$ , e da una trasformazione (C-A) isobara che chiude il ciclo.



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

- Isocora AB: dalla legge dei gas perfetti ricaviamo  $T_B = 2T_A$   
 $Q_{AB} = n\tilde{c}_V(T_B - T_A) = n\tilde{c}_V T_A > 0$  calore assorbito
- Isoterma BC: dalla legge dei gas perfetti ricaviamo  $V_C = 2V_A$   
 $Q_{BC} = nRT_B \ln\left(\frac{V_C}{V_A}\right) = 2nRT_A \ln 2 > 0$  calore assorbito
- Isobara CA:  
 $Q_{CA} = n\tilde{c}_P(T_A - T_C) = -n\tilde{c}_P T_A > 0$  calore ceduto

Utilizzando l'espressione generale del rendimento abbiamo:

$$\eta = 1 - \frac{n\tilde{c}_P T_A}{n\tilde{c}_V T_A + 2nRT_A \ln 2}$$

semplifichiamo

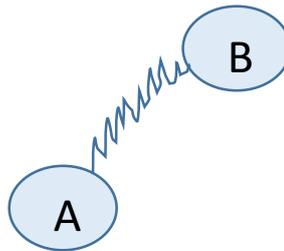
$$\eta = 1 - \frac{\tilde{c}_P}{\tilde{c}_V + 2R \ln 2}$$

ed otteniamo il valore numerico:

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

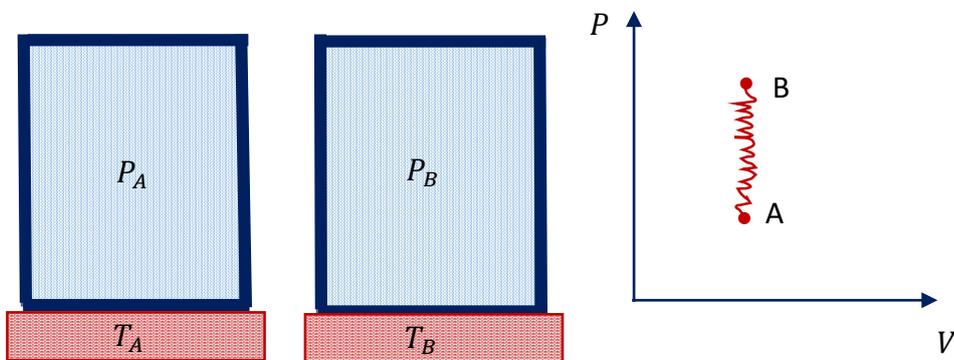
### III.3.6 Trasformazioni e cicli irreversibili di gas perfetti

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.



#### III.3.6.1 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 .



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:

$$U_B - U_A = Q$$

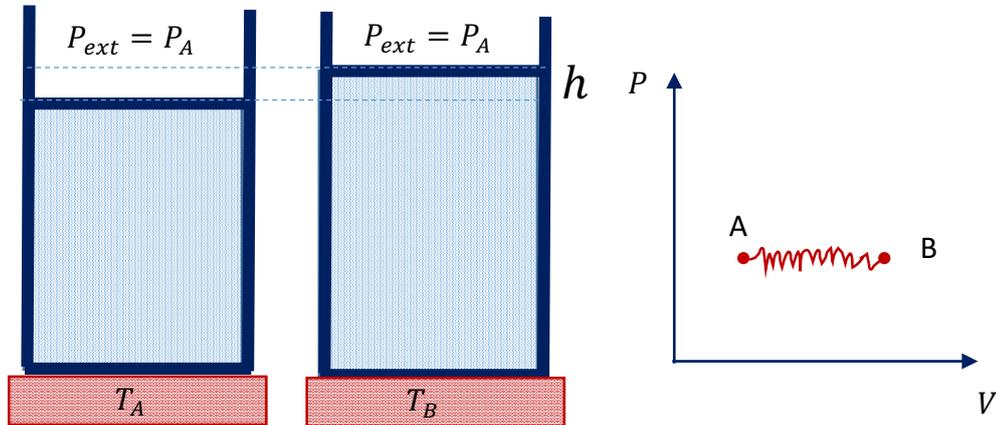
cioè

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

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

#### III.3.6.2 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 si 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. Assumiamo quindi lo scambio di energia può essere solo sotto forma di calore  $Q$  in quantità finite. In queste condizioni il gas non può compiere lavoro  $L = 0$ , e



Dal I principio sappiamo che

$$Q = \Delta U + L_{gas} \quad (\text{III.57})$$

La variazione di energia interna è sempre data da

$$\Delta U = n \tilde{c}_V (T_B - T_A) \quad (\text{III.58})$$

Per quanto riguarda il lavoro del gas, non possiamo calcolarlo con la formula del lavoro reversibile, la trasformazione non è quasi-statica, la curva sul piano PV non è definita così pure l'area sottostante. Utilizziamo in questo caso la III.15:

$$L_{gas} = -L_{ext} = -P_{ext}(V_A - V_B) \quad (\text{III.59})$$

Tenendo presente che

$$P_{ext} = P_A = P_B$$

sostituendo e utilizzando l'equazione dei gas perfetti otteniamo:

$$L_{gas} = nR(T_B - T_A) \quad (\text{III.60})$$

Dalla III. abbiamo:

$$Q = n \tilde{c}_V (T_B - T_A) + nR(T_B - T_A) \quad (\text{III.61})$$

In conclusione:

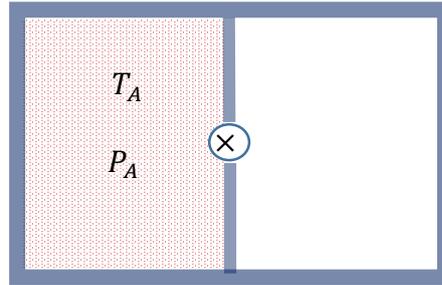
$$Q = n \tilde{c}_P (T_B - T_A) \quad (\text{III.62})$$

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

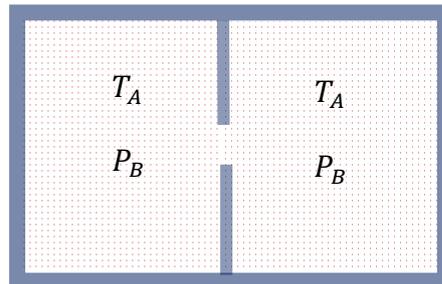
### III.3.6.3 Espansione libera, adiabatica irreversibile

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.

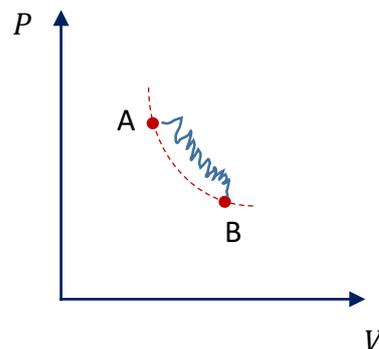
Consideriamo  $n$  moli di un gas perfetto in un contenitore di volume  $V_A$  alla temperatura  $T_A$  con pareti *adiabatiche e rigide*.



Il gas riempie solo uno dei due contenitori di eguale volume  $V_A$  separati da un setto su cui c'è 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  $P_B = P_A/2$ . 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.



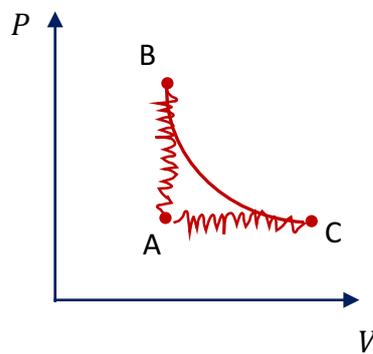
### III.3.6.4 Cicli termodinamici irreversibili

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 di una mole di gas perfetto formato da:

- Riscaldamento  $A \rightarrow B$ , a volume costante mettendo il gas a contatto con una sorgente termica a temperatura  $T_B = 2T_A$  (esaminato nel paragrafo III.3.6.1).
- Espansione Isoterma reversibile  $B \rightarrow C$  che riporta il gas alla pressione iniziale  $P_B = P_A$ .
- Compressione a pressione esterna costante  $C \rightarrow A$  mettendo a contatto il gas con una sorgente termica alla temperatura  $T_A$  (esaminata nel paragrafo III.3.6.2).

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.



Abbiamo già ricavato i calori scambiati in queste trasformazioni:

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

$$B \rightarrow C : Q_{BC} = nRT_B \ln \left( \frac{V_C}{V_A} \right) = 2nRT_A \ln 2 > 0$$

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

Utilizzando l'espressione generale del rendimento abbiamo:

$$\eta = 1 - \frac{n \tilde{c}_P T_A}{n \tilde{c}_V T_A + 2nRT_A \ln 2}$$

semplifichiamo

$$\eta = 1 - \frac{\tilde{c}_P}{\tilde{c}_V + 2R \ln 2}$$

ed otteniamo il valore numerico:

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

Per questo particolare ciclo troviamo inaspettatamente che il rendimento è uguale all'analogo ciclo reversibile studiato nel paragrafo II.3.5. Che cosa cambia allora tra i due casi? Sono le conseguenze del II principio della termodinamica, che affronteremo nel Cap.IV che ci faranno capire quali sono le differenze dei due cicli relative allo scambio di calore tra sistema e ambiente.

### III.4 TRASFORMAZIONI TERMODINAMICHE DI UN SOLIDO

#### III.4.1 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:

$$\tilde{c}_V = \frac{1}{n} \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_V \quad (\text{III.63})$$

Dal primo principio della termodinamica abbiamo

$$dU = \delta Q - \delta L \quad (\text{III.64})$$

$$dU = \delta Q - PdV \quad (\text{III.65})$$

Dato che il volume è costante, otteniamo:

$$\tilde{c}_V = \frac{1}{n} \left( \frac{dU}{dT} \right) \quad (\text{III.66})$$

Da cui

$$dU = n \tilde{c}_V dT \quad (\text{III.67})$$

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

$$U_B - U_A = n \tilde{c}_V (T_B - T_A) \quad (\text{III.68})$$

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

$$U = n \tilde{c}_V T \quad (\text{III.69})$$

Confrontando con la (II.14)

$$U(T) = n3RT$$

Ricaviamo:

$$\tilde{c}_V = 3R \quad (\text{III.70})$$

Pari a circa 6 calorie/mole kelvin, legge di Du Long Petit.

#### 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:

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

Otteniamo:

$$T_f = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{(m_1 + m_2)}$$

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

### III.4.2 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:

$$\delta L = P dV = P_0 V_0 k_d dT$$

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

$$\tilde{c}_P = \frac{1}{n} \left( \frac{dU + \delta L}{dT} \right)_P = \tilde{c}_V + k_d \left( \frac{P_0 V_0}{n} \right) \quad (\text{III.71})$$

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

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

il cui valore è  $\tilde{c} = 3R$ .

### III.4.2 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  $n_s$  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  $\omega_0$ . 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* (immaginabile un fenomeno fisico spontaneo che utilizzi l'energia interna del gas per rimettere in rotazione il disco). Inoltre il sistema è isolato, pertanto  $Q = 0$ ,  $L = 0$ . In tali condizioni risulta  $\mathcal{E}_B = \mathcal{E}_A$ , cioè:

$$U_B = U_A + E_{MA} \quad (\text{III.72})$$

Essendo il disco fermo nello stato finale, sostituendo abbiamo:

$$n_g \tilde{c}_V T_B + n_s \tilde{c} T_B = n_g \tilde{c}_V T_A + n_s \tilde{c} T_A + \frac{1}{2} I \omega_0^2 \quad (\text{III.73})$$

Da cui ricaviamo:

$$T_B = T_A + \frac{1}{2} \frac{I\omega_0^2}{(n_g \tilde{c}_V + n_s \tilde{c})} \quad (\text{III.74})$$

dove

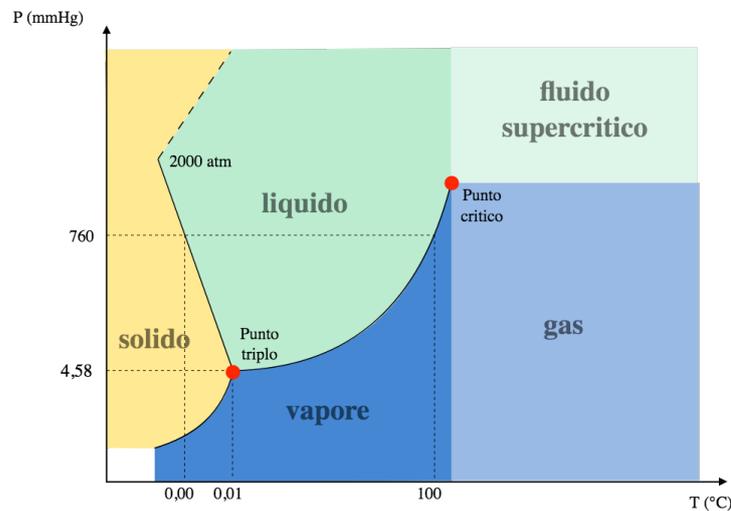
$$I = \frac{ma^2}{2}$$

ricordiamo che  $m = n_s M_A$  (per il momento d'inerzia trasformare grammi in kg !!!)

### III.5 TRANSIZIONE DI FASE – ENTALPIA H

#### III.5.1 Transizioni di fase

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



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 quindi 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*  $\lambda_f$  e *calore latente di evaporazione*  $\lambda_e$  (fornendone i valori per l'acqua e il mercurio). In generale calcoliamo il calore scambiato come:

$$\begin{cases} Q_f = \lambda_f m \\ Q_e = \lambda_e m \end{cases} \quad (\text{III.75})$$

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

$$\begin{cases} \Delta U_f = Q_f - L_f \\ \Delta U_e = Q_e - L_e \end{cases} \quad (\text{III.76})$$

dove 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:

$$\begin{cases} Q_f = \Delta U_f + P\Delta V_f \\ Q_e = \Delta U_e + P\Delta V_e \end{cases} \quad (\text{III.77})$$

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.

### III.5.2 Entalpia $H$ nelle Transizioni di fase

Per gli scambi di calore a pressione costante introduciamo una nuova funzione termodinamica detta Entalpia e indicata con la lettera  $H$ :

$$H = U + PV \quad (\text{III.78})$$

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

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (\text{III.79})$$

che è pari al calore scambiato a pressione costante:

$$\Delta H = Q_p \quad (\text{III.80})$$

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:

$$\begin{cases} Q_f = \Delta H_f \\ Q_e = \Delta H_e \end{cases} \quad (\text{III.81})$$

## IV. SECONDO 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.

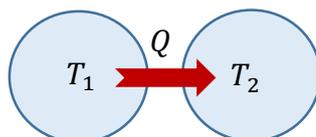
Sappiamo però dall'esperienza che alcune trasformazioni non avvengono spontaneamente, come abbiamo visto ad esempio il trasferimento del calore da un corpo freddo a un corpo caldo. Ciò si può realizzare solo mediante l'apporto di un lavoro esterno, come nel caso del frigorifero.

#### IV.1 ENUNCIATI DEL II PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

E' evidente che la natura segue spontaneamente il suo corso finché non vi è un'azione esterna che modifica 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:

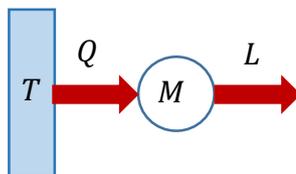
1) Enunciato di Clausius:

*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.*



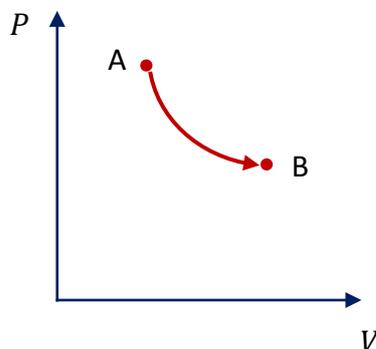
2) Enunciato di Kelvin-Planck:

*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.*



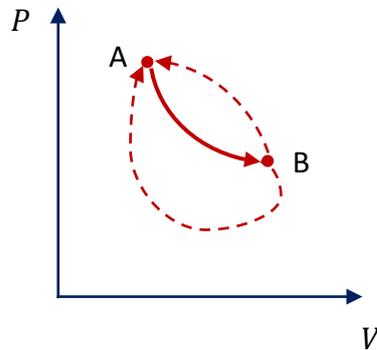
Il primo enunciato riguarda l'equilibrio termico di due corpi isolati, come discusso precedentemente. Il secondo riguarda le macchine termiche, e sostanzialmente ci dice che è impossibile realizzare una macchina termica con rendimento  $\eta = 1$ .

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. Conviene 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 dalla III.41.



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:

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



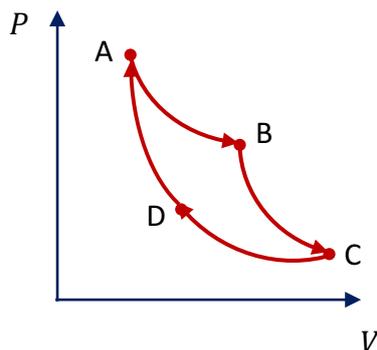
Tornare sulla stessa isoterma è inutile perché restituiamo alla sorgente il calore che ci ha fornito, compiendo un pari lavoro dall'esterno. Risulta tutto nullo,  $\Delta U = 0$ ,  $L = 0$ ,  $Q = 0$ , non ha nemmeno senso parlare del rendimento del ciclo.

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.

#### IV.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* 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:

$$\begin{cases} Q_{ASS} = nRT_c \ln \frac{V_B}{V_A} \\ Q_{CED} = nRT_f \ln \frac{V_D}{V_C} \end{cases} \quad (IV.1)$$

Il rendimento del ciclo è pari a:

$$\eta = 1 + \frac{Q_{CED}}{Q_{ASS}} \quad (IV.2)$$

Sostituendo abbiamo:

$$\eta = 1 - \frac{T_f}{T_c} \frac{\ln \frac{V_C}{V_D}}{\ln \frac{V_B}{V_A}} \quad (IV.3)$$

Possiamo dimostrare che il rapporto dei logaritmi è pari a 1, infatti sfruttando l'equazione dell'adiabatica reversibile espressa da

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

sulle due adiabatiche scriviamo

$$\begin{cases} T_B V_B^{\gamma-1} = T_C V_C^{\gamma-1} \\ T_A V_A^{\gamma-1} = T_D V_D^{\gamma-1} \end{cases} \quad (IV.4)$$

Calcoliamo il rapporto tra le due abbiamo:

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

il rapporto dei logaritmi pertanto si semplifica e abbiamo:

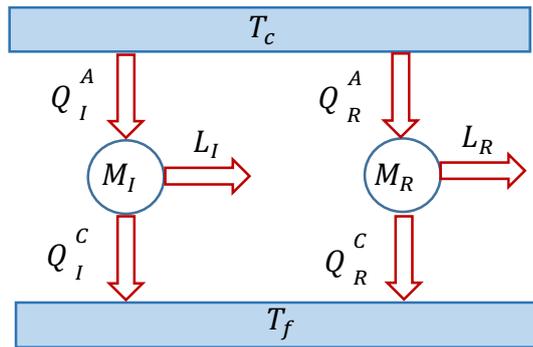
$$\eta = 1 - \frac{T_f}{T_c} \quad (IV.5)$$

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.

#### IV.5 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  $\eta_R$  e  $\eta_I$  rispettivamente. Il teorema di Carnot dimostra che se le due macchine lavorano con le stesse due sorgenti termiche, allora

$$\eta_I \leq \eta_R \quad (IV.6)$$



Per dimostrare il teorema ragioniamo per assurdo, supponiamo che sia

$$\eta_I > \eta_R \quad (\text{IV.7})$$

che dalla definizione di rendimento diventa:

$$\frac{L_I}{Q_I^A} > \frac{L_R}{Q_R^A} \quad (\text{IV.8})$$

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

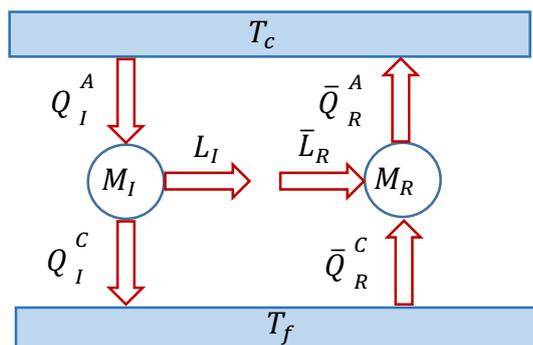
$$Q_I^A = Q_R^A \quad (\text{IV.9})$$

Ne discende che

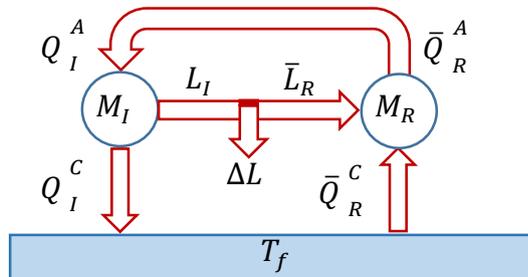
$$L_I > L_R \quad (\text{IV.10})$$

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, 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. Indichiamo con:

$$\begin{cases} \bar{Q}_R^A = -Q_R^A \\ \bar{Q}_R^C = -Q_R^C \\ \bar{L}_R = -L_R \end{cases} \quad (\text{IV.11})$$



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. Inoltre, data la (III. ) possiamo utilizzare parte dell'energia meccanica fornita dalla macchina irreversibile per far funzionare quella reversibile.



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  $\Delta L$ , 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

$$\eta_I \leq \eta_R \quad (IV.12)$$

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

#### IV.6 DUSUGUAGLIANZA DI CLAUSIUS

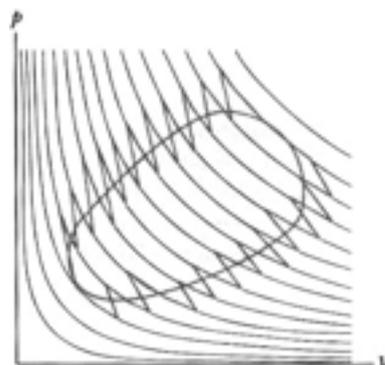
Il risultato del teorema di Carnot è espresso anche in termini di calori e temperature. Al fine di una generalizzazione che faremo in seguito chiameremo  $T_1, T_2$  le temperature delle sorgenti e  $Q_1, Q_2$  i calori scambiati, assumiamo  $T_1 > T_2$ . La relazione II... può essere scritta come:

$$1 + \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (IV.13)$$

Semplificando e raggruppando i termini abbiamo:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad (IV.14)$$

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  $Q_1, Q_2, \dots, Q_N$ . La disuguaglianza ricavata con il teorema di Carnot si generalizza su tutte le sorgenti:

$$\sum_1^N \frac{Q_j}{T_j} \leq 0 \quad (\text{IV.15})$$

Se utilizziamo un numero infinito di sorgenti con le quali il sistema scambia quantità di calore infinitesimo  $\delta Q$ , 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:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (\text{IV.16})$$

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

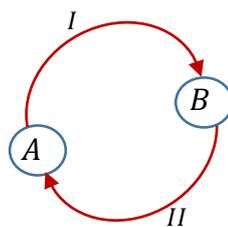
## IV.7 ENTROPIA E II PRINCIPIO

### IV.7.1 La funzione di stato Entropia

Per un ciclo reversibile abbiamo:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad B \quad (\text{IV.17})$$

L'integrale su un ciclo, percorso chiuso è nullo, troviamo una relazione molto simile al lavoro nullo su un percorso chiuso di una forza conservativa, per ... energia potenziale....



Infatti, se dividiamo il percorso chiuso in due trasformazioni tra gli stati A e B, abbiamo:

$$\left( \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_I + \left( \int_B^A \frac{\delta Q}{T} \right)_{II} = 0 \quad (\text{IV.18})$$

Con i seguenti passaggi:

$$\left( \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_I = - \left( \int_B^A \frac{\delta Q}{T} \right)_{II} \quad (\text{IV.19})$$

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

$$\left( \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_I = \left( \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_{II} \quad (\text{IV.20})$$

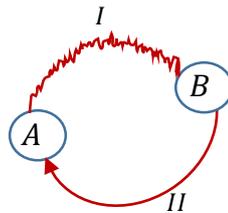
Troviamo quindi che l'integrale fornisce lo stesso valore sulle due trasformazioni reversibili, e ne deduciamo su qualunque altra trasformazione reversibile che porta il sistema da A a B. Se l'integrale non dipende dalla trasformazione, esso dipende dallo stato iniziale e stato finale, per cui, come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

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} = S(B) - S(A) \quad (\text{IV.21})$$

La funzione S è chiamata *Entropia* ed è misurata in cal/K.

#### IV.7.2 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



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

$$\left( \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_I + \left( \int_B^A \frac{\delta Q}{T} \right)_{II} < 0 \quad (\text{IV.22})$$

In maniera analoga abbiamo:

$$\left( \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_I < - \left( \int_B^A \frac{\delta Q}{T} \right)_{II} \quad (\text{IV.23})$$

Ed essendo la trasformazione II reversibile abbiamo:

$$\left( \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_I < \left( \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_{II} \quad (\text{IV.24})$$

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

$$\left( \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_I < S(B) - S(A) \quad (\text{IV.25})$$

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.

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:

$$S(B) - S(A) > 0 \quad (\text{IV.26})$$

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).

### IV.7.3 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:

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{\delta Q_R}{T} \quad (\text{IV.27})$$

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

$$\delta Q_R = dU + PdV \quad (\text{IV.28})$$

Sostituendo abbiamo:

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{n\tilde{c}_v dT + PdV}{T} \quad (\text{IV.29})$$

E utilizziamo la legge dei gas perfetti otteniamo:

$$S(B) - S(A) = \int_A^B n\tilde{c}_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad (\text{IV.30})$$

Integrando:

$$S(B) - S(A) = n\tilde{c}_v \ln \frac{T_B}{T_A} + nR \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (\text{IV.31})$$

E' immediato ricavare la *funzione entropia* per un gas perfetto:

$$S(T, V) = n\tilde{c}_v \ln T + nR \ln V \quad (\text{IV.32})$$

#### **IV.7.4 Entropia per un solido indeformabile**

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

$$S(B) - S(A) = \int_A^B n\tilde{c}_v \frac{dT}{T} \quad (\text{IV.33})$$

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

$$S(B) - S(A) = n\tilde{c}_v \ln \frac{T_B}{T_A} \quad (\text{IV.34})$$

e la funzione entropia:

$$S(T) = n\tilde{c}_v \ln T \quad (\text{IV.35})$$

#### **IV.7.5 Entropia per una sorgente termica ideale**

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

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{\delta Q_R}{T_s} \quad (\text{IV.36})$$

ricaviamo:

$$S(B) - S(A) = \frac{Q_s}{T_s} \quad (\text{IV.37})$$

#### **IV.7.6 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:

$$S(B) - S(A) = \frac{Q_f}{T_f} = \frac{m\lambda_f}{T_f} \quad (\text{IV.38})$$