

La sfera dovrebbe quindi rimanere ferma nel fluido in movimento, il che è in netto contrasto con quanto si osserva in pratica cioè il trasciamento della sfera da parte del fluido in movimento.

TERMOLOGIA

Abbiamo già rilevato, a proposito del teorema di conservazione dell'energia meccanica, come la sua sistematica violazione ponga i limiti a cui può arrivare lo studio della Dinamica materiale senza introdurre la possibilità di altre forme di energia. Pur rendendosi conto di ciò non era facile stabilire un legame fra i fenomeni, detti termici, ed i fenomeni dinamici se prima non venivano trattati i primi in maniera indipendente dai secondi pensando al calore come ad un altro aspetto presente nei fenomeni naturali. Nacque così lentamente la termologia soprattutto sotto la spinta dell'introduzione nell'industria delle macchine termiche il cui uso inizia alla fine del XVIII secolo. Era inevitabile che, proprio nel caso della macchine termiche, si dovesse arrivare al confronto della Meccanica con la Termologia, confronto che esce con la creazione della Termodinamica la quale costituisce uno dei massimi compendi della Fisica classica. Per lo studio della Termologia è necessario introdurre un concetto, quello di temperatura, che abbia lo stesso rigore, dal punto di vista della sua misura, di quello incontrato per le altre grandezze fisiche finora introdotte. L'idea base da cui si parte è che le sensazioni, peraltro molto imprecise, di corpo caldo o freddo corrispondono a stati termici differenti i quali comportano anche delle modificazioni di certe caratteristiche geometriche dei corpi, come ad esempio del loro volume. Nasce così l'idea di definire lo stato termico di un corpo, cioè la sua temperatura, mediante il suo volume; le variazioni di volume, se non sono dovute ad altre cause, vengono attribuite alle variazioni di temperatura del corpo. Da quanto detto risulta chiaro che ci si debba rivolgere a corpi aventi un volume proprio cioè solidi e liquidi. Purtroppo per i solidi, a parte altre considerazioni, l'effetto è in generale molto piccolo anche se non trascurabile.



Temperatura

Per i liquidi invece il fenomeno è più vistoso ed è pertanto naturale che si sia scelto un liquido, il mercurio, come sostanza per la costruzione di termometri. Tale scelta è anche dovuta alla circostanza fortunata che il cambiamento di stato di aggregazione del mercurio avviene rispettivamente a temperatura abbastanza elevate rispetto all'ebollizione dell'acqua ed a temperatura parecchio inferiore alla solidificazione della medesima. Pertanto è possibile costruire provvisoriamente un termometro a mercurio nel quale le variazioni di volume sono esaltate ponendo una parte del mercurio in un tubo capillare ed in un ambiente privo di aria. Con questo termometro è possibile cominciare a definire una scala di temperatura ponendo il termometro a mercurio a contatto con fenomeni che, a posteriori, sappiamo avvenire a temperatura rigorosamente costante. Considerato il fenomeno dell'ebollizione dell'acqua ~~acqua~~ sotto la pressione esterna costante di 1 atmosfera, la temperatura dei rispettivi vapori viene indicata con il valore di 100° C (Celsius) di una scala detta appunto centigrada. L'altro fenomeno caratteristico e precisamente la fusione di ghiaccio (e non la solidificazione dell'acqua), pure alla pressione esterna di 1 atmosfera, serve a definire il secondo punto della scala centigrada e precisamente lo 0° C. Divisa geometricamente in 100 parti uguali la lunghezza del capillare in cui è contenuto il mercurio ciò costituirebbe uno strumento perfetto qualora le differenze di temperatura fossero rigorosamente proporzionali alla differenza dei volumi propri del mercurio e qual'ora le dilatazioni del recipiente contenente il mercurio (generalmente il vetro) fossero del tutto trascurabili rispetto a quelle del mercurio. Purtroppo si è constatato che nessuno di questi requisiti è soddisfatto. Questo fatto combinato con la constatazione che il mercurio bolle a pressione atmosferica a circa 357° C. e solidifica a circa - 38° C. rendono il termometro a mercurio uno strumento di prima approssimazione per lo studio di alcuni fenomeni termici. È necessario costruire quindi uno strumento che, per quanto meno comodo, possa ovviare agli inconvenienti sopra citati. Il termometro che soddisfa a tali condizioni è il termometro a gas in quanto per queste sostanze la dilatazione termica è enormemente più grande di quella dei solidi e dei liquidi.

problemi

problemi

$$T = a p + b$$

Per l'utilizzo dei gas come sostanze termometriche è necessario fare alcune precisazioni sul comportamento di essi. Era già noto al Boyle nel XVII secolo che, a temperatura costante, esiste una relazione ben definita fra la sua pressione ed il volume occupato; tale relazione si esprime con la famosa ~~relazione~~ legge di Boyle - Mariotte per cui risulta costante il prodotto pressione - volume a temperatura costante cioè: $pV = \text{cost}$. Il valore della costante dipende sia dalla temperatura che dalla massa di gas. È da notare che la validità della legge di Boyle non è assoluta ma soltanto approssimata per i gas reali; si osserva però il fatto importante che la sua validità è tanto meglio verificata quanto più il gas è rarefatto e quanto più elevata è la sua temperatura. Invece di considerare la legge di Boyle come un Principio, si introduce il concetto di gas perfetto come sostanza ideale alla quale si avvicinano come comportamento i gas reali in opportune condizioni. Partendo dalla definizione di gas perfetto se ne studiano altre proprietà partendo dai gas reali ed estrapolando il risultato al gas perfetto. Si constata così che in intervalli molto ampi di temperatura, mantenendo costante la pressione, la variazione di volume risulta proporzionale alla differenza di temperatura proprietà che si può compendiarne nella I legge di Gay-Lussac: $\Delta V = V_0 \alpha \Delta t$ oppure: $V_t - V_0 = V_0 \alpha \Delta t$ dove V_0 si intende il volume del gas alla temperatura di 0°C . ed α è un coefficiente in generale poco diverso da gas a gas ma il cui valore limite per il gas perfetto risulta univocamente determinato ed uguale ad $0,0036604 = \frac{1}{273,15}$. Analogamente studiando le variazioni di pressione a volume costante di gas reali si trova che esse obbediscono ad una legge analoga (II legge di Gay-Lussac) a quella della dilatazione volumetrica e precisamente risulta: $\Delta p = p_0 \beta \Delta t$ oppure $p_t - p_0 = p_0 \beta \Delta t$ dove p_0 è la pressione a 0°C . e β è un coefficiente ancora variabile da gas a gas ma tendente anch'esso ad un valore limite che coincide nel gas perfetto cond., cioè $\beta = \alpha$. Ciò nel caso del gas perfetto doveva succedere perché non sono indipendenti fra di loro le tre leggi:

$$pV = \text{cost}, \quad V_t = V_0(1 + \alpha \Delta t), \quad p_t = p_0(1 + \alpha \Delta t)$$

Boyle-Mariotte

$$pV = \text{cost}(T, m)$$

gas perfetto

I Gay-Lussac

$$\Delta V = V_0 \alpha \Delta t$$

$$\frac{1}{273,15}$$

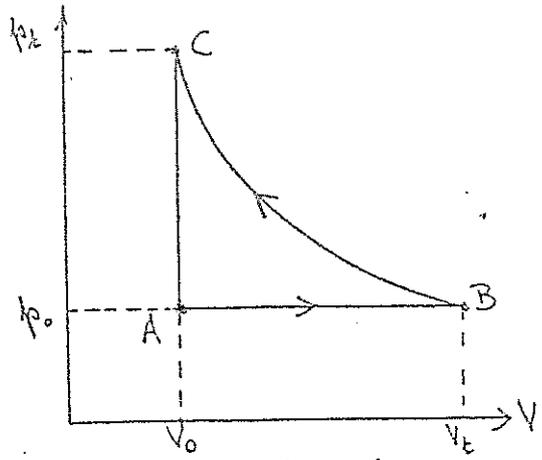
II Gay-Lussac

$$\Delta p = p_0 \beta \Delta t$$

$$\beta = \alpha$$

→
V₀ p₀
p₀ V₀
massa
del gas

Si consideri infatti una certa massa di gas perfetto; partendo dalla temperatura di 0° C, da una pressione p₀ arbitraria e quindi un volume V₀ dipendente dalla massa di gas, si può riscaldare il gas a pressione costante p₀ fino ad una certa temperatura t arbitraria. Sarà in base alla I legge di Gay - Lussac V_t = V₀(1 + αt) e pertanto il prodotto pressione-volume sarà: p₀V_t = p₀V₀(1 + αt). Alla temperatura costante t è sempre possibile comprimere il gas in modo da ridurre il suo volume al valore V₀; in corrispondenza il valore della pressione sarà aumentato. Chiameremo p_t tali valori del volume e della pressione. Per la legge di Boyle sarà: p₀V_t = p_tV₀ ma essendo V_t = V₀(1 + αt) avremo p_tV₀ = p₀V₀(1 + αt) da cui discende p_t = p₀(1 + αt) cioè la II legge di Gay-Lussac che per un gas perfetto è una conseguenza necessaria della prima. Il processo descritto può essere rappresentato graficamente. Si consideri un piano nel quale sia definito un sistema di assi cartesiani ortogonali rappresentanti il volume e la pressione rispettivamente (piano di Clapeyron). All'inizio il gas si trova nello stato rappresentato dal punto A cioè p₀, V₀ e 0° C. di temperatura. Dopo l'espansione a pressione costante lo stato del gas è in B con p = p₀, V_t = V₀(1 + αt) e t° C.



La compressione a temperatura costante è rappresentata da una serie di punti che giacciono su di una iperbole equilatera pV = cost. Raggiunto lo stato in C abbiamo p = p_t, V_t = V₀(1 + αt). Da tutto ciò segue un'altra conseguenza importante; sull'iperbole contenente i punti B e C i valori della pressione e del volume sono tali

che il loro prodotto è sempre uguale a p₀V₀(1 + αt) e quindi per qualsiasi p_t (o V_t) il corrispondente V_t (o p_t) deve essere tale che: p_tV_t = p₀V₀(1 + αt) per quella data massa di gas. Questa relazione detta equazione di Clapeyron è la equazione di stato di una certa massa di gas perfetto nel senso che stabilisce un legame fra le tre variabili pressione, volume e temperatura, per cui scelte due di esse in modo arbitrario la terza risulta univocamente determinata per una data massa di gas perfetto.

CLAPEYRON

p₀ V₀ dipende dalla massa e dal T₀

L'equazione di Clapeyron si presenta sotto la forma di relazione $f(p, V, t) = C$ esplicitabile come $p = p(V, t)$ oppure $V = V(p, t)$. L'importanza dell'equazione di Clapeyron risiede nel fatto che essa risulta indipendente dal tipo particolare di gas, al quale si riferisce. Per i gas reali sussistono tante equazioni (più complicate) quanti sono i gas. Vedremo come si possa cercare di realizzare delle equazioni di stato per i gas reali della stessa forma contenenti dei parametri dipendenti dal tipo di gas. Vedremo inoltre come ci si possa vincolare dalla massa di gas nelle equazioni di Clapeyron, contenuta nel termine $p_0 V_0$. Prima di ciò vogliamo far osservare che la dipendenza lineare del volume e della pressione dalla temperatura, contenuta, nell'equazione di Clapeyron permette di definire una scala di temperatura lineare e di costruire un termometro a gas usando però un gas reale nelle condizioni di maggiore approssimazione al gas perfetto. A partire dall'equazione di Clapeyron è possibile anche definire una temperatura diversa da quella centigrada la quale partendo da una sostanza universale come il gas perfetto viene chiamata temperatura assoluta. Riscriviamo perciò l'equazione di Clapeyron nella forma: $p_t V_t = p_0 V_0 \alpha \left(\frac{t}{\alpha} + k \right) = p_0 V_0 \alpha T$ dove $T = \frac{t}{\alpha} + k$. La temperatura T viene chiamata temperatura assoluta; T sarà uguale a zero quando $t = -\frac{1}{\alpha} = -273,15^\circ C$. A tale temperatura, detta zero assoluto, anche il gas perfetto avrebbe la proprietà che il prodotto pressione-volume si annulla per cui si ritiene giustamente, come l'esperienza lo conferma, che essa rappresenti il limite minimo delle temperature che si possono realizzare in natura. La temperatura assoluta si misura in gradi Kelvin, in onore al fisico William Thomson, nominato Lord Kelvin per i suoi meriti scientifici; essa differisce dalla temperatura centigrada soltanto per la posizione dello zero. In questo modo si è introdotta una misura assoluta per la temperatura ed il termometro a gas serve a tarare i termometri più convenienti ai vari intervalli di temperatura in studio. Con queste premesse si può studiare il comportamento termico dei solidi e dei liquidi in funzione della temperatura. Sperimentalmente si trova che la dipendenza del volume dalla temperatura non è lineare; essa tuttavia si può sviluppare in serie di potenze di t nel modo seguente: $V = V_0 (1 + \alpha t + \beta t^2 + \dots)$

ASSOLUTA

dove però i coefficienti λ e superiori sono molto piccoli rispetto ad α . Per solidi le cui dimensioni longitudinali sono molto più grandi di quelle trasversali si parla anche di dilatazione lineare. In prima approssimazione abbiamo anche qui: $l = l_0 (1 + \lambda t)$ dove λ rappresenta il coefficiente di dilatazione lineare ed è dell'ordine di 10^{-5} per molti solidi. Particolari leghe hanno coefficienti di dilatazione lineare molto inferiori e possono raggiungere valori dell'ordine di 10^{-7} . Ciò significa che la variazione relativa $\frac{\Delta l}{l}$ di un metro di sostanza per variazione di 1°C . è dell'ordine di 10^{-7} . Tanto i coefficienti di dilatazione volumetrica che quelli di dilatazione lineare non sono costanti ma dipendono dall'intervallo di temperatura considerato, sono cioè a loro volta funzioni della temperatura. Le leghe a basso coefficiente di dilatazione lineare hanno una grande importanza nella costruzione di pendoli di precisione. Giova ancora ricordare che risulta da tutte le formule precedenti come la temperatura si debba considerare un numero puro privo di dimensioni, in quanto rappresentante di uno stato termico del corpo. L'esperienza dimostra inoltre che corpi diversi a temperature diverse posti a contatto raggiungono dopo un tempo più o meno lungo una condizione di equilibrio termico per cui i medesimi hanno la stessa temperatura compresa fra il minimo ed il massimo della temperatura originaria. Tale fenomeno può essere interpretato come il passaggio di una nuova grandezza fisica, il calore, dal corpo a temperatura maggiore a quello a temperatura minore; spontaneamente il fenomeno decorre sempre in questo senso. La quantità di calore scambiata può essere misurata conoscendo la massa del corpo che acquista o cede calore ed una costante caratteristica detta calore specifico. Si ammette, e l'esperienza lo conferma che gli scambi di calore siano regolati dalla relazione differenziale: $dQ = c m dt$ dove c è il calore specifico del corpo, m la sua massa e dt la differenza di temperatura. Si noti che si parla sempre di quantità di calore dQ scambiata ($dQ > 0$ se $dt > 0$ e $dQ < 0$ se $dt < 0$) e mai di calore posseduto dal corpo in quanto si tratta di una quantità non misurabile. Per definire l'unità di calore (scambiata) basta prendere una sostanza di riferimento (acqua pura) e definire il suo calore specifico come calore specifico unitario.

$$l = l_0 (1 + \lambda t)$$

↓

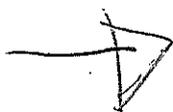
$\lambda(T)$



(3)
leghe

calore

$$dQ = c m dt$$



Considerata una massa di 1 kg_m d'acqua pura, si definisce grande caloria o chilocaloria (Cal) la quantità di calore necessaria per aumentare la sua temperatura da $14,5$ a $15,5$ gradi centigradi, infatti $dQ=1$ se $c = 1, m = 1$ e $dt = 1$. La precisazione del punto in cui si considera l'aumento unitario ($14,5^\circ \text{C}$) è dovuto al fatto che il calore specifico di tutte le sostanze varia, al variare della temperatura e si può considerare costante solo in un piccolo intervallo di temperatura. Qualora si consideri 1 grammomassa invece di 1 kg_m si ottiene la piccola caloria (cal) uguale a 10^{-3} chilocalorie. La determinazione della quantità di calore scambiata si esegue mediante i calorimetri i quali soddisfano, con opportuni artifici, alla condizione fondamentale che siano ben determinati i corpi fra i quali avviene lo scambio termico. Condizione necessaria sarà pertanto la creazione di un ambiente isolato dall'ambiente esterno. Nel calorimetro ad acqua, una certa massa m d'acqua nota, più una massa equivalente m' costituita dalle pareti del recipiente e dagli accessori (termometri, agitatore ecc...) passa da una temperatura iniziale t_0 ad una temperatura finale t_f qualora un corpo di massa M alla temperatura $t_i > t_0$ venga introdotto nell'acqua contenuta nel calorimetro. Se il calorimetro è isolato termicamente dall'esterno la quantità di calore ceduta dal corpo introdotto: $\Delta Q = c M \Delta t = c M (t_i - t_g)$ deve essere uguale alla quantità di calore assorbita dall'acqua e dagli accessori cioè: $\Delta Q = (m + m') (t_g - t_0)$ nell'ipotesi che c , calore specifico del corpo, ed il calore specifico siano costanti nell'intervallo di temperatura t_i, t_0 e che quello dell'acqua sia unitario. Sarà allora: $cM(t_i - t_g) = (m + m')(t_g - t_0)$ e pertanto dalla conoscenza di m, m', t_g e t_0 si può calcolare la quantità di calore ceduta dal corpo. Inoltre dalla conoscenza di M e t_i si può determinare il calore specifico del corpo se questo era incognito. Al prodotto cM si dà il nome di capacità termica della sostanza. I calori specifici delle varie sostanze sono molto diversi fra di loro; in genere sono piccoli per i metalli, buoni conduttori di calore, e più elevati per le sostanze che conducono male il calore. Tutte le sostanze però presentano il fenomeno che a temperatura molto bassa il rispettivo calore specifico tende a diminuire. Inoltre per gli elementi chimici allo stato

adobobolo
 $=1$
 $(m+m')c$
da t_0 a t_f
 $t_i \rightarrow t_f$

Calor SPEC

?

solido vale la regola empirica trovata sperimentalmente dai fisici francesi Dulong e Petit nel secolo scorso, che il prodotto del calore specifico per il peso atomico è una costante, circa uguale a 6 Cal/grado, per tutti gli elementi salvo alcune eccezioni di cui la più significativa è il diamante per il quale il prodotto a temperatura ordinaria vale circa 2,4 Cal/grado. Tale risultato empirico ha un significato ben più profondo di quello che si possa credere di primo acchito; soltanto la teoria moderna della struttura della materia è in grado di giustificare il comportamento degli elementi chimici. Le misure calorimetriche permettono di mettere in evidenza un fatto importante; quando l'aumento o la diminuzione di una sostanza portano ad un cambiamento dello stato di aggregazione, durante il passaggio la temperatura rimane costante sino a quando tutta la massa di sostanza non abbia subito la trasformazione. Pertanto volendo fondere una certa quantità di sostanza è necessario fornire a temperatura costante ben definita una certa quantità di calore, definita dalla massa di sostanza, la quale viene chiamata calore latente appunto perché non cambia la temperatura della sostanza ma serve alla trasformazione dello stato di aggregazione. Il fenomeno è reversibile nel senso che se una certa quantità di calore deve essere fornita alla sostanza per il cambiamento di stato la stessa quantità di calore viene restituita nel cambiamento di stato inverso. Riferiti all'unità di massa i calori latenti in questione si dicono di fusione e di ebollizione; essi dipendono dalla pressione esterna che pertanto deve esser mantenuta costante. Tipico è il caso dell'acqua; il suo calore di fusione nel passaggio ghiaccio-acqua ad 1 atmosfera è di 79,67 Cal/kg fra i più elevati che si conoscono. Tale valore è responsabile della conservazione dei ghiacciai in periodo estivo e quindi di favorire il mantenimento di un serbatoio d'acqua nei periodi secchi dell'anno. Nel fenomeno di congelamento dell'acqua viene invece restituita una grande massa di calore che serve a prevenire un eccessivo raffreddamento nei periodi invernali. Ciova ancora citare il fenomeno della soprafusione; raffreddando molto lentamente l'acqua estremamente pura è possibile mantenerla liquida sino a temperatura di circa -8°C .

(5)

Si tratta di una condizione instabile perché una minima perturbazione provoca il congelamento istantaneo della massa d'acqua con conseguente innalzamento di temperatura a 0° C e restituzione del calore latente di fusione. Anche per il fenomeno di ebollizione l'acqua si presenta come sostanza eccezionale; il suo calore di ebollizione a 100° C, alla pressione di 1 atmosfera, è di ben 539,1 Cal/kg cioè fra i più elevati che si conoscono. All'estremo opposto troviamo l'elio liquido il quale bolle, alla pressione di 1 atmosfera, alla temperatura di - 268,6 ° C cioè presso lo zero assoluto ed il suo calore di ebollizione è di sole 6 Cal/kg. Si comprende da ciò come sia difficile liquefare e mantenere liquido l'elio; ciononostante l'elio liquido sta assumendo un'importanza crescente nella tecnologia moderna delle basse temperature detta criogenia e la sua produzione assume proporzioni commerciali. Il fenomeno dello scambio di calore mediante contatto o conduzione è regolato dalla legge elementare di Fourier: $dQ = \left(\frac{dS}{dM} \right) dS dt$ dove dS è l'area infinitesima di propagazione, $\frac{dS}{dM}$ è il gradiente termico, dt è il tempo di propagazione e k è un coefficiente caratteristico della sostanza detto coefficiente di conduttività termica, in generale dipendente dalla temperatura. k si misura in $\text{Cal} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{gradi}^{-1}$ e può variare da 0,1 nel caso dell'argento a temperatura ordinaria a 10^{-5} per la seta e la lana; oggidi si conoscono sostanze isolanti molto più efficienti ancora (sostanze plastiche) agli effetti dell'isolamento termico. In ogni caso è chiaro che gli scambi termici per conduzioni sono molto lenti a causa del basso valore di k . In pratica nei fluidi il fenomeno dello scambio termico è favorito da moti convettivi; le parti più calde di fluido assumono densità minori rispetto alle fredde e per il Principio di Archimede tendono a salire e rimescolare il fluido accelerando gli scambi termici se le disposizioni delle sorgenti di calore sono tali da creare un moto d'insieme detto termoconvezione. Il fenomeno è utilizzato nei termosifoni da riscaldamento ed in generale negli scambiatori di calore. A temperature elevate lo scambio di calore avviene principalmente per il fenomeno dell'irraggiamento. Tale fenomeno sussiste a qualsiasi temperatura, anche attraverso il vuoto, però diventa preponderante alle temperature elevate perché il calore irraggiato è proporzionale

$\Delta Q = k \Delta t A \cdot \frac{\Delta T}{\Delta S}$

convezione
irraggiamento

alla quarta potenza della temperatura assoluta del corpo, secondo un coefficiente che dipende dalla natura della superficie radiante. Il fenomeno consiste in emissione di radiazione elettromagnetica nella regione dell'infrarosso per temperature basse, fino alla regione del visibile nel caso dei corpi incandescenti. E questo il fenomeno attraverso il quale il Sole fornisce il calore alla Terra. Alla temperatura di circa 5.500° C della superficie solare questa irradia per ogni m² ed in un secondo circa 15.000 Cal.

Per una massa g.g.

$$p_0 V_0 = p_0 V_0 dT$$

Per unità di massa

$$pV = r dT$$

Per m unità

$$pV = m r T$$

Riprendiamo in esame ora l'equazione di Clapeyron, valida per una certa massa m di gas perfetto: $p_0 V_0 = p_0 V_0 (1 + dT) = p_0 V_0 dT$ con $T = t + \frac{273}{d}$.

Dividendo per m la quantità $p_0 V_0 d$ otteniamo una costante $r = \frac{p_0 V_0 d}{m}$

la quale dipende solo dal tipo di gas, considerato però come perfetto.

Osserviamo che r ha le dimensioni di $\frac{\text{Joule}}{\text{kg} \cdot \text{gradi}}$; ad esempio r = 26 per

l'ossigeno, 297 per l'azoto, 4155 per l'idrogeno ecc..... Tali valori vengono dedotti dall'esperienza. L'equazione di Clapeyron per l'unità

di massa del gas risulta pertanto: $pV = rT$ per una massa qualsiasi

m, $pV = m r T$. Possiamo ancora generalizzare tale equazione invocando il

Principio di Avogadro. Tale Principio è stato genialmente intuito da

Avogadro in base ai risultati della Chimica per le reazioni in cui in-

tervengono i gas. Successivamente il Principio di Avogadro è stato es-

teso a tutta la materia in qualsiasi stato di aggregazione e costi-

tuisce la base della ipotesi sulla costituzione atomico - molecolare

della materia, ipotesi le cui verifiche sono talmente numerose da co-

stituire una pietra angolare nello sviluppo delle scienze. I chimici

all'inizio del XIX secolo avevano osservato che nelle reazioni dei

gas, come ad esempio $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ oppure $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$, se i

prodotti di reazione sono allo stato gassoso e alle stesse condizioni

di temperatura e pressione, i volumi dei gas che effettivamente reagis-

cono sono sempre in proporzioni definite da numeri interi semplici.

Nel primo esempio un volume di idrogeno reagisce con un volume uguale

di cloro per dare origine a 2 volumi di acido cloridrico. Nel secondo

esempio due volumi di idrogeno reagiscono con un volume di ossigeno per

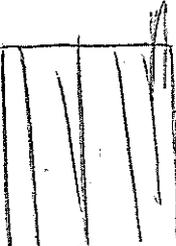
dare origine a due volumi di vapore acqueo. I volumi di gas eventual-

mente in eccesso non partecipano alla reazione.

(4)

Pensando quindi di prendere in considerazione volumi di gas sempre più piccoli tali rapporti definiti si mantengono inalterati per cui Avogadro concluse che non è possibile rendere tali volumi piccoli a piacere ma che ad un certo momento si arriva ad un ente minimo, la molecola o l'atomo, per cui la prima delle reazioni considerate si deve interpretare ^{ovvero che} una molecola di idrogeno reagisce con una molecola di cloro per dare origine a 2 molecole di cloro, perché le molecole di idrogeno e cloro sono biatomiche cioè costituite da 2 atomi identici, rispettivamente di idrogeno e cloro. Tornando alle quantità finite Avogadro dedusse quindi che volumi uguali di gas diversi, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, contengono un ugual numero di molecole. Per quanto i Chimici non potessero misurare direttamente le masse degli atomi e delle molecole, si deduce dalla legge di Avogadro che le masse di volumi uguali di gas, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, sono proporzionali alle masse delle molecole o degli atomi a seconda che i gas si presentino allo stato atomico o molecolare. In base a ciò fu possibile creare la tabella dei pesi atomici relativi di tutti i gas e successivamente di tutti gli elementi semplici. Sia infatti n il numero di molecole di gas nei volumi uguali, alle condizioni citate; sarà $m_1 = n M_1$, $m_2 = n M_2$, dove m_1, m_2, \dots sono le masse dei gas ed M_1, M_2 , sono le masse degli atomi o molecole. Pertanto $\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2}$ e quindi posto arbitrariamente uguale ad un certo valore la massa della molecola, di un particolare elemento si deducono tutte le masse delle altre molecole o atomi. Da ciò si deduce finalmente il teorema che masse di gas, numericamente uguali ai rispettivi pesi molecolari (dette grammolecole o moli) contengono lo stesso numero di molecole e quindi, per il Principio di Avogadro, alla stessa temperatura e pressione, occupano lo stesso volume. Pertanto una mole di gas perfetto qualsiasi occuperà alla pressione di 1 atmosfera ed alla temperatura di 0°C , un volume ben definito, indipendente dal gas, che si determina sperimentalmente: tale volume risulta di 22,414 litri. Successivamente si poté dedurre in assoluto il numero di molecole contenute nella mole e tale numero, detto di Avogadro, risulta: $N = 6,02 \times 10^{23}$ mol/mole.

AVO
GA
DRO

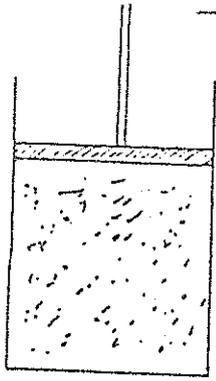


avogadro

Per dare idea della grandezza di tale numero si citano diversi esempi: fra questi ne prendiamo uno. Si supponga di avere circa 1 litro di liquido le cui molecole si possano contrassegnare in modo esser riconoscibili sempre; si versi tale liquido nel mare e si attenda finché le molecole in questione si mescolino uniformemente con le molecole di tutti i mari della Terra. Indi si ripesci un litro d'acqua di mare e si troverebbero circa 5000 molecole contrassegnate il che significa in pratica che N è circa 5000 volte maggiore del volume in litri dell'acqua di tutti i mari della Terra !!! La grandezza di N spiega implicitamente l'apparente struttura continua della materia e giustifica a posteriori i ragionamenti fatti finora in cui si ragiona in ^{termini di} masse e volumi infinitesimi. Riferendo pertanto l'equazione di stato di un gas perfetto ad una mole M di qualsiasi gas il prodotto $p_0 V_0 = N k T_0$ è uguale ad una costante universale $R = 8,3136$ joule, detta costante dei gas perfetti per cui è possibile scrivere l'equazione di stato sotto la forma: $pV = RT$ valida per una mole di un qualsiasi gas che si comporti come perfetto cioè che obbedisca esattamente alla legge di Boyle. Se invece di una mole ne abbiamo un certo numero arbitrario n , anche frazionario, l'equazione di stato si scriverà ovviamente: $pV = nRT$.

$R = 8,3136$

colore colorato
pressione $\Delta Q = C_m \Delta T$
con note ESERCIZIO



Della costante universale R vogliamo dare un'interpretazione fisica. Nel volume V racchiuso da un recipiente cilindrico munito di pistone si abbia un volume V di 1 mole di gas perfetto ad una pressione p ed una temperatura T determinati dall'equazione di stato dei gas perfetti. Aumentando mediante

C_{m1}, C_{m2}
 $T_1 > T_2$
 $C_{m1}(T_1 - T) = C_{m2}(T - T_2)$

Trasmissione
aria

riscaldamento, la temperatura di una quantità dT per mantenere costante la pressione del gas è necessario lasciarlo espandersi di una certa quantità dV , operando sul pistone. In base all'equazione di stato avremo $p dV = R dT$ dove $dV = S dh$ dove dh è l'innalzamento del pistone necessario a mantenere costante la pressione p del gas. Siccome sulla parete del pistone si esercita la pressione p il medesimo è sottoposto alla forza $f = pS$ e pertanto nello spostamento dh il gas esegue un lavoro

$\Delta Q = M C_V \Delta T$ (1)
 $C_p > C_V$
 $C_p - C_V = 1,99 \text{ cal/mole}$
 $p \Delta V = R \Delta T$
 $\Delta Q = M \cdot C_p \Delta T = R \cdot \text{mole}$
 Joule

$$p = \omega T$$

$$\Delta(pV) = \Delta(RT)$$

$$\int -dQ = \int p dV = p \int dV = p \Delta V$$

Risulta pertanto $dQ = p \cdot dV = R \cdot dT$ e se l'aumento di temperatura è finito ed uguale a ΔT avremo $\Delta Q = p \Delta V = R \Delta T$

Qual'ora ΔT sia uguale ad 1 grado (assoluto o centigrado) R rappresenta il lavoro compiuto nell'espansione a pressione costante qualsiasi di una mole di gas perfetto per l'aumento della temperatura di un grado. Si giustificano quindi le dimensioni della costante R . Osserviamo

un fatto importante; nel processo di riscaldamento sopra descritto contrariamente al caso di solidi o liquidi, si è fatto attenzione al fatto di mantenere costante la pressione del gas mediante espansione del medesimo. È chiaro che si poteva anche innalzare la temperatura del gas mantenendo invariato il suo volume per cui ovviamente aumenta la pressione. Fra questi due casi estremi, pressione o volume costanti, se ne possono pensare infiniti intermedi per cui è necessario precisare meglio nel caso dei gas, il significato di calore specifico che altrimenti sarebbe ambiguo. In pratica, fra gli infiniti modi possibili di riscaldare il gas (o di raffreddarlo) si scelgono proprio i due tipi già citati e precisamente il riscaldamento a pressione costante e quello a volume costante per cui si definiscono due tipi di calore specifico, quello a pressione costante c_p e quello a volume costante c_v . I prodotti $M c_p$ e $M c_v$ dove M è la massa di una mole di gas vengono anche detti calori molari a pressione e volume costante. Il significato fisico è ovvio: $C_p = M c_p$ rappresenta la quantità di calore necessaria ad innalzare di un grado una mole di gas a pressione costante e $C_v = M c_v$ l'analoga quantità a volume costante. Orbene l'esperienza indica che

risulta sempre $C_p > C_v$ e che per i gas il cui comportamento tende a quello del gas perfetto la differenza $C_p - C_v$ tende ad un valore costante. Vogliamo vedere nel caso del gas perfetto che significato ha questa differenza. L'esperienza ci dà per questa differenza il valore di 1,99 cal/mole. Abbiamo visto che il lavoro compiuto da una mole di gas perfetto nel riscaldamento di un grado a pressione costante è uguale alla costante R . È stato il grande merito del medico tedesco Mayer aver capito che la differenza $C_p - C_v$ è data proprio da R nel senso che nel riscaldamento a pressione costante, il calore addizionale che deve essere somministrato al gas per aumentare la temperatura di un grado è quindi speso nel compiere il detto lavoro.

Esperimento

oss.

in calore

$$R = C_p - C_v$$

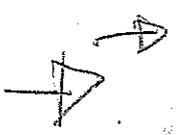
$$R = C_p - C_v = 1,99 \text{ cal/mole}$$

Pertanto Mayer dedusse che doveva esseri: $C_p = C_v + R$. Con ciò si ammette implicitamente che il calore addizionale non solo corrisponde ad un certo lavoro ma che ad una ben definita quantità di lavoro, preso nel senso del teorema della conservazione della energia meccanica, corrisponde una ben determinata quantità di lavoro. Infatti la differenza $C_p - C_v$ risulta uguale ad R quando l'aumento di temperatura avviene in modo sufficientemente lento per cui il pistone del cilindro contenente il gas non acquista una apprezzabile energia cinetica; si tratta quindi di un caso di violazione del principio di conservazione dell'energia meccanica, anzi addirittura del teorema dell'energia cinetica.

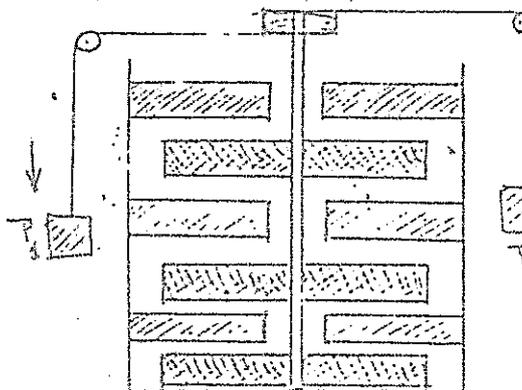
Mayer ammette che il rapporto $\frac{8,3136}{1,93} = \frac{4,186 \text{ joule}}{\text{cal}} = \frac{4,186}{\text{Cal}}$ fra il numero che misura R in unità meccaniche ed il numero che misura R in calorie debba essere una costante universale J, equivalente meccanica della caloria. Ciò implica l'equivalenza dimensionale di lavoro e calore e quindi l'equivalenza del calore ad una quantità di energia meccanica. La scoperta di Mayer non venne subito riconosciuta dai suoi contemporanei per due ragioni. La prima è che si trattava di un medico e non di un fisico per cui veniva considerato un dilettante in questione. La seconda ragione è che anche i fisici più aperti mentalmente consideravano il ragionamento di Mayer solo applicabile al caso del gas perfetto e quindi non generalizzabile. Spetta al Joule l'aver dimostrato con una serie di esperimenti che l'equivalenza intuita dal Mayer aveva una portata ben più grande del caso del gas perfetto. L'esperimento classico del Joule dimostrò non solo che qualora vi sia in un processo qualsiasi perdita di energia meccanica il fenomeno è accompagnato da uno sviluppo di calore, cosa che era notoriamente accettata nel caso degli attriti, ma che fra questa perdita di energia meccanica e la corrispondente quantità di calore sviluppata esiste un rapporto ben definito J noto come equivalente meccanico del calore, indipendente dal particolare processo con cui questa perdita avviene. Dopo la scoperta di Joule è evidente che si possono misurare gli scambi di calore in joule invece che in calorie; tuttavia per ragioni pratiche la piccola e la grande caloria sono tutt'ora usate in quei processi in cui ad esempio si ha soltanto sviluppo o scambio di calore senza variazione di energia meccanica.

$C_p - C_v = R$

Joule



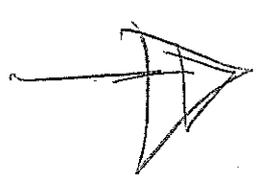
In reazioni chimiche in cui il lavoro prodotto è nullo o trascurabile è comodo misurare il calore sviluppato in calorie invece che in unità meccaniche (vedi ad esempio reazioni di pura combustione). Descriviamo l'apparecchio originale usato dal Joule, perfezionato tecnicamente in



tempi successivi ma identico nello spirito. Un sistema di palette rotanti attorno ad un asse comandato da un sistema di pesi P_1 e P_2 vien posto in rotazione dalla caduta di questi. Un sistema di palette fisse, collegate alle pareti di un recipiente isolato termicamente in modo da costituire

un ambiente calorimetrico, impedisce che il liquido (acqua) posto nel recipiente assuma un moto idrodinamico di assieme. In queste condizioni l'energia cinetica di rotazione delle palette va persa nell'attrito interno del liquido. Determinato a parte il lavoro perso negli attriti degli organi rotanti (carrucole, pulegge ecc....) e determinata l'energia cinetica dei pesi al momento del loro arresto è possibile calcolare con sufficiente precisione il lavoro fatto dalle forze di gravità e dissipato negli attriti del liquido. Una misura calorimetrica ci dà contemporaneamente, noto l'equivalente in acqua del calorimetro, la quantità di calore sviluppato per un dato lavoro meccanico dissipato negli attriti del fluido. Variando arbitrariamente il lavoro in questione Joule riuscì a dimostrare che i rapporti $\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{W_1}{W_2}$... risultavano costanti ed uguali ad un valore J che successivamente è stato determinato con maggior precisione; risulta $J = 4,186 \frac{\text{cal}}{\text{Joule}}$. Risultati di Joule, confermati successivamente da altri esperimenti, hanno una portata più grande di quello che, a prima vista, sembra essere un risultato limitato alla pura equivalenza fra energia meccanica, persa e calore sviluppato in corrispondenza. Tali risultati permettono infatti di creare quel ponte di passaggio dalla Dinamica ai fenomeni termici noto come Termodinamica. Prima però d'introdurre il primo dei Principi di questa nuova parte della fisica, che ha aperto immensi orizzonti nuovi sconosciuti alla Dinamica, è necessario fare alcune precisazioni sulle trasformazioni che un sistema materiale qualsiasi, chimicamente definito,

$$J = 4,18 \frac{\text{cal}}{\text{Joule}}$$



può subire per quanto concerne il cambiamento delle variabili che servono a definire quello che viene chiamato stato termodinamico del sistema. Per quanto concerne una trasformazione termodinamica è necessario poter individuare sperimentalmente lo stato di una sostanza. Tale determinazione risulta semplice nel caso di sistemi, fisicamente e chimicamente omogenei, come ad esempio un solido o un gas. Diventa più difficile il caso di un liquido in presenza, del suo vapore (stato fisicamente non omogeneo) o il caso di più liquidi in soluzione o di un gas parzialmente dissociato. Limiteremo la nostra trattazione al caso di una sostanza fisicamente e chimicamente omogenea. In tal caso lo stato termodinamico è perfettamente determinato dalla conoscenza delle tre grandezze p, V, t (pressione, volume, e temperatura) alla cui pressione e la temperatura sono costanti ed uniformemente distribuite nel volume V . Si parla in questo caso di uno stato di equilibrio. Nel caso di solidi e liquidi la pressione p si identifica, con la pressione esercitata su di essi dall'esterno. Per un gas invece in stato di equilibrio, la pressione è quella esercitata nelle pareti del recipiente che lo contengono ed il volume è quello del recipiente. Variazioni del volume del recipiente sono accompagnate in generale (ma non sempre) da variazioni di pressione; in condizioni di equilibrio la pressione esercitata dal gas sulle pareti del recipiente deve coincidere con quella esercitata dall'esterno qualora una parte o tutto il volume del recipiente è variabile. È importantissimo notare che il lavoro esterno compiuto da un gas (in termini infinitesimi $dL = p dV$), positivo o negativo a seconda che $dV > 0$ o $dV < 0$ dipende dalla pressione p esercitata dall'esterno sul recipiente contenente il gas. Infatti tale lavoro, misurabile e quindi anche usufruibile se positivo, dipende solo dalla pressione esterna esercitata sul gas. Si pensi infatti ad un gas racchiuso in una bombola di volume V ; anche quando il gas esercita una pressione notevole sulle pareti della bombola, esso non compie alcun lavoro fino a che il volume della bombola rimane invariato. Se la bombola scoppiasse, il lavoro non sarebbe misurabile per quanto parte di esso si ritroverebbe nella energia cinetica dei frammenti della medesima. Per ottenere un lavoro misurabile è necessario che almeno una parte del recipiente sia mobile ed

Otto phisica
 (1)

↓
 gas

$$L = p(V_p - V_i)$$

$$dL = p dV$$

ps.
 e mg
 B. 20 g

allora il lavoro viene misurato dal prodotto $p dV$, dove p è la pressione esercitata sulla parete mobile del recipiente dall'esterno. L'esempio lo si ha nel caso dello stantuffo dove il pistone è la parete mobile e quindi le variazioni della medesima determinano le variazioni di volume del gas. Nel calcolo del lavoro esterno del gas ciò che conta è la pressione esterna esercitata sul pistone perché questa determina la forza esterna agente sul gas e quindi anche il lavoro compiuto negli spostamenti. Si comprende pertanto come, salvo nei casi di stato d'equilibrio, la pressione interna del gas possa non coincidere con la pressione esercitata dall'esterno; ciò si verifica ad esempio quando un'espansione od una compressione del gas avvengono in maniera brusca. Soltanto nel caso in cui tale espansione (o compressione) avviene molto lentamente allora si può ragionevolmente pensare che la pressione esterna e quella interna coincidono praticamente in ogni istante del processo. Al limite tale coincidenza sarà perfetta quando l'espansione (o compressione) avviene in modo infinitamente lento perché allora il processo stesso si può considerare una successione di infiniti stati di equilibrio in ognuno dei quali pressione esterna ed interna coincidono. Abbiamo qui il primo esempio di trasformazione termodinamica reversibile; la parola reversibile deriva dal fatto che ciascuno degli stati intermedi, fra quello iniziale e quello finale, è conosciuto perché è univocamente determinata la pressione ed il volume (e quindi la temperatura dall'equazione di stato) e pertanto la trasformazione è riproducibile sia quando avviene in un senso (ad esempio espansione) o nel senso opposto (compressione). Si capisce pertanto come in pratica le trasformazioni reali non potranno mai essere perfettamente reversibili. Ciononostante è sempre misurabile il lavoro esterno dato dall'integrale $L = \int p_{ext} dV$ anche se l'integrale stesso non è calcolabile che nelle trasformazioni reversibili. Le trasformazioni reali sono quindi sempre irreversibili nel senso di non esser mai perfettamente riproducibili quando avvengono in verso opposto. L'irreversibilità delle trasformazioni reali è anche dovuta al fatto che in generale esse avvengono con scambi di calore o comunque con variazioni di temperatura. Le variazioni di temperatura non possono propagarsi istantaneamente in tutta la massa della sostanza che compie la trasformazione e pertanto si avrà uno stato di equilibrio

PRESSIONE
ESTERNA



REVERSIBILE



$$L = p_1 \Delta V_1 + p_2 \Delta V_2 + \dots$$



soltanto quando si stabilirà un'uniforme valore della temperatura della sostanza; pertanto anche il semplice riscaldamento di una sostanza, anche a volume costante, non è in pratica un processo reversibile. Ci limiteremo per adesso a considerare alcune trasformazioni, pensate come reversibili, perché esse si potranno sempre considerare come il limite di trasformazioni irreversibili reali qualora queste diventassero infinitamente lente. Vedremo in seguito come la Termodinamica sia riuscita

GRADO DI IRREVERSIBILITÀ

per
reversibile

a determinare il grado di irreversibilità di una trasformazione reale cioè irreversibile. Lo studio delle trasformazioni reversibili diventa particolarmente semplice quando si conosce l'equazione di stato della sostanza. Come sostanza prenderemo quindi il gas perfetto in cui l'equazione di stato risulta particolarmente semplice e considereremo le trasformazioni di una mole di gas perfetto perché allora sarà $pV = RT$.

ISOCORA

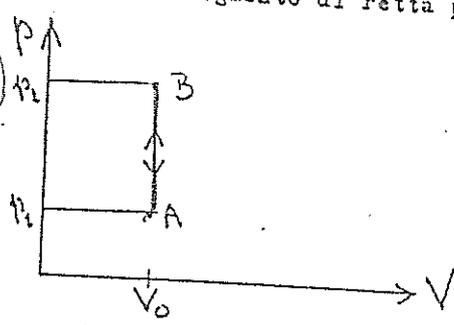
La trasformazione più semplice è quella a volume costante detta anche isocora. In tal caso per variare lo stato termodinamico del gas è necessario variare la sua temperatura affinché vari la pressione del medesimo. Sappiamo che in tal caso: $dQ = C_v dT$ dove C_v è il calore molare a volume costante del gas. Per l'equazione di stato sarà: $dT = \frac{V}{R} dp$ ossia $dp = \frac{R dT}{V} = \frac{R}{C_v} \frac{dQ}{V} = \frac{C_p - C_v}{C_v} \frac{dQ}{V} = (\gamma - 1) \frac{dQ}{V}$ dove $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$. Il lavoro esterno è nullo perché $dV = 0$; la trasformazione è rappresentabile da un segmento di retta parallela all'asse delle pressioni di

$Q = C_v \Delta T$
 $L = 0$

$dL = 0$
 $dQ = C_v dT$

ISOBARA

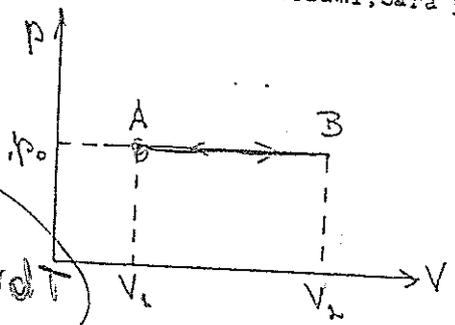
$Q = C_p \Delta T$
 $L = p \Delta V$



Clapeyron. Per una trasformazione finita: $\Delta p = \frac{(\gamma - 1)}{V_0} \Delta Q$ dove ΔQ è il calore assorbito (> 0) o ceduto (< 0). Un'altra trasformazione possibile è quella a pressione costante detta anche isobara; nel dia-

gramma di Clapeyron essa è rappresentata da un segmento di retta parallela all'asse dei volumi. Sarà per definizione; $dQ = C_p dT$. D'altra parte:

$dQ = C_p dT$
 $dL = p dV$



$dL = p dV$ con p costante ed uguale ad $\frac{RT}{V}$. Pertanto $dL = p dV = R dT$ perché $V = \frac{R}{p} T$ e perciò, $dV = \frac{R dT}{p}$. Ricordando la relazione di Mayer abbiamo anche: $dL = R dT = (C_p - C_v) dT = dU = dQ - dL = C_p dT - (C_p - C_v) dT = C_v dT$. $p dV = R dT$

$dQ = dL = C_v dT$

I

$L = p \Delta V = R \Delta T = (C_p - C_v) \Delta T$
 $\Delta Q = C_p \Delta T$
 $\Delta Q - L = C_v \Delta T$

$$Q = p \Delta V = R \Delta T = (C_p - C_v) \Delta T = C_p \Delta T - C_v \Delta T = Q - C_v \Delta T$$

~~$$Q - Q = C_v \Delta T$$~~

$$Q - Q = C_v \Delta T \quad \text{iso barica chiusa} \quad \text{1° principio}$$

Ricordando che $C_p dT = dQ$ abbiamo: $dQ = dQ - C_v dT$ oppure $dQ - dQ = C_v dT$
 relazione importantissima la quale ci fa vedere che la differenza fra il calore assorbito ΔQ ed il lavoro prodotto Q è proporzionale alla differenza di temperatura del gas fra lo stato iniziale e lo stato finale del medesimo: $\Delta Q - Q = C_v \Delta T$ Pertanto ne consegue che in una trasformazione isobara chiusa da A a B e da B ad A risulta $\Delta Q - Q = 0$.

$$Q - Q = C_v \Delta T$$

Vedremo più avanti che questa relazione, ricavata nel caso di una trasformazione particolare isobara e reversibile ed in cui lo stato iniziale coincide con lo stato finale, ha validità generale per una qualsiasi sostanza la quale compie una trasformazione irreversibile con la quale la sostanza torna allo stato iniziale. Le trasformazioni di questo tipo sono dette cicliche ed indicate simbolicamente con l'integrale ciclico $\oint (dQ - dQ) = \oint dQ - \oint dQ = 0$ in qualsiasi caso. Tale relazione costituisce il fondamento del I Principio della Termodinamica. Un'altra trasformazione possibile è la trasformazione isoterma o a temperatura costante; in questo caso, vale la legge di Boyle,

Isot.

$$dQ = p dV = RT \frac{dV}{V}$$

$$Q = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$Q = Q$$

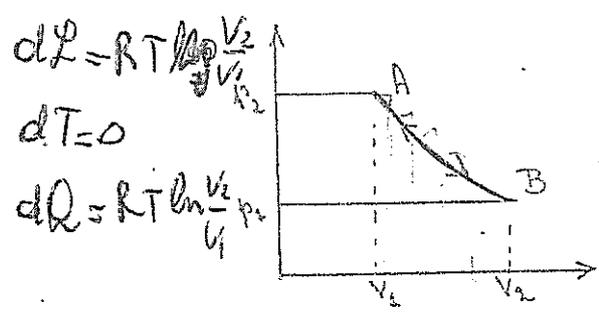
$$dU = 0$$

o a temperatura costante; in questo caso, vale la legge di Boyle, $pV = RT = \text{cost}$, e pertanto: $dQ = p dV = RT \frac{dV}{V}$ perché $V = \frac{RT}{p}$ e quindi $p dV + V dp = 0$. Per un aumento finito ΔV di volume risulta:

$$Q = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

ISOTERMA

maggiore o minore di zero a seconda che $V_2 > V_1$ o $V_2 < V_1$. Nel diagramma di Clapeyron la trasformazione



è un tratto di iperbole equilatera.

Facciamo un'osservazione importante; nella trasformazione isoterma per poter mantenere costante la temperatura è necessario fornire calore al gas quando

questo si espande e quindi tende a raffreddarsi ($dQ > 0$) mentre nella compressione il gas tende a scaldarsi per cui esso deve cedere calore ($dQ < 0$) per poter mantenere costante la sua temperatura. Quindi abbiamo il caso in cui $dQ \neq 0$ pur essendo $dT = 0$. Ci si chiede quindi dove va a finire il calore ceduto o assorbito mentre viene prodotto un certo lavoro positivo o negativo verso l'esterno. In base ai risultati di Joule non possiamo che concludere che $dQ = dQ$ cioè il lavoro

$$\frac{V_2}{V_1}$$

rapporto di espansione

$$Q = \dots$$

$$Q = Q$$

intorno reversibili

prodotto, positivo o negativo, nelle trasformazioni irreversibili di un gas perfetto è equivalente al calore assorbito o ceduto cioè: $\Delta L = \Delta Q$. Questa relazione è valida soltanto per le trasformazioni isoterme dei gas perfetti per cui: $dL = dQ = RT \lg \frac{V_2}{V_1}$

ADIABATICA
Q=0

$L = -C_v \Delta T$

L'ultimo tipo di trasformazione termodinamica che prendiamo in considerazione, sempre nel caso dei gas perfetti, è la cosiddetta trasformazione adiabatica cioè senza scambi di calore con l'esterno per cui sarà sempre $dQ = 0$. Dal punto di vista pratico è la più facile a realizzare in quanto gli scambi di calore sono regolati dalla legge di Fourier e quindi sono molto lenti. In tale trasformazione variano tutti e tre i parametri che caratterizzano lo stato del gas cioè pressione, volume ed anche temperatura in quanto l'esperienza insegna che un gas tende a raffreddarsi nell'espansione ed a riscaldarsi nella compressione e ciò tanto più quanto più veloci sono le dette espansioni o compressioni. In tal caso sarà valida l'ipotesi $dQ = 0$. Per poter proseguire l'analisi del fenomeno accettiamo la validità generale, verificata dall'esperienza, della relazione: $(dQ - dL) = 0$ che nel caso del gas perfetto conduce alla relazione: $dQ - dL = C_v dT$.

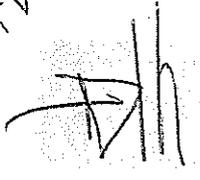
$dQ = 0$
 $dL = -C_v dT$
 $dL = p dV = RT \frac{dV}{V}$

Essendo $dQ = 0$ per ipotesi, dobbiamo concludere che, nella trasformazione adiabatica reversibile di un gas perfetto, $dL = -C_v dT$. Ma risulta $dL = p dV = RT \frac{dV}{V}$ essendo $p = \frac{RT}{V}$. Pertanto avremo $dL = -C_v dT = RT \frac{dV}{V}$ quindi: $\frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_v} \frac{dV}{V} = -\frac{(C_p - C_v)}{C_v} \frac{dV}{V} = \frac{(C_v - C_p)}{C_v} \frac{dV}{V} = (1 - \gamma) \frac{dV}{V}$ posto $\frac{C_p}{C_v} = \gamma$

Integrando detta equazione differenziale si ha: $\log T = (1 - \gamma) \log V + \text{cost}$, $\log T - (1 - \gamma) \log V = \text{cost}$, $\log T + (\gamma - 1) \log V = \text{cost}$, $\log T + \log V^{\gamma-1} = \text{cost}$, $\log T V^{\gamma-1} = \text{cost}$ e pertanto sarà anche $T V^{\gamma-1} = \text{cost}$ dove la costante dipende dalla massa e dalla temperatura iniziale del gas. Ricordando l'equazione di stato $pV = RT$, abbiamo anche: $T = \frac{pV}{R}$ e pertanto: $\frac{pV}{R} V^{\gamma-1} = \text{cost}$ cioè: $\frac{pV^\gamma}{R} = \text{cost}$. Peraltro essendo R una costante avremo anche $pV^\gamma = \text{costante}$ che assieme alla $T V^{\gamma-1} = \text{cost}$ rappresentano le due equazioni fondamentali; dovute a Poisson, per le

trasformazioni adiabatiche reversibili di un gas perfetto. Ricordiamo che, per le trasformazioni isoterme $p dV + V dp = 0$ per cui $\frac{dV}{dP} = -\frac{V}{P} = -\frac{1}{P}$

$PV^\gamma = \text{cost}$
 $T V^{\gamma-1} = \text{cost}$



$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$

$PV^\gamma = \text{cost}$	$V = \frac{1}{2}$	$P = \frac{\text{cost}}{2}$
$P = \frac{\text{cost}}{V^\gamma}$	$V = 1$	$P = \text{cost}$
	$V = 2$	$P = \frac{\text{cost}}{2}$

$dQ = 0$
 $dL = -dU = -C_v dT$

derivando da $PV = \text{cost}$

$p dV = -C_v dT$
 $RT \frac{dV}{V} = -C_v dT$

$\frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_v} \frac{dV}{V} = -\frac{C_p - C_v}{C_v} \frac{dV}{V}$
 $\frac{dT}{T} = (1 - \gamma) \frac{dV}{V}$

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

da cui $dV = -\frac{\lambda}{\gamma p} V dp$ ed il termine $\frac{\lambda}{\gamma p}$ è stato interpretato come coefficiento di compressibilità isoterma (variabile) di un gas perfetto. Analogamente nel caso della trasformazione adiabatica avremo $d(pV^\gamma) = 0$ cioè $p d(V^\gamma) + V^\gamma dp = 0$ da cui $p d(V^\gamma) = -V^\gamma dp$. Essendo $\frac{dV}{dV}(V^\gamma) = \gamma V^{\gamma-1}$ abbiamo anche $d(V^\gamma) = \gamma V^{\gamma-1} dV$ e pertanto: $\int p V^{\gamma-1} dV = -\int V^\gamma dp$ ossia:

$$dV = -\frac{\lambda}{\gamma p} \frac{V^\gamma}{V^{\gamma-1}} dp = -\frac{\lambda}{\gamma p} V dp$$

da cui si osserva che il coefficiento di compressibilità adiabatica di un gas perfetto risulta $\frac{\lambda}{\gamma p}$ per cui, essendo $\gamma > 1$, esso risulta inferiore a quello di compressibilità isoterma cioè, a parità di pressione il gas risulta meno compressibile adiabaticamente che isotermicamente. Nella propagazione di un onda sonora si ha un rapido alternarsi di compressioni e rarefazioni del gas che si possono considerare adiabatiche, in quanto molto rapide, ed in prima approssimazione anche reversibili; in quanto la trasmissione delle variazioni di pressione si propagano molto più rapidamente di quelle termiche. Nella formula della velocità di propagazione del suono nei gas interviene il coefficiento di compressibilità adiabatica e non quello di compressibilità isoterma. Riprendiamo ora in esame l'espressione:

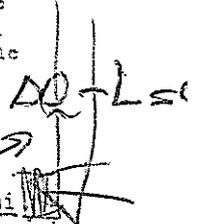
$$dQ - dL = C_V dT$$

ricavata dalla trasformazione isobara e reversibile di un gas perfetto. Supponiamo di avere una sostanza qualsiasi e che dL sia un lavoro perso agli affetti del Principio di conservazione dell'energia meccanica. Allora l'esperienza di Joule e tutte le molteplici che si possono compiere in modo analogo con sostanze qualsiasi ci dicono che la differenza $\Delta Q - L$, considerata per una trasformazione finita qualsiasi anche non reversibile, è indipendente dalla particolare trasformazione eseguita purché gli stati iniziale e finale siano i medesimi.

In ciò consiste appunto il significato di equivalenza fra calore e lavoro, per tutti i processi possibili in cui siano ΔQ_1 ed L_1 i calori scambiati ed il lavoro eseguito (positivo o negativo) purché non trasformato in energia cinetica o meglio quando l'energia meccanica eventualmente sviluppata nella trasformazione si sia ridotta a zero, abbiamo sempre:

$$\Delta Q_1 - L_1 = \Delta Q_2 - L_2 = \dots \dots \dots \text{cost}$$

dove la costante dipende solo dallo stato iniziale e finale in cui viene a trovarsi la sostanza che ha eseguito tutte le possibili trasformazioni dallo stato iniziale allo stato finale e prestabilito.



(1)

ES.
 Ad esempio consideriamo una certa massa d'acqua dell'apparecchio usato da Joule; possiamo portare la sua temperatura da un valore iniziale (ad esempio 20° C) ad una temperatura finale determinata (ad esempio 80°) in infiniti modi: compiendo solo un lavoro meccanico mediante attriti interni; oppure scaldandola direttamente senza compiere lavoro o infine in tutti i modi intermedi con parziale riscaldamento e parziale lavoro dall'esterno. In tutti questi casi risultano sperimentalmente verificate le uguaglianze $\Delta Q_i - \mathcal{L}_i$ ad una costante che l'esperienza indica dipendere solo dallo stato iniziale e dallo stato finale dell'acqua. Inoltre se si riporta l'acqua allo stato iniziale dopo una serie di trasformazioni con scambi di calore e di lavoro si trova che: $\sum \Delta Q_i - \sum \mathcal{L}_i = 0$.
 Detta soluzione si può pensare suddivisa in infiniti processi con scambi di calore e di lavoro infinitesimi dai quali concludiamo: $\oint dQ - \oint d\mathcal{L} = 0$.

Pertanto ci troviamo in una situazione perfettamente analoga al caso della funzione potenziale nella Dinamica per cui l'esperienza differenziale $dU = dQ - d\mathcal{L}$ ha la proprietà che: $\oint dU = 0$ e $\int_A^B (dQ - d\mathcal{L}) = \int_A^B dU = U_B - U_A$ dove A e B sono due stati termodinamicamente definiti della sostanza che compie la trasformazione. Esiste pertanto una funzione definita per ogni sostanza, chimicamente e fisicamente omogenea, le cui differenze sono misurabili sperimentalmente tramite le quantità ΔQ ed \mathcal{L} coinvolte in una trasformazione qualsiasi che porti la sostanza da uno stato definito A ad uno stato definito B: $\Delta U = U_B - U_A = \Delta Q - \mathcal{L}$. Tale funzione, detta energia interna della sostanza, costituisce il primo potenziale termodinamico e la relazione $(\Delta U = \Delta Q - \mathcal{L})$, costituisce il fondamento del I Principio della Termodinamica. Tale Principio è noto anche come principio di conservazione dell'energia in generale, nel senso che la funzione U energia interna con le sue variazioni può produrre lavoro esterno e quindi energia di qualsiasi forma anche non meccanica ad esempio elettrica, magnetica, nucleare o qualsiasi altra forma ancora non conosciuta. Infatti in un sistema isolato certamente sarà $\Delta Q = 0$ e pertanto $\mathcal{L} = -\Delta U$ cioè il lavoro prodotto dal sistema non può avvenire che a spese della sua energia interna sotto qualsiasi forma essa si presenti. Il I Principio della Termodinamica ammette l'impossibilità di creazione di lavoro dal nulla cioè il cosiddetto "perpetuum mobile" di prima specie ossia il moto perpetuo; esso viene detto di prima specie

$dU = dQ - d\mathcal{L}$
 ENERGIA INTERNA

I° principio

$\Delta Q - \mathcal{L} = \Delta U$
 $dU = dQ - d\mathcal{L}$

$dQ - d\mathcal{L} = dU$
 $\Delta U = \int_A^B dQ - \int_A^B d\mathcal{L} = \Delta Q - \Delta \mathcal{L}$

$\oint (dQ - d\mathcal{L}) = 0$

$\oint (dQ - d\mathcal{L}) = 0$

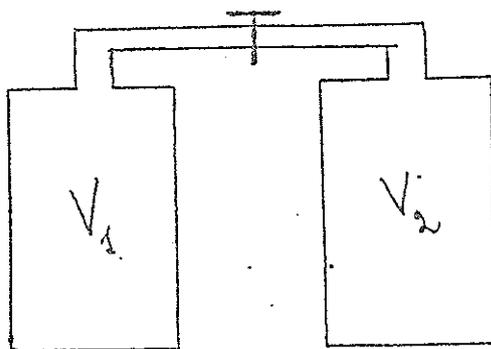
Perpetuum mobile

M
 2
 3
 $\Delta Q - \mathcal{L} = 0$
 (P)
 (H)

in quanto il I Principio della Termodinamica non esclude la possibilità di creare lavoro a spese di diminuzione della sola energia interna senza ulteriori manifestazioni concomitanti come ad esempio lo sviluppo di calore da dissipare, calore che evidentemente rappresenta un'energia inutilizzata. Una macchina la quale fosse capace di eseguire tale lavoro, a spese dell'enorme energia interna degli oceani ad esempio considerati praticamente isoterma, costituirebbe un "perpetuum mobile" di seconda specie. E il II Principio della Termodinamica, che enunceremo in seguito, il quale dimostra l'impossibilità di questo secondo tipo di moto perpetuo. È necessario però a questo punto precisare il concetto di macchina termica in senso generale. Per macchina termica intendiamo un qualsiasi dispositivo il quale sia in grado di produrre lavoro esterno, in modo ciclico, prelevando calore da una o più sorgenti termiche le quali forniranno alla macchina calore a spese della loro energia interna. La precisazione "in modo ciclico" è essenziale perché la macchina in questione dovrà riportarsi ad intervalli più o meno lunghi (cicli) nelle stesse condizioni termodinamiche di partenza. Per dare un esempio concreto possiamo considerare il caso di una mole di gas perfetto la quale si espande, reversibilmente, a temperatura costante prelevando calore da una sorgente da un valore del volume V_1 ad un valore $V_2 > V_1$. Dimosteremo fra poco che per un gas perfetto l'energia interna dipende solo dalla sua temperatura; in pratica per i gas reali vi sarà anche una piccola dipendenza dal volume o dalla pressione, dipendenza che diminuisce tanto più quanto più il gas tende al comportamento del gas perfetto. Pertanto nella trasformazione isoterma considerata sarà $\Delta U = 0$, ed il I Principio della Termodinamica ci dice che deve essere $\mathcal{L} = \Delta Q$, cioè il lavoro prodotto è esattamente uguale (in condizioni di trasformazione reversibile) al calore assorbito dalla sorgente termica. Essendo $p = \frac{RT}{V}$, $d\mathcal{L} = pdV = RT \frac{dV}{V}$ quindi $\mathcal{L} = R T \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$ il lavoro prodotto sarà tanto più grande quanto più grande risulta il rapporto di espansione $\frac{V_2}{V_1}$. Si tratta di un dispositivo che produce lavoro esterno prelevando calore da una sorgente esterna senza diminuire la sua energia interna; però non è una macchina termica ciclica, perché, non potendo lasciar espandere il gas all'infinito e dovendolo riportare a certe condizioni iniziali se si vuole produrre di nuovo lavoro esterno,

DEF.
MACCHINA
TERMICA

il ritorno alle condizioni iniziali implica un lavoro negativo che, nel caso più favorevole, è esattamente uguale al lavoro esterno prodotto precedentemente. Si può pensare infatti di ricomprimere isotericamente e reversibilmente alla stessa temperatura il gas il quale subirà un lavoro negativo $-L = -\Delta Q = RT \ln \frac{V_1}{V_2}$ uguale alla quantità di calore ceduta alla sorgente termica; tale cessione di calore è necessaria per mantenere costante la temperatura del gas che altrimenti si riscalderebbe. Siccome il ritorno alle condizioni iniziali è compiuto in modo reversibile il lavoro complessivo nel ciclo compiuto dal gas è nullo; in pratica nelle trasformazioni irreversibili risulta negativo. Vedremo in seguito quali sono le condizioni perché una macchina termica possa compiere un lavoro ciclico positivo. Non è superfluo ancora menzionare il fatto che molte cosiddette "macchine" non producono lavoro esterno ma ne assorbono per trasformare ciclicamente un tipo di movimento in un altro; ad esempio macchine tessili, leve, leve idrauliche ecc.... La vera macchina, in senso termodinamico, è quella in cui il prelievo di energia, normalmente sotto forma di calore ceduto da opportune sorgenti, serve a far compiere trasformazioni cicliche ad opportune sostanze producendo lavoro esterno. Data l'importanza del concetto di gas perfetto vogliamo dimostrare che la sua energia interna, come preannunciato, dipende solo dalla sua temperatura. Tale fatto si può ricavare solo sperimentalmente studiando il comportamento dei gas reali in condizioni che tendono a quelle di gas perfetto. A questo scopo [Joule] eseguì la seguente esperienza detta della "espansione senza lavoro esterno". Due



recipienti di volumi V_1 e V_2 (anche uguali) sono posti in comunicazione mediante una tubatura munita di rubinetto. All'inizio una certa massa di gas è contenuta nel recipiente, ad esempio di sinistra, esercitando una pressione p ad una certa temperatura T_0 di un ambiente calori-

metrico che racchiude il sistema. Nell'altro recipiente sia praticato il vuoto nel senso che ivi la pressione è infinitamente più piccola.

della pressione dell'altro (il vuoto perfetto non si può realizzare).
 Aperto il rubinetto il gas si riversa nel recipiente vuoto e si finisce
 per avere una situazione di equilibrio per cui il gas avrà diminuito
 la sua pressione ed il volume occupato sarà uguale alla somma dei volumi
 dei due recipienti. Si tratta di una trasformazione irreversibile se
 non altro perché nelle fasi intermedie esistono squilibri di pressione
 del gas fra i due recipienti. Non viene compiuto alcun lavoro esterno
 in quanto il gas non spinge alcun pistone dal quale fosse possibile,
 con il suo movimento, ricavare lavoro. Orbene l'esperienza indica che
 raggiunta la fase di equilibrio la temperatura del sistema non è cam-
 biata o meglio che le differenze di temperatura sono tanto più picco-
 le quanto meglio il gas si comporta come perfetto. In realtà si osserva
 più accuratamente una piccola diminuzione della temperatura nel reci-
 piente ove era contenuto il gas ed un piccolo aumento di temperatura
 nell'altro. Alla fine però tali differenze si compensano ed abbiamo $\Delta T = 0$
 per tutto il sistema. Dal I Principio abbiamo $\Delta U = 0$, essendo $Q = 0$ e
 $\Delta Q = 0$ perché l'ambiente è isolato termicamente dall'esterno. Essendo
 variati p e V dobbiamo concludere, dal fatto che $\Delta U = 0$, che per variare
 l'energia interna è necessario nel caso del gas perfetto, variare la sua
 temperatura. Tale dipendenza però, sempre nel caso del gas perfetto, è
 facilmente determinabile. Infatti possiamo avere $\Delta U = \Delta Q$ quando il gas
 viene riscaldato a volume costante perché allora $Q = 0$. Ma sappiamo che
 per una mole di gas perfetto $\Delta Q = C_V \Delta T$, a volume costante e pertanto
 concludiamo che $dU = C_V dT$ cioè l'energia interna varia proporzional-
 mente alla sua temperatura assoluta; $U = C_V T + \text{cost.}$ Come nel caso del
 potenziale meccanico l'energia interna è determinata a meno di una co-
 stante. Nel caso termodinamico questa costante può essere arbitraria ma
 deve dipendere dalle proprietà interne della materia. Per il gas perfet-
 to si assume tale costante = 0 alle zero assolute, però tale conclusio-
 ne non ha molta importanza perché, alle basse temperature nessun gas rea-
 le si comporta come perfetto. L'esperienza di Joule nell'espansione
 senza lavoro esterno sembra essere contraddetta da un fatto osservabile
 in pratica quando si apre la valvola di una bombola ad alta pressione.

$$\Delta T = 0$$

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

per ΔQ
 $\Delta U = \Delta Q$
 $(L = 0)$

(6)

H

Si osserva un notevole raffreddamento della valvola dovuto all' fuoriuscita del medesimo; anche in questo caso il lavoro esterno è nullo se il gas viene semplicemente fatto fuoriuscire. Il raffreddamento è dovuto al fatto che il gas deve fare un lavoro contro gli attriti interni nel moto idrodinamico che si viene a creare ed un lavoro per aumentare l' energia cinetica di assieme del getto di gas. Ciò accade in parte perchè i gas reali presentano anche un attrito interno. E' quindi comprensibile che nell' esperienza di Joule, nel recipiente inizialmente vuoto, il gas che si raccoglie subisce un piccolo riscaldamento dovuto all' energia cinetica del moto idrodinamico che finisce per andar perduta. Tale riscaldamento non può venire che a spese di un raffreddamento del gas del recipiente nel quale è contenuto inizialmente. Stabilite però l' equilibrio tali differenze si compensano tanto meglio quanto più il comportamento del gas tende a quello del gas perfetto. La formulazione del 1° Principio della

Termodinamica in una delle Tre relazioni equivalenti:

$$dQ - dW = dU, \quad \Delta U = \int_A^B dQ - \int_A^B dW = \Delta Q - \Delta W, \quad \oint (dQ - dW) = 0$$

si estende facilmente ai sistemi più complessi in cui le varie parti non sono definite soltanto dai valori della pressione del volume e della temperatura ma anche, ad esempio, dalle concentrazioni rispettive delle varie parti nelle rispettive fasi. Un' applicazione si ha ad esempio nella legge Termodinamica di Hess, detta anche dello stato iniziale e dello stato finale, la quale stabilisce che la somma algebrica di tutte le quantità di calore, sviluppate in reazioni successive che portano due sostanze dallo stesso stato iniziale allo stesso stato finale senza produzione di lavoro esterno, è indipendente dal numero e dal tipo di reazioni in gioco. Ad esempio la reazione classica della combustione del carbonio in ossigeno:

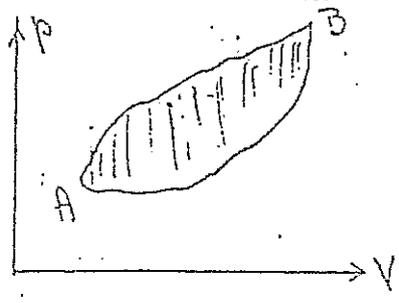
$C + O_2 \rightarrow CO_2$ è una reazione esotermica con produzione di 94,5 Cal/mole. Tale reazione avviene in ambiente ricco di ossigeno; allo stesso stato finale, cioè produzione di una mole di CO_2 , a partire da una mole di O_2 ed un grammo atomo di C, si può arrivare per due stadi successivi:

$C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$ e $CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$. Anche queste due reazioni sono esotermiche ed i rispettivi calori di reazione, a volume costante, sono rispettivamente 26,2 Cal/mole e 68,3 Cal/mole tali che la loro somma è uguale (entro gli errori sperimentali) a quello dell' ossidazione

diretta del carbonio ad anidride carbonica. La prima di queste due reazioni avviene in atmosfera povera di ossigeno ed è responsabile della formazione del velenosissimo Ossido di Carbonio, piaga principale dell'inquinamento atmosferico attualmente riscontrato nelle grandi città. Tali concetti si applicano anche alle reazioni nucleari ed in particolare a quelle termonucleari quali ad esempio la fusione di deuterio, isotopo dell'idrogeno con un protone ed un neutrone con tritio, isotopo dell'idrogeno con un protone e due neutroni, la reazione si scrive $d + t \rightarrow \alpha + n$ dove α rappresenta un nucleo di Elie ed n un neutrone. Anche tale reazione è isoterma nel senso che la somma delle masse iniziali è superiore a quella delle masse finali dei partecipanti, e la differenza si presenta, per l'equivalenza di Einstein fra massa ed energia, sotto forma di una quantità ben definita di energia sotto forma di energia cinetica dei prodotti di reazione. Nella reazione scritta tale energia è di $22,7 \times 10^{-13}$ joule e pertanto per due moli di deuterio che reagiscono nuclearmente con due moli di tritio per dare origine a due moli di gas Elie più neutroni liberi l'energia liberata è di $2,7 \times 10^{12}$ joule corrispondenti a 7×10^{11} Calorie; tale enorme quantità di calore si forma quando l'energia cinetica dei prodotti-reazione si annulla il che avviene in un tempo estremamente piccolo. Purtroppo questa enorme quantità di energia sviluppata per ora è utilizzabile solo sotto forma esplosiva (bomba all'idrogeno - tritio). La situazione non è senza speranze in quanto anche gli organismi viventi riescono a produrre energia nell'ossidazione del carbonio con formazione di CO_2 senza evidentemente dare origine ad un fenomeno talmente spettacolare come la combustione del carbone e del petrolio. Oggi conosciamo per gli organismi viventi praticamente tutte le molte reazioni intermedie il cui risultato finale è però sempre la formazione di CO_2 . L'importanza della legge di Hess e quindi del primo principio della termodinamica risiede appunto nel fatto che il calore sviluppato è il medesimo sia nella combustione diretta, come nel lento processo del metabolismo degli organismi viventi per cui non ci si può che stupire della colossale abilità della natura nell'esser riuscita a realizzare in modo tranquillo una serie di reazioni che altrimenti



nella combustione diretta, porterebbe all'immediata distruzione di qualsiasi tipo di organismo vivente. Per le trasformazioni termodinamiche di sostanze fisicamente e chimicamente omogenee risulta utile



la loro rappresentazione per mezzo di diagrammi quali ad esempio il diagramma di Clapeyron. In tale diagramma il I Principio della Termodinamica ci dice che essendo: $\oint (dQ - dW) = 0$ sarà $\oint dQ = \oint dW$ cioè l'area racchiusa dal ciclo rappresenta il lavoro

ciclo
ha senso
se:

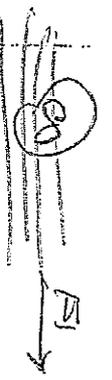
è nota l'eq. di stato delle sost. perf. etc.

totale compiuto che è equivalente alla somma algebrica di tutte le quantità di calore scambiate con le varie sorgenti termiche con le quali la sostanza che percorre il ciclo viene a contatto. La curva rappresentante il ciclo ha un significato soltanto qualora sia nota l'equazione di stato della sostanza e qualora la trasformazione sia compiuta in modo reversibile altrimenti i punti della curva non corrispondono ai reali valori delle variabili termodinamiche assunti dalla sostanza. Ciononostante i diagrammi vengono comunque presi in considerazione perché le considerazioni che se ne ricavano possono esser considerate dei casi limite di trasformazioni reali.

Conclusione

Va infine ricordato che nella considerazione del lavoro compiuto in una trasformazione ciclica i lavori compiuti sulle trasformazioni adiabatiche non contano nel bilancio finale in quanto, essendo per tali trasformazioni $dQ = -dW$ ed essendo $\Delta U = 0$ nel ciclo completo, i lavori positivi compiuti in dette trasformazioni si compensano con quelli negativi. In particolare per il gas perfetto, $Q = -\Delta U = -C_V (T_A - T_B) = -C_V \Delta T$ se consideriamo una mole di gas perfetto.

- Chiarito il concetto di macchina termica ciclica sappiamo che per il I Principio della Termodinamica il lavoro esterno prodotto deve essere uguale alla somma (intesa in senso algebrico) della quantità di calore assorbito o ceduto da opportune sorgenti termiche o in termini più generali: $Q = \oint dQ$. Non sappiamo immaginare una macchina termica in cui il calore è scambiato con una sola sorgente; abbiamo, visto che tale macchina nel caso ideale produrrebbe un lavoro complessivo nullo



lavoro e indotto

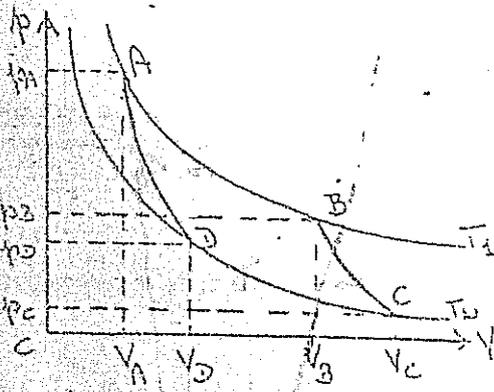
è tutt'al più negativo. Alcuni ammettono questo fatto come postulato base per il II Principio della Termodinamica; Lord Kelvin postula infatti l'impossibilità di esistenza di una macchina termica ciclica che produce lavoro positivo a contatto con una sola sorgente a temperatura costante cioè il perpetuum mobile di seconda specie. Noi non adottiamo questo postulato e preferiamo dimostrarlo a partire da un'altro che vedremo tra poco. Ci poniamo pertanto il problema di determinare il rendimento di una macchina termica cioè il rapporto fra il lavoro prodotto nel ciclo ed il calore totale assorbito. Questo problema può avere infinite soluzioni a seconda del tipo di macchina e del modo come essa viene fatta funzionare. L'ingegnere francese Carnot ebbe la geniale intuizione di formulare il problema nel modo più semplice immaginando una macchina ideale. Affinché il modo di funzionamento sia univoco egli pensò di farlo funzionare in modo reversibile. Dovendo calcolare il rendimento pensò di utilizzare una sostanza la cui equazione di stato è perfettamente determinata cioè il gas perfetto. Ovviamente si trascurano eventuali attriti perché essi rendono irreversibile il ciclo. Non potendo immaginare una macchina che lavori a contatto di una sola sorgente Carnot immagina il caso più semplice che è quello di due sorgenti a temperatura diversa. Vedremo quali inaspettate conseguenze si ricavano dal considerare questo problema di aspetto apparentemente solo tecnico. Data la sua universalità tale macchina viene detta macchina di Carnot ed il ciclo rispettivo ciclo di Carnot. Siano $T_1 > T_2$ le temperature delle sorgenti di capacità praticamente infinita con le quali una mole di gas perfetto scambia calore. Partendo dallo stato iniziale A in cui la temperatura del gas è T_1 , la sua pressione e volume rispettivamente p_A e V_A si pensi di lasciare espandere il gas isotermicamente, in modo reversibile, fino a quando la sua pressione ed il suo volume assumono due valori p_B e V_B arbitrari; in questo processo il calore Q_1 assorbito dalla sorgente a T_1 sarà uguale al lavoro

Cominciare

M = 0,126
D

fine

ma che è Carnot



lasciare espandere il gas isotermicamente, in modo reversibile, fino a quando la sua pressione ed il suo volume assumono due valori p_B e V_B arbitrari; in questo processo il calore Q_1 assorbito dalla sorgente a T_1 sarà uguale al lavoro

equazione di Poisson
 $pV^\gamma = \text{cost}$
 $\gamma > 1$
 $TV^{\gamma-1} = \text{cost}$

prodotto Q_1 è misurato dall'area sotto il tratto di isoterma da A a B. Per una mole di gas perfetto: $Q_1 = R T_1 \ln \frac{V_B}{V_A}$ come già sappiamo. Per chiudere il ciclo e produrre un lavoro positivo, Carnot immagina di lasciar espandere ulteriormente il gas, ma in modo adiabatico reversibile, affinché la sua temperatura scenda al valore T_2 della seconda sorgente. In questa espansione il gas compie ancora del lavoro esterno a spese della sua energia interna; è infatti: $Q_{2,3} = -\Delta U = C_v(T_2 - T_1) > 0$. Il volume raggiunto alla fine V_C non è arbitrario ma deve soddisfare alla condizione: $T_1 V_B^{\gamma-1} = T_2 V_C^{\gamma-1}$ per le trasformazioni adiabatiche. A questo punto, per poter chiudere il ciclo, Carnot immagina di comprimere dapprima isotericamente il gas alla temperatura T_2 fino ad un certo volume V_D tale che sia possibile ritornare allo stato iniziale con una sola compressione adiabatica. Il volume V_D dovrà quindi soddisfare alla condizione: $T_2 V_D^{\gamma-1} = T_1 V_A^{\gamma-1}$ e pertanto è perfettamente determinato. A partire da due sorgenti di calore date l'unico elemento arbitrario del ciclo è il volume V_B dell'espansione isoterma a T_1 . Nella compressione isoterma a T_2 viene compiuto il lavoro negativo: $Q_2 = R T_2 \ln \frac{V_D}{V_C}$ e quindi riversata nella sorgente a T_2 la corrispondente quantità di calore $-Q_2 = Q_3$. Nella compressione adiabatica finale il lavoro negativo Q_4 è uguale e di segno opposto ad $Q_{2,3}$ perché la differenza di temperatura è la medesima. Pertanto $Q_4 = -Q_3$ ed il lavoro totale compiuto è:

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

D'altra parte il calore assorbito è $Q_1 = R T_1 \ln \frac{V_B}{V_A}$ per cui il rendimento η risulta:

$$\eta = 1 - \frac{T_2 \ln \frac{V_D}{V_C}}{T_1 \ln \frac{V_B}{V_A}}$$

osserviamo però che dalle relazioni: $T_1 V_B^{\gamma-1} = T_2 V_C^{\gamma-1}$ e $T_2 V_D^{\gamma-1} = T_1 V_A^{\gamma-1}$ risulta per divisione membro a membro: $\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$

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

Ecco il risultato sorprendente; il rendimento non dipende dal rapporto di espansione $\frac{V_B}{V_A}$ che risulta uguale al rapporto di compressione $\frac{V_C}{V_D}$. Il rendimento dipende soltanto dalle temperature T_1 e T_2 delle due sorgenti una delle quali cede calore mentre l'altra lo assorbe

per cui è anche detta refrigerante. Nelle macchine reali tale refrigerante è normalmente costituito dall'ambiente nel quale si trova

$$\eta = \frac{L_{TOT}}{Q_{1,2}} = \frac{Q_{1,2} - Q_{3,4}}{Q_{1,2}}$$

$$\eta(T_1, T_2)$$

immessa la macchina stessa. Ciò che varia in funzione del rapporto di espansione (o compressione) è soltanto il lavoro esterno compiuto che può essere variato a piacere. Si veda anzitutto che se $T_1 = T_2$, $\eta = 0$ come ci si attendeva. Quello che però non ci si attendeva è che anche una macchina ideale come quella di Carnot non può avere rendimento uguale ad 1 in quanto dovrebbe essere o $T_1 \rightarrow \infty$ o $T_2 = 0$, condizioni entrambi impossibili da realizzare. Essendo: $Q = Q_1 - Q_2$ possiamo anche scrivere $\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ cioè: $1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ e quindi per la macchina di Carnot vale la relazione fondamentale:

$\eta < 1$

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

dove Q_1 e Q_2 si intendono prese con segno positivo. Più in generale potremo considerare Q_1 e Q_2 calori assorbiti e ceduti o viceversa a seconda del verso in cui viene compiuto il ciclo; nel caso esposto Q_1 era assorbito e Q_2 ceduto mentre nel ciclo compiuto in senso inverso, il che è sempre possibile perché il ciclo nel complesso è reversibile essendo composto di trasformazioni reversibili, la macchina di Carnot assorbe la quantità di calore Q_2 dalla sorgente a temperatura più bassa e cede la quantità $Q_1 = \frac{T_1}{T_2} Q_2 > Q_2$ alla sorgente a temperatura più calda. In questo caso si ha l'esempio ideale di una macchina frigorifera. Nella relazione fondamentale risulta che per sottrarre Q_2 da un serbatoio più freddo è necessario compiere il lavoro $Q = Q_1 - Q_2$ e contemporaneamente cedere alla sorgente più calda una quantità di calore maggiore di quella assorbita dalla sorgente più fredda. Quali conclusioni possiamo trarre qualora il ciclo di Carnot viene percorso in modo non reversibile? Intuitivamente possiamo dire che, nel ciclo diretto cioè produttore lavoro, la quantità di calore Q_2' versata nella sorgente a temperatura più bassa sarà maggiore di Q_2 se non altro perché bisogna dissipare tutto il calore prodotto negli attriti che nella macchina di Carnot sono supposti nulli. Inoltre il calore assorbito Q_1' sarà minore di Q_1 perché dato il tempo finito più o meno corto in cui il gas è a contatto con la sorgente a T_1 , il calore assorbito sarà inferiore per la legge di propagazione del calore di Fourier. Pertanto: $\eta' = \frac{Q_1' - Q_2'}{Q_1'} = 1 - \frac{Q_2'}{Q_1'} < 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$.

Si
ma
e
rev.

$$\eta = \eta_c$$

$$\eta_{nr} < \eta_c$$

|| *

$\eta < \eta_{rev}$

M (modo di funz.) non rev

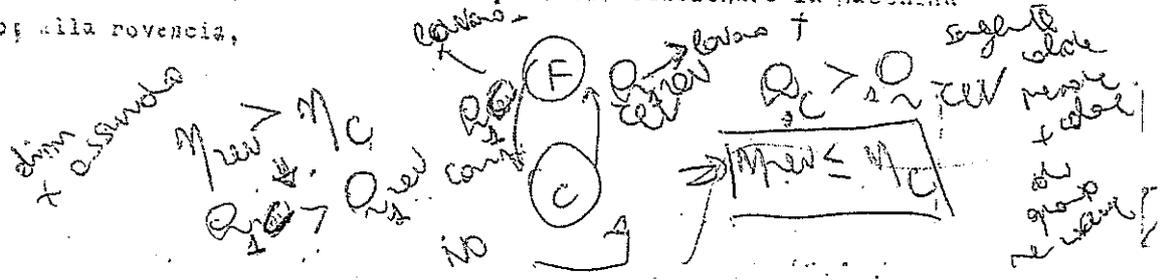
Di quanto esso sia minore dipende dal modo effettivo di funzionamento della macchina per cui si può dire al massimo che $0 \leq \eta < \eta_c$.

Nel caso di una macchina reale il rendimento non è definito solo dalle temperature T_1 e T_2 ma dipende dal modo di funzionamento. Vogliamo dimostrare questo risultato in modo rigoroso ed arriveremo al risultato estremamente importante che, data T_1 e T_2 , $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ rappresenta il rendimento massimo limite che si può realizzare con dette sorgenti indipendentemente anche dalla natura della sostanza che compie il ciclo. Per poter fare ciò è necessario però introdurre un postulato; uno è quello già menzionato di Lord Kelvin. Noi partiremo invece da un'altro, enunciato da Clausius, che risulta più intuitivo. Detto postulato afferma che è impossibile il passaggio di calore da una sorgente a temperatura bassa ad una a temperatura più alta senza compiere lavoro o comunque senza modificare in qualche modo l'energia interna delle sostanze coinvolte nel processo. In parole più elementari è impossibile che il fuoco sotto una pentola aumenti spontaneamente la sua temperatura mentre l'acqua nella pentola continua a raffreddarsi. Supponiamo quindi di avere due macchine termiche, una di Carnot, l'altra una qualsiasi macchina funzionante in modo reversibile fra le stesse temperature T_1 e T_2 . Supponiamo che siano Q_1, Q_2 le quantità di calore scambiate dalla macchina di Carnot e Q'_1, Q'_2 le corrispondenti quantità della macchina reversibile. Supponiamo per ipotesi che possa essere $\eta_{rev} > \eta_c$ dove:

$$\eta_{rev} = \frac{Q'_1 - Q'_2}{Q'_1} \quad \text{e} \quad \eta_c = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

Per quanto visto con la macchina di Carnot è arbitrario il lavoro $Q = Q_1 - Q_2$ che essa può produrre per cui potremo sempre fare $Q_1 - Q_2 = Q'_1 - Q'_2$. Pertanto se fosse $\eta_{rev} > \eta_c$ dovrà essere $Q'_1 < Q_1$ il che è intuitivo; a rendimento maggiore deve corrispondere a parità di lavoro esterno un minore prelievo di calore dalla sorgente a temperatura più alta. Poggiamo pensare ora di accoppiare la macchina reversibile con la macchina di Carnot funzionante alla rovescia, il che è sempre possibile perché la macchina di Carnot è reversibile. Per le ipotesi fatte il lavoro complessivo di tale macchina è nullo perché il lavoro prodotto dalla macchina reversibile serve esattamente a far funzionare la macchina di Carnot alla rovescia,

onde con sot ≠



Essendo quindi nullo il lavoro totale risulta però che la sorgente a temperatura più alta riceve più calore di quanto ne eroga. Infatti è $Q_1 > Q_1'$ e pertanto si violerebbe il postulato di Clausius in quanto il dispositivo menzionato trasferirebbe continuamente del calore ad una sorgente più elevata che non può che provenire da quella a temperatura più bassa ed in tale processo il lavoro compiuto sarebbe nullo. Pertanto deve essere $\eta_{rev} \leq \eta_c$. Però anche l'altra macchina è reversibile e si può ripetere il ragionamento precedente partendo dall'ipotesi che $\eta_c > \eta_{rev}$ e concludendo che il postulato di Clausius sarebbe di nuovo violato facendo funzionare alla rovescia la macchina reversibile a spese del lavoro prodotto da quella di Carnot. Pertanto deve essere anche $\eta_c \leq \eta_{rev}$ e combinando i due risultati abbiamo evidentemente che deve valere la relazione $\eta_{rev} = \eta_c$. Siccome la macchina reversibile funziona con una sostanza qualsiasi possiamo concludere che il rendimento della macchina di Carnot è indipendente dalla sostanza che compie il ciclo e dal modo con cui tale ciclo è percorso purché gli scambi di calore avvengano soltanto fra le due sorgenti a T_1 e T_2 . Qualora la seconda macchina funzionasse in maniera irreversibile si può, analogamente al caso precedente, dimostrare che non può essere $\eta_{irr} > \eta_c$ per cui $\eta_{irr} \leq \eta_c$ (però adesso non è possibile che sia $\eta_{irr} = \eta_c$ in quanto la seconda parte del ragionamento precedente non può fare in quanto la macchina è irreversibile da cui si conclude che deve essere $\eta_{irr} < \eta_c$). L'uguaglianza implicherebbe automaticamente la reversibilità della macchina contrariamente all'ipotesi fatta. Questo importante risultato $\eta = \eta_c = \frac{T_1 - T_2}{T_2}$ dove il segno di uguaglianza vale soltanto se la macchina è reversibile e non scambia calore altro che con le due sorgenti a T_1 e T_2 , è noto come teorema di Carnot. La frase "non scambia calore altro che con le due sorgenti a T_1 e T_2 " è essenziale perché possiamo dimostrare subito il seguente corollario al teorema di Carnot: una macchina termica ciclica, funzionante in modo reversibile ma che scambia calore con altre $n - 2$, con $n > 2$, sorgenti di calore alle temperature T_i intermedie fra T_1 e T_2 ha un rendimento certamente inferiore alla macchina di Carnot funzionante fra T_1 e T_2 e quindi, per il teorema di Carnot, a qualunque macchina reversibile

$$\eta_{rev} = \eta_c$$

2T
e pp. sott.

TEOREMA
DI CARNOT

COROLLARIO

essendo $C_p - C_v = R$, $\frac{C_p}{C_v} = \gamma = \frac{R}{C_v} + 1$, $\gamma - 1 = \frac{R}{C_v} = \frac{C_p - C_v}{C_v} = \frac{1}{\gamma - 1}$

D'altra parte lungo la trasformazione adiabatica abbiamo:

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} = T_3 V_3^{\gamma-1}, \quad \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\gamma-1}, \quad \frac{V_3}{V_2} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}, \quad \frac{V_3}{V_1} \cdot \frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$$

da cui:

$$\frac{V_3}{V_1} = \frac{V_2}{V_1} \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_1} \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$$

Pertanto abbiamo:

$$\lg \frac{V_3}{V_1} = \lg \frac{V_3}{V_1} + \frac{1}{\gamma-1} \lg \frac{T_2}{T_1} = \lg \frac{V_3}{V_1} - \frac{1}{\gamma-1} \lg \frac{T_1}{T_2}$$

Essendo $T_1 > T_2$, poniamo $T_1 = T_2 + \Delta T$ da cui: $\frac{T_1}{T_2} = \frac{T_2 + \Delta T}{T_2} = 1 + \frac{\Delta T}{T_2}$

Per $\Delta T \ll T_2$ $\lg \left(\frac{T_1}{T_2}\right) = \lg \left(1 + \frac{\Delta T}{T_2}\right) \approx \frac{\Delta T}{T_2} = \frac{T_1 - T_2}{T_2}$

Pertanto: $\lg \frac{V_2}{V_1} = \lg \frac{V_3}{V_1} - \frac{1}{\gamma-1} \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_2}$ e quindi:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \frac{\lg \frac{V_3}{V_1}}{\lg \frac{V_3}{V_1} - \frac{1}{\gamma-1} \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_2} + \frac{1}{\gamma-1} \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_2}}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \frac{\lg \frac{V_3}{V_1}}{\lg \frac{V_3}{V_1} + \frac{(T_1 - T_2)}{\gamma-1} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]} \quad \text{essendo } T_1 > T_2$$

il termine $\frac{T_1 - T_2}{\gamma-1} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] < 0$ e pertanto la funzione

$$\frac{\lg \frac{V_3}{V_1}}{\lg \frac{V_3}{V_1} + \frac{T_1 - T_2}{\gamma-1} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]} > 1$$

ed il rendimento risulta pertanto minore di $1 - \frac{T_2}{T_1}$ e dipendente dal rapporto di compressione $\frac{V_3}{V_1}$.

Per quanto il risultato sia stato ricavato nell'ipotesi $\Delta T \ll T_1$ esso ha validità generale come si potrebbe dimostrare in generale mediante lo sviluppo in serie di $\lg \frac{T_2}{T_1}$. Abbiamo quindi portato un esempio in cui una macchina termica reversibile pur lavorando fra le temperature T_1 e T_2 ha rendimento inferiore di quella di Carnot, per il solo fatto di scambiare calore con altre sorgenti oltre a quelle a temperatura T_1 e T_2 . La relazione $\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ ha quindi una portata che è molto più in là della valutazione del limite massimo di una macchina termica. Infatti essa può servire a definire una scala di temperatura indipendente da qualsiasi sostanza termometrica usata; posto infatti un intervallo fisso di temperatura (0°C e 100°C) risulta $T_1 - T_2 = 100$ e quindi $\eta = \frac{100 \text{ K}}{373,15 \text{ K}}$. Il valore di η si può ottenere anche tramite sole misure calorimetriche ma fatte con termometri tarati arbitrariamente; pertanto data una temperatura di riferimento qualsiasi altra viene misurata $\frac{\Delta Q}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$ cioè $T_2 = T_1 \frac{Q_2}{Q_1}$ dove Q_2 e Q_1 si possono misurare con calorimetri tarati con termometri arbitrari. La scala di temperatura così definita si chiama scala termodinamica assoluta e coincide ovviamente con quella introdotta tramite il termometro a gas perfetto; essa però serve a misurare temperature anche nelle regioni in cui i gas reali si discostano notevolmente, nel comportamento, dal gas perfetto.

La relazione $\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$ del ciclo di Carnot compiuto in modo reversibile è generalizzabile al caso di un ciclo qualsiasi nel quale una sostanza scambia calore con più di due sorgenti. Prima di passare a tale generalizzazione facciamo qualche convenzione; indichiamo con ΔQ le quantità di calore scambiate con le sorgenti termiche e attribuiamo il segno positivo quando tali quantità sono assorbite dalla sostanza ed il segno negativo quando sono cedute dalla medesima. Con questa convenzione scriveremo:

$$\eta = \frac{\Delta Q_1 + \Delta Q_2}{\Delta Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

il segno d'uguaglianza essendo valido soltanto quando il ciclo è percorso in modo reversibile. Inoltre abbiamo

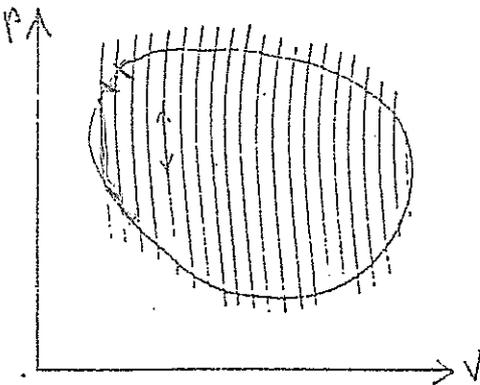
$$\frac{\Delta Q_2}{T_2} \leq - \frac{\Delta Q_1}{T_1} \quad \text{ed infine} \quad \frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} \leq 0$$

$$\frac{\Delta Q_{\text{ass}}}{T_c} + \frac{\Delta Q_{\text{ced}}}{T_f} \leq 0$$

dove ancora il segno d'uguaglianza vale soltanto quando il ciclo è reversibile. Nel caso della macchina di Carnot producendo lavoro esterno (ciclo diretto) $\Delta Q_1 > 0 \sim \Delta Q_2 < 0$ e viceversa nella macchina frigorifera. Il fatto che nel caso del ciclo irreversibile $\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} < 0$ significa che $(\Delta Q_1)_{irr} > (\Delta Q_1)_{rev}$ e $(\Delta Q_2)_{irr} < (\Delta Q_2)_{rev}$.

1 - 20/2

cioè la macchina funzionante in modo irreversibile assorbe meno calore dalla sorgente calda e ne rimanda di più nel refrigerante e quindi il lavoro complessivo è inferiore al lavoro complessivo fatto dalla macchina reversibile com'era giusto poiché il rendimento è minore per il teorema di Carnot. Analogamente la macchina frigorifera irreversibile assorbe meno calore dalla sorgente fredda e ne riversa di più nella sorgente calda della corrispondente macchina reversibile. Si abbia

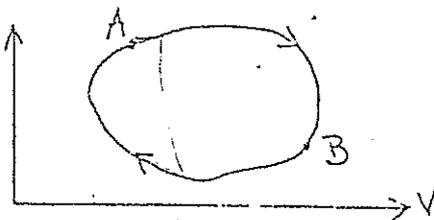


adesso un ciclo chiuso qualunque per cui una sostanza qualsiasi viene a scambiare calore con infinite sorgenti di calore a temperature variabili con continuità entro un massimo ed un minimo. Tale ciclo sarà sempre equivalente ad infiniti cicli di Carnot adiacenti in cui i tratti di isoterma coincidono a meno di quantità infinitesime di

ordine superiore, con i corrispondenti segmenti infinitesimi del ciclo in questione. Infatti i tratti comuni di adiabatica di due cicli di Carnot successivi vengono percorsi sempre in senso opposto. Pertanto avremo per tale ciclo:

$$\lim_{\Delta Q_1, \Delta Q_2 \rightarrow 0} \sum \left(\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} \right) = \oint \frac{\Delta Q}{T}$$

Ricordando che per ogni ciclo elementare $\left(\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} \right) \leq 0$ avremo $\oint \frac{\Delta Q}{T} \leq 0$ il segno di uguaglianza essendo valido soltanto qualora tutto il ciclo venga percorso in modo reversibile. Solo in quest'ultimo caso potremo



scrivere:

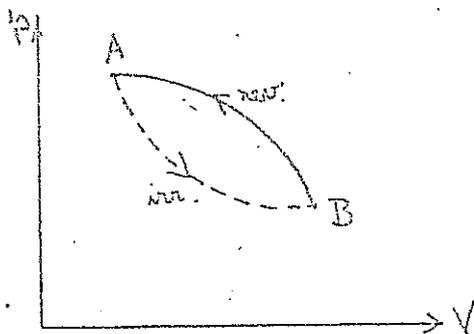
$$\oint \frac{\Delta Q}{T} = \int_{A \rightarrow B} \frac{\Delta Q}{T} + \int_{B \rightarrow A} \frac{\Delta Q}{T}$$

Essendo entrambi i due integrali per ipotesi corrispondenti a trasformazioni

$$\frac{DQ_{cal}}{T_c} + \frac{DQ_{ref}}{T_f}$$

aperte reversibili, potremo scrivere: $\int_{A_{rev}}^B \frac{dQ}{T} = - \int_A^{B_{rev}} \frac{dQ}{T}$
 e pertanto essendo $\oint \frac{dQ}{T} = 0$ avremo che l'integrale da A a B, con A e B
 punti qualsiasi del ciclo, è indipendente dalla particolare trasforma-
zione che porta il sistema termodinamico da A a B e quindi concludia-
mo che anche $\left(\frac{dQ}{T}\right)_{rev}$ è un differenziale esatto di una nuova funzione di
stato termodinamico. Tale funzione, indicata con la lettera S, viene detta
entropia del sistema ed è, al solito, perfettamente definita a meno di
una costante arbitraria determinabile dalla conoscenza in un partico-
lare stato. Tale costante è uguale per tutti i corpi alla temperatura
dello zero assoluto; ciò costituisce però un'ulteriore affermazione π^o

detta teorema di Nernst. Prescindendo da tale fatto abbiamo dunque
 $\Delta S = \left(\frac{dQ}{T}\right)_{rev}$. Pertanto anche quando la trasformazione da A a B sia fatta
 in modo irreversibile sarà sempre definita in modo univoco la
quantità: $\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}$ calcolata secondo una qualsiasi
trasformazione reversibile la quale corrisponda agli stessi stati



iniziale e finale A e B. Quindi anche
 per processi irreversibili è sempre
 possibile calcolare la variazione
 di entropia della trasformazione
qualsiasi essa sia, anche se irrever-
 sibile. Consideriamo allora il ciclo
 indicato in figura, irreversibile
 perché lo è una sua parte; la parte

tratteggiata corrisponde alla trasformazione irreversibile in quanto
 generalmente non è possibile tracciarla con una curva continua. Avremo

pertanto: $\oint \frac{dQ}{T} < 0$ cioè $\int_{A_{rev}}^B \frac{dQ}{T} + \int_{B_{irr}}^A \frac{dQ}{T} < 0$

Il secondo di tali integrali non è valutabile in generale perché la
 trasformazione è irreversibile. Risulta però in ogni caso:

$$-\int_{A_{irr}}^B \frac{dQ}{T} + \int_{A_{rev}}^B \frac{dQ}{T} < 0$$

perché il primo integrabile ha i limiti

permutabili in quanto corrispondente ad una trasformazione reversibile.

Concludiamo quindi che è sempre: $\int_{A_{irr}}^B \frac{dQ}{T} < \int_{A_{rev}}^B \frac{dQ}{T} = S_B - S_A$ cioè

(1)

da A a B $\int_{Rev}^B \frac{dQ}{T} = S_B - S_A = \Delta S$
 $\Delta S > \int_A^B \frac{dQ}{T}$

$$S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

il segno di uguaglianza valendo solo se la trasformazione da A a B è reversibile. Tale relazione fondamentale costituisce la formulazione del III Principio della Termodinamica assieme al fatto che $\left(\frac{\delta Q}{T}\right)$ è un differenziale esatto. Come abbiamo detto l'integrale $\int_{A \rightarrow B} \frac{\delta Q}{T}$ non è in generale valutabile a meno che il sistema non compia una trasformazione, anche irreversibile, per cui dQ è sempre nullo cioè è una trasformazione adiabatica. In tal caso sarà anche: $\int_{A \rightarrow B} \frac{\delta Q}{T} = 0$ ma allora sarà anche $S_B - S_A > 0$. Pertanto abbiamo la conclusione importantissima che in una trasformazione adiabatica l'entropia del sistema aumenta qualora la trasformazione sia adiabatica ed irreversibile; qualora la trasformazione sia reversibile allora l'entropia rimane costante. Pertanto: $S_B - S_A \geq 0$ per le trasformazioni adiabatiche ed il segno di uguaglianza vale soltanto quando la trasformazione è reversibile. Preso quindi un sistema isolato, essendo per definizione $dQ = 0$, per esso vale il principio dello aumento dell'entropia poiché praticamente in esso si svolgono sempre processi reversibili a meno che il sistema non compia alcuna trasformazione. In questo senso si parla del II Principio della Termodinamica come Principio dell'aumento dell'entropia ed esso assume una validità iniversale nel senso che tutto l'universo si dovrà per forza considerare un sistema isolato altrimenti vuol dire ammettere l'esistenza di altri universi. Essendo l'Universo in evoluzione termodinamica concludiamo che la sua entropia totale deve necessariamente aumentare. Vediamo quindi come partendo da un problema eminentemente tecnico, valutazione del rendimento di una macchina termica, siamo arrivati ad una conclusione di portata cosmologica!!! Ricordando che tali risultati si sono ottenuti tramite il postulato di Clausius anche le conclusioni dipendono dalla validità assoluta di tale postulato. Senza entrare in dettagli possiamo dire che la Termodinamica statistica attribuisce al postulato di Clausius un valore probabilistico nel senso che esso potrebbe esser violato ma la probabilità di tale violazione è enormemente bassa ma non nulla. Pertanto la conclusione cosmologica dell'aumento continuo dell'entropia totale dell'Universo non ha validità

2
okabel

3
~~XXXX~~

$$S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{\Delta Q}{T}$$

il segno di uguaglianza valendo solo se la trasformazione da A a B è reversibile. Tale relazione fondamentale costituisce la formulazione del II Principio della Termodinamica assieme al fatto che $\left(\frac{\Delta Q}{T}\right)_{rev}$ è un differenziale esatto. Come abbiamo detto l'integrale $\int_{A, inv.}^B \frac{\Delta Q}{T}$ non è in generale valutabile a meno che il sistema non compia una trasformazione, anche irreversibile, per cui dQ è sempre nullo cioè è una trasformazione adiabatica. In tal caso sarà ancora: $\int_{A, inv.}^B \frac{\Delta Q}{T} = 0$ ma allora sarà anche $S_B - S_A > 0$. Pertanto abbiamo la conclusione importantissima che in una trasformazione adiabatica l'entropia del sistema aumenta qualora la trasformazione sia adiabatica ed irreversibile; qualora la trasformazione sia reversibile allora l'entropia rimane costante. Pertanto: $S_B - S_A \geq 0$ per le trasformazioni adiabatiche ed il segno di uguaglianza vale soltanto quando la trasformazione è reversibile. Preso quindi un sistema isolato, essendo per definizione $dQ = 0$, per esso vale il principio dello aumento dell'entropia poiché praticamente in esso si svolgono sempre processi reversibili a meno che il sistema non compia alcuna trasformazione. In questo senso si parla del II Principio della Termodinamica come Principio dell'aumento dell'entropia ed esso assume una validità iniversale nel senso che tutto l'universo si dovrà per forza considerare un sistema isolato altrimenti vuol dire ammettere l'esistenza di altri universi. Essendo l'Universo in evoluzione termodinamica concludiamo che la sua entropia totale deve necessariamente aumentare. Vediamo quindi come partendo da un problema eminentemente tecnico, valutazione del rendimento di una macchina termica, siamo arrivati ad una conclusione di portata cosmologica!!! Ricordando che tali risultati si sono ottenuti tramite il postulato di Clausius anche le conclusioni dipendono dalla validità assoluta di tale postulato. Senza entrare in dettagli possiamo dire che la Termodinamica statistica attribuisce al postulato di Clausius un valore probabilistico nel senso che esso potrebbe esser violato ma la probabilità di tale violazione è enormemente bassa ma non nulla. Pertanto la conclusione cosmologica dell'aumento continuo dell'entropia totale dell'Universo non ha validità

2
okabel

3
~~X~~

assoluta ma si deve considerare come estremamente probabile. Senza dimostrazione diciamo che il II Principio della Termodinamica si può estendere e generalizzare ai sistemi fisicamente e chimicamente non omogenei. Abbiamo inoltre un importante corollario del II Principio della Termodinamica; essendo $\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$ ed essendo tutte le T maggiori di zero, affinché l'integrale possa esser nullo o minore di zero è necessario che almeno una sorgente termica assorba del calore nel ciclo perché altrimenti risulterebbe $\oint \frac{dQ}{T} > 0$. In tutti i processi ciclici reversibili o irreversibili almeno una sorgente termica deve assorbire calore ossia la sostanza che percorre il ciclo deve cedere calore ad almeno una sorgente. Per quanto riguarda il calcolo delle variazioni dell'entropia delle sostanze esso risulta facile per quelle che hanno un'equazione di stato ben definita e semplice come il caso del gas perfetto. In questo caso risulta infatti per una mole: $dQ = C_V dT + p dV$ e pertanto: $dS = \frac{dQ}{T} = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$

essendo $p = \frac{RT}{V}$. Quindi in una trasformazione finita:

$$\Delta S = C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = C_V \log \frac{T_2}{T_1} + R \log \frac{V_2}{V_1}$$

diretta
solo
della
parte
in cui
il finale

Nel caso di solidi e liquidi in cui la variazione di temperatura produce una dilatazione piccola e quindi un lavoro esterno trascurabile, abbiamo: $dQ = mc dT$ e $dS = mc \frac{dT}{T}$. Se nell'intervallo di temperatura considerato il calore specifico c si può considerare costante e non avvengono trasformazioni di stato abbiamo anche: $\Delta S = mc \log \frac{T_2}{T_1}$

Consideriamo alcuni casi di trasformazioni irreversibili in cui certamente si verifica che vi è un aumento di entropia del sistema. Svi- luppato di calore per attrito; in questo caso lo stato finale termodinamico del sistema differisce da quello iniziale solo per un aumento di temperatura del sistema stesso. Per realizzare la stessa trasformazione

ESEMPIO

la si può immaginare realizzata reversibilmente qualora si pensi di riscaldare in modo reversibile (cioè molto lentamente) il sistema dalla temperatura iniziale T_1 alla temperatura finale T_2 date. La variazione di entropia ΔS si dovrebbe calcolare mediante l'integrale $\int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T}$; a parte difficoltà dovute all'ignoranza effettiva dell'equazione di stato del sistema che può essere anche fisicamente e chimicamente non omogeneo è certo però che tutti i dQ sono positivi e pertanto l'integrale in questione sarà certamente positivo.

Si dice anche che tanto più grande è tale integrale tanto più si è degradato il sistema in quanto lo sviluppo di calore per attrito deve esser stato prodotto da perdite di energia meccanica. Siccome sappiamo che anche qualora si abbia a che fare con energie di forme diverse da quella meccanica (elettrica, luminosa, ecc....) la loro perdita deve tradursi in sviluppo di calore, per il I Principio della Termodinamica, ciò porta comunque ad un aumento dell'entropia del sistema e tale aumento è considerato come una misura effettiva della degradazione del sistema. Nell'universo sappiamo che tali processi di degradazione di energia in calore esistono sempre per cui l'aumento di entropia dell'Universo è detto anche "calore di morte" in quanto ^{quando} tutta l'energia dell'universo si fosse degradata esso presenterebbe uno stato finale in cui bisognerebbe del lavoro esterno per ritrasformare tutto il calore sviluppato di nuovo in energia di altro tipo. Il II Principio della Termodinamica ci dice che questo non è possibile in quanto l'entropia dell'Universo deve aumentare sempre fino a raggiungere un massimo corrispondente appunto allo stato di "calore di morte". Dimostriamo con un esempio che tale stato deve essere anche quello in cui tutte le differenze di temperatura tendono a livellarsi attorno ad un valore minimo. Infatti si abbiano due corpi di ugual massa m e valore specifico c . Se inizialmente fra questi due corpi vi è una differenza di temperatura $T_2 - T_1$, posti a contatto lo scambio di calore fra i due, porta ad una temperatura intermedia comune T_f tale che sia rispettato il principio che il calore ceduto dal corpo a temperatura più alta T_2 sia uguale al calore assorbito da quello a temperatura più bassa T_1 (equazione calorimetrica). Sarà: $mc(T_2 - T_f) = mc(T_f - T_1)$ cioè $T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}$. Il processo è irreversibile perché si hanno differenze finite di temperatura fra i due corpi sino a quando non si è stabilito l'equilibrio termico. Per ottenere lo stesso stato finale, cioè con i due corpi alla medesima temperatura T_f , in modo reversibile è necessario immaginare un raffreddamento reversibile del corpo più caldo da T_2 a T_f ed un riscaldamento reversibile del corpo più freddo da T_1 a T_f . Nel primo caso l'entropia diminuisce (il corpo cede calore) della quantità:

9
X

ESEMPIO
T1 T2

messaggio
irreversibile
che calore

$$\Delta S_1 = mc \lg \frac{T_f}{T_2} \quad \text{perché } T_f < T_2.$$

Nei secondo caso l'entropia aumenta (il corpo riceve calore) della quantità: $\Delta S_2 = mc \log \frac{T_1}{T_2}$ perché $T_1 > T_2$. Complessivamente l'entropia varia della quantità $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = mc \left[\log \frac{T_1}{T_2} + \log \frac{T_1}{T_2} \right]$.

Infatti abbiamo:

$$\log \frac{T_1}{T_1} + \log \frac{T_1}{T_2} = \log \frac{T_1^2}{T_1 T_2} \quad \text{dimostriamo che } \frac{T_1^2}{T_1 T_2} > 1; \text{ infatti}$$

$$\text{essendo } T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}, \quad \frac{T_f^2}{T_1 T_2} = \frac{T_1^2 + T_2^2 + 2T_1 T_2}{4 T_1 T_2} = \frac{T_1^2 + T_2^2 - 2T_1 T_2 + 4T_1 T_2}{4 T_1 T_2}$$

$$= 1 + \frac{(T_2 - T_1)^2}{4 T_1 T_2} > 1. \quad \text{Inoltre tale quantità \u00e9 tanto pi\u00f9 grande quanto maggiore \u00e9 la differenza delle temperature dei due corpi.}$$

Pertanto l'entropia del sistema dei due corpi aumenta nello scambio di calore fra di essi; si potrebbe dimostrare che ci\u00f2 avviene anche nel caso i due corpi fossero di massa diversa e di calore specifico diverso. Consideriamo il caso dell'espansione senza lavoro esterno di un gas come avviene nell'espansione di Joule. Una massa di gas, per esempio una mole, passa dallo stato iniziale p, V, T ad uno stato $p' < p, V' > V$ e $T' = T$. Il fenomeno \u00e9 chiaramente irreversibile perch\u00e9 prima di raggiungere l'equilibrio n\u00e9 la pressione, n\u00e9 il volume del gas sono definiti durante l'espansione. Per portare il gas nelle stesse condizioni finali in modo reversibile \u00e9 necessario immaginare, ad esempio, un processo reversibile in cui la temperatura del gas \u00e9 rimasta costante durante la trasformazione. Ovviamente penseremo ad una trasformazione isoterma reversibile da p a p' e corrispondentemente da V a V' con $pV = p'V'$. Per fare ci\u00f2 \u00e9 necessario immaginare di espandere il gas facendogli fare un lavoro esterno $Q > 0$ (ad esempio con un cilindro e pistone contro una pressione esterna). Per eseguire tale lavoro isotericamente \u00e9 necessario fornire il calore $\Delta Q = Q =$

$$= RT \log \frac{p}{p'} = RT \log \frac{V'}{V}.$$

Risulta pertanto, essendo T costante $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = RT \log \frac{V'}{V}$.

ΔS \u00e9 maggiore di zero ed \u00e9 tanto pi\u00f9 grande quanto maggiore \u00e9 il rapporto $\frac{V'}{V}$. \u00c9 interessante notare che un'analoga variazione di entropia si avrebbe qualora inizialmente si avessero una mole di gas di un tipo in uno dei due recipienti ed una mole di gas di un altro tipo nell'altro recipiente ed i due gas fossero alla stessa pressione.

ESEMPIO
Espansione libera

entropia = $H = U + pV$ in volume = $H - pV$

III caso di gas perfetti puri
 $e = \phi$ $e = \phi$ $T = \phi$

ESSEMPLO

Se i due gas non reagiscono chimicamente (ad esempio azoto ed ossigeno) si osserva che, dopo un tempo più o meno lungo dall'apertura del rubinetto si forma una miscela uniforme di azoto ed ossigeno anche se le pressioni iniziali dei due gas separati erano uguali. In questo senso si parla di diffusione dei due gas. Qui è più difficile definire l'irreversibilità della trasformazione perché macroscopicamente non si osservano né differenze di temperatura né differenze di pressione. Eppure si ha un aumento di entropia perché per riportare il sistema nello stato iniziale bisognerebbe immaginare di comprimere prima l'uno e poi l'altro gas, mediante pistoncini permeabili ad uno o all'altro di essi in modo da ristabilire la separazione iniziale. Questo processo si può fare reversibilmente con due compressioni isoterme in cui si cederebbe una quantità di calore ad un serbatoio termico alla temperatura costante T. In tale processo l'entropia diminuisce (calore ceduto) di una quantità calcolabile mediante due espressioni analoghe al caso precedente. Ma se in questo processo l'entropia diminuisce vuol dire che nel processo di inverso di diffusione deve aumentare della stessa quantità. Pertanto concludiamo che anche la diffusione di gas con formazione di miscele è un processo irreversibile che avviene con un ben definito aumento di entropia. In questo caso si deve veramente pensare all'irreversibilità nel senso letterale della parola. Spontaneamente i gas si mescolano uniformemente mentre il processo inverso non avviene mai spontaneamente o perlomeno non lo si è mai visto accadere. Ci troviamo pertanto in una situazione simile a quella del postulato di Clausius; spontaneamente il calore passa dal corpo caldo a quello freddo e non viceversa. Entrambi i processi spontanei avvengono, come abbiamo visto con aumento di entropia. Viene da pensare che essi abbiano una base comune. La Termodinamica statistica dà perfettamente ragione a questo punto di vista. Nel caso della diffusione si deve formare uno stato in cui le molecole dei due tipi di gas siano uniformemente distribuite in tutto il volume a disposizione. Nel caso dello scambio di calore è l'agitazione cinematica nel moto disordinato delle molecole che tende ad assumere uno stato di uniformità. Infatti la Termodinamica statistica attribuisce ad uno stato termico ad un'agitazione

DIFFUSIONE
*
5

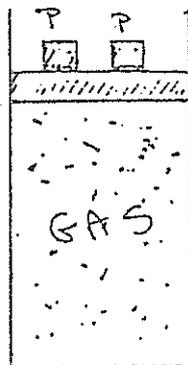
disordinata delle molecole in cui però la velocità media di esse sia
 proporzionale alla temperatura. Pertanto corpi aventi moti disordinati
 con velocità medie diverse (cioè temperature diverse), posti a contatto
 tenderanno ad assumere una configurazione di equilibrio in cui la tem-
 peratura è la stessa nei due corpi; a tal stato corrisponderà un moto
 di agitazione delle molecole con lo stessa velocità media. Si può dimo-
 strare che gli stati di non uniformità sono molto meno probabili, ma
 non impossibili, di quelli in cui si ha una uniformità, detta anche di-
 sordine "ideale" nel senso che si realizza nel maggior numero di modi
 possibile. Pensando ad un gruppo di persone inizialmente unite in una
 parte definita di una piazza cittadina è intuitivo che qualora tali
 persone si mettano a passeggiare a caso nella piazza si avrà una di-
 stribuzione uniforme di essi nella piazza; sarà cioè estremamente im-
 probabile che, nel camminare a caso ^{o a caso} si ritrovino tutte assieme in una
 parte piccola e definita della piazza. Pertanto il II Principio della
 Termodinamica viene ad assumere un aspetto statistico-probabilistico;
 l'entropia aumenta nei processi irreversibili perché la probabilità
 di realizzare uno stato di disordine "ideale" è enormemente più grande
 di uno stato ordinato. Certo si hanno in natura processi, come quello
 della cristallizzazione di cristalli in una soluzione satura di un sale, in cui
 si verifica spontaneamente uno stato di ordine; però tale processo
 è sempre accompagnato da variazioni positive di entropia nei sistemi
 a contatto di quello che assume lo stato ordinato. Analoghe considera-
 zioni si possono fare per gli organismi viventi i quali sono i rap-
 presentanti più tipici di sistemi ordinati nell'Universo; la nascita
 degli organismi viventi e la loro vita biologica necessitano però un
 consumo di energia dell'ambiente per cui nel complesso del sistema
 ambiente + organismi viventi l'entropia nell'insieme aumenta comunque.
Maxwell, fondatore della teoria cinetica dei gas e della Termodinamica
statistica, immaginò un espediente in cui si avrebbe diminuzione di
 entropia invece di aumento spontaneo. Basta pensare ad un essere ^{intelligente}
 "diavoletto di Maxwell" il quale fosse capace di distinguere le mole-
 cole veloci da quelle più lente e aprisse un rubinetto in corrispon-
 denza al passaggio di una molecola veloce e lo chiudesse in presenza
 di una più lenta. In tal modo sarebbe possibile separare tutte le mole-

6

7

cole più veloci in un recipiente e quelle più lente in un altro senza praticamente fare del lavoro in quanto un rubinetto per le molecole potrebbe avere dimensioni comparabili ad esse e quindi la relativa apertura e chiusura comporterebbe un lavoro trascurabile. Si sarebbe così violato il postulato di Clausius perché si avrebbe il passaggio quasi spontaneo di calore dal gas freddo a quello più caldo. Tale possibilità costituì per molto tempo una contraddizione ipotetica ma non impossibile del II Principio della Termodinamica. Tale contraddizione è oggi considerata non valida in quanto il "diavoleto di Maxwell" è per ipotesi un essere intelligente e tale proprietà appartiene soltanto ad organismi viventi i quali rientrano quindi nel quadro più generale del sistema organismi + ambiente per il quale vale sempre il principio dell'aumento dell'entropia complessiva. È possibile avere in parti del sistema diminuzioni di entropia locali le quali sono però compensate da aumenti più grandi nell'insieme del sistema. È stato merito grandissimo del fisico viennese L. Boltzmann di inquadrare queste ipotesi qualitative in una teoria ben definita nota come "meccanica statistica" in cui l'entropia è collegata in maniera ben definita e calcolabile, almeno in linea di principio, dalla probabilità matematica di uno stato termodinamico definita come rapporto fra il numero di casi in cui il sistema può essere configurato rispetto al numero dei casi possibili. Detta P questa probabilità risulta:

$S = k \log P + \text{cost}$ dove $k = \frac{R}{N}$ è la costante di Boltzmann, rapporto della costante R dei gas perfetti e del numero di Avogadro. Per concludere facciamo ancora un esempio di calcolo di variazione di entropia in un processo di espansione di un gas, pensato perfetto. Si abbia un



pistone, scorrevole senza attrito in un cilindro, nel quale sono appoggiati due pesi uguali che realizzano un peso complessivo $p' = 2P$; in corrispondenza si avrà una pressione esercitata sul gas uguale a $2p_0 = \frac{2P}{S}$ dove S è l'area del pistone. Il gas si metterà in equilibrio quando la sua pressione sarà $2p_0$, per cui occuperà un volume V_0 alla

temperatura T_0 , che supponiamo uguale a quella dell'ambiente circostante pensato come una sorgente termica di capacità molto grande. Considerata una mole di gas perfetto la relazione fra queste grandezze sarà ovviamente: $2p_0V_0 = RT_0$. Levando molto rapidamente uno dei due pesi il gas si espande rapidamente e quindi certamente in modo irreversibile fino a raggiungere nuovamente una situazione di equilibrio, magari con qualche oscillazione del pistone, in cui la pressione sarà dimezzata da $2p_0$ al valore p_0 . Il fenomeno è abbastanza rapido per cui in questa prima fase il processo si potrà considerare adiabatico in quanto occorrerà molto più tempo affinché il gas riacquisti la temperatura T_0 dell'ambiente. In una prima fase quindi il gas sarà in equilibrio alla pressione p_0 , con un certo volume $V_1 > V_0$ alla temperatura $T_1 < T_0$, in quanto il gas ha compiuto un lavoro esterno contro la pressione costante p_0 esercitata dall'unico peso P e tale lavoro è compiuto a spese della sua energia interna. Vogliamo anzitutto determinare V_1 e T_1 . Dall'equazione di stato abbiamo: $2p_0V_0 = RT_0$, $p_0V_1 = RT_1$ da cui $\frac{V_1}{V_0} = \frac{T_0}{T_1}$. Ci occorre quindi un'altra relazione per determinare separatamente V_1 e T_1 . Tale relazione la possiamo trovare solo con l'aiuto del I Principio della Termodinamica $dQ = dU + pdV$. Nel nostro caso $dQ = 0$ e $p = p_0$ valore costante della pressione esercitata dall'esterno sul gas. Pertanto il lavoro esterno compiuto dal gas sarà:

$\Delta W = p_0(V_1 - V_0)$ mentre la variazione di energia è $\Delta U = C_V(T_1 - T_0)$. Per il I Principio della Termodinamica sarà: $C_V(T_1 - T_0) + p_0(V_1 - V_0) = 0$ dove $V_1 = \frac{RT_1}{p_0}$ per la relazione precedente. Pertanto $p_0 = \frac{RT_0}{2V_0}$,

$$\text{abbiamo: } C_V(T_1 - T_0) + \frac{RT_0}{2V_0} \left(2V_0 \frac{T_1}{T_0} - V_0 \right) = 0$$

$$C_V T_1 - C_V T_0 + RT_1 - \frac{RT_0}{2} = 0$$

$$C_V T_1 - C_V T_0 + (C_P - C_V) T_1 = \frac{RT_0}{2}$$

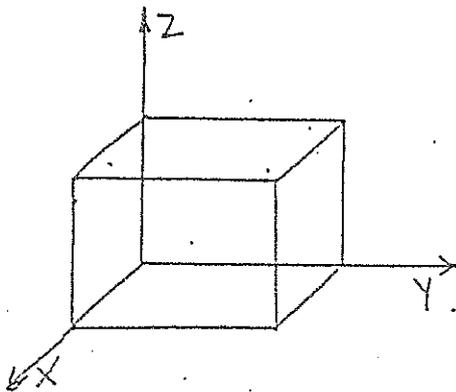
$$C_P T_1 + C_V T_1 - C_V T_0 - C_V T_1 = \frac{RT_0}{2}$$

$$C_P \frac{T_1}{T_0} - C_V = \frac{R}{2}$$

Per quanto già osservato: $\left(\frac{\gamma+1}{\gamma}\right)^\gamma = \left(1 + \frac{1}{\gamma}\right)^\gamma = 1 + \frac{1}{\gamma}$ risulta maggiore di 2 e quindi $\frac{T_1}{T_1'} > 1$ cioè $T_1 > T_1'$. Tale circostanza era prevedibile in quanto il lavoro corrispondente alla trasformazione reversibile $\mathcal{Q}' = C_v(T_0 - T_1')$ deve esser maggiore del corrispondente lavoro compiuto nella trasformazione irreversibile, a parità di rapporto di espansione $\frac{V_1}{V_0}$. Infatti si vede che il gas si raffredda di più ($T_1' < T_1$) nella trasformazione reversibile che nella corrispondente irreversibile ed il corrispondente lavoro esterno risulta maggiore. Infatti risulta

$$\mathcal{Q}' = C_v(T_0 - T_1') > C_v(T_0 - T_1) = \mathcal{Q}.$$

Vogliamo ora dedurre l'equazione di stato dei gas perfetti a partire da un modello microscopico del gas stesso. L'interpretazione probabilistica del II Principio della Termodinamica induce inevitabilmente a pensare ad una struttura molecolare del gas come insieme di particelle in moto disordinato cioè con tutte le velocità possibili e suscettibili di cambiamento soltanto quando le molecole stesse urtano fra di loro o con le pareti del recipiente che le contiene. In questo senso la pressione esercitata dal gas sulle pareti viene interpretata ~~dal gas stesso~~ ~~come il risultato di tanti urti sulle~~ ~~pareti~~ come il risultato di tanti urti sulle medesime. Tale idea risale a Bernoulli. L'ipotesi che facciamo nel nostro modello è quella che tali urti siano perfettamente elastici e che non esista alcuna interazione (o azione mutua) fra le molecole tranne che al momento dell'urto. Pensiamo il gas racchiuso in una scatola di lati x, y, z ,



paralleli agli assi coordinati di una terna di riferimento cartesiano. Considerata una molecola del gas essa avrà componenti di velocità v_x, v_y, v_z un istante prima di urtare una parete. Nell'urto contro la parete (y, z) la componente v_x passerà al valore $-v_x$ per l'elasticità dell'urto, e pertanto se m è la massa della molecola, la componente della quantità di moto della molecola subirà la variazione $2 m v_x$ ed analogamente per le altre componenti. Supponendo per il momento che la molecola non subisca

$$\Delta t = \frac{2x}{2x}$$

urti con le altre molecole, ciò che non può essere vero, essa viene ad urtare la detta parete $\frac{2x}{N_x}$ volte al secondo perché il tragitto fra 2 urti consecutivi è proprio $2x$ e la componente v_x non può cambiare perché non vi sono urti con le altre molecole e la velocità si mantiene costante perché supponiamo nulla l'azione a distanza delle altre molecole e trascurabile l'azione della gravità terrestre. Ricordando il

teorema dell'impulso abbiamo $F_x dt = dm v_x$ ed analoghe per cui in media nell'unità di tempo viene esercitata la forza $F_x = 2m v_x \cdot \frac{N_x}{2x}$ cioè $F_x = \frac{m v_x^2 N_x}{x}$.

Se N è il numero totale delle molecole la forza complessiva, esercitata nell'unità di tempo sarà:
$$\bar{F}_x = \frac{mN}{x} \sum_{i=1}^N N_{ix}^2 = \frac{mN}{x} \frac{\sum_{i=1}^N v_{ix}^2}{N}$$

Scritta in questo modo tale \bar{F}_x ha il significato di componente media secondo x della forza esercitata sulla parete, in quanto le v_{ix} potranno variare nel tempo a causa degli urti con le altre molecole ma pensiamo che, dato il numero enorme di esse, la quantità $\frac{\sum_{i=1}^N v_{ix}^2}{N}$ si mantenga costante se il gas si trova in uno stato di equilibrio.

A tale forza media corrisponderà una pressione media costante $p = \frac{F_x}{YZ} = \frac{mN}{V} \frac{\sum_{i=1}^N v_{ix}^2}{N}$, ove $V = xyz$ è il volume della scatola ed

$\bar{v}_x^2 = \frac{\sum_{i=1}^N v_{ix}^2}{N}$ è la media dei quadrati delle componenti secondo x della velocità delle molecole. Lo stesso valore di p si troverebbe qualora si fossero considerate le altre pareti e pertanto;

$$p = \frac{mN}{V} \bar{v}_x^2 = \frac{mN}{V} \bar{v}_y^2 = \frac{mN}{V} \bar{v}_z^2, \text{ dove } \bar{v}_y^2 = \frac{\sum_{i=1}^N v_{iy}^2}{N} \text{ e } \bar{v}_z^2 = \frac{\sum_{i=1}^N v_{iz}^2}{N}$$

Pertanto avremo:
$$3p = \frac{mN}{V} [\bar{v}_x^2 + \bar{v}_y^2 + \bar{v}_z^2] = \frac{mN}{V} \bar{v}^2 \text{ dove}$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2)}{N}}$$

è detta velocità quadratica

media. Quindi otteniamo:
$$p = \frac{1}{3} \frac{mN}{V} \bar{v}^2 = \frac{1}{3} \rho \bar{v}^2$$
 essendo ρ la densità del gas ed mN la massa totale di esso. Tale espressione, trovata quasi simultaneamente da Joule, Clausius e Kronig;

ci dà il risultato importantissimo che, in condizioni di equilibrio del gas, la pressione da questi esercitata è proporzionale al quadrato della velocità quadratica media delle molecole del gas.

$$p \propto \bar{v}^2$$

Se consideriamo una sola molecola essa possiederà, in media, un'energia cinetica $\vec{E} = \frac{1}{2} m \vec{v}^2$ e pertanto potremo scrivere: $pV = \frac{2}{3} N \vec{E}$ dove se si tratta di una mole di gas, N rappresenta il numero di Avogadro. In condizioni di equilibrio il gas possiede una ben determinata temperatura T per cui dobbiamo concludere che, se il nostro modello è valido, $pT = \frac{2}{3} N \vec{E}$ ossia $\vec{E} = \frac{3}{2} \frac{R}{N} T$. L'energia cinetica media di una molecola di gas perfetto risulta proporzionale alla temperatura assoluta del gas secondo una costante $\frac{3}{2} k$ dove $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ joule/molegrad è detta costante di Boltzman. Tale modello non solo rende conto della costanza del prodotto pV a temperatura costante, ma cida anche un'interpretazione cinetica della temperatura del gas come risultato dell'agitazione totalmente disordinata delle molecole; soltanto allo zero assoluto tale agitazione sarebbe nulla. In tale caso però il modello non può esser valido, perché nessun gas si comporta come perfetto in tali condizioni. Notiamo che abbiamo considerato le molecole praticamente puntiformi per cui diremo che i gradi di libertà sono tre in quanto tre sono le coordinate necessarie a definire la posizione di un punto. Vale più in generale il teorema dell'equipartizione dell'energia il quale afferma che l'energia delle molecole si ripartisce ugualmente fra i gradi di libertà a ciascuno dei quali spetta la quantità $\frac{1}{2} kT$. Nel caso precedente risulta $\vec{E} = \frac{3}{2} kT$ mentre per una molecola biatomica avremo $\vec{E} = \frac{5}{2} kT$ in quanto una tale molecola è definita cinematicamente quando sia nota anche la posizione dell'asse congiungente i due atomi; essendo 2 ^{di termini} tali posizioni il sistema possiede 5 gradi di libertà. La molecola può infatti possedere un'energia dovuta alla rotazione di tale asse. In generale avremo $\vec{E} = \frac{l}{2} kT$ dove l è il numero di gradi di libertà; a questo punto è ovvia l'interpretazione dell'energia interna del gas quale somma dell'energia media di tutte le molecole che lo compongono. In particolare per un gas monoatomico sarà $U = N \frac{3}{2} kT$ dove N è il numero totale delle molecole. Viene quindi confermata la dipendenza lineare dell'energia interna di un gas perfetto dalla temperatura. Per una mole risulta $dQ = C_v dT$. Essendo $dQ = dU = \frac{l}{2} R dT = C_v dT$ abbiamo $C_v = \frac{lR}{2} = C_p - \frac{2R}{2} + R = R \left(1 + \frac{l}{2}\right)$ da cui risulta $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{2}{l} + 1$ che nel caso del gas monoatomico dà $\gamma = \frac{5}{3}$.

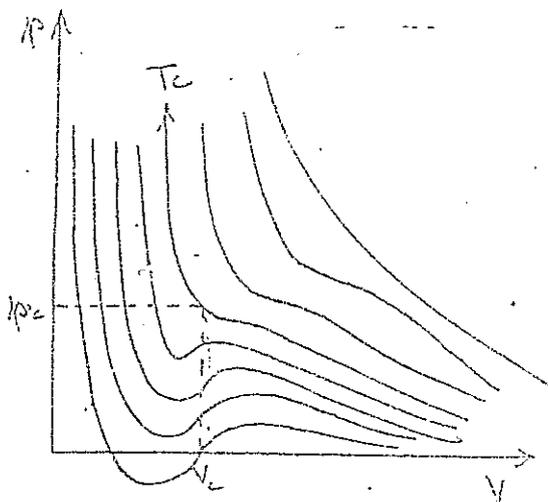
valore ben verificato per l'energia e l'elio, mentre nel caso di un gas biatomico $\bar{\epsilon} = \frac{7}{2}$ verificato abbastanza bene per l'azoto e l'ossigeno. Eventuali scostamenti sono da attribuirsi al non perfetto comportamento del gas. Questi dati sperimentali si possono considerare come una straordinaria verifica del modello proposto per il gas perfetto. È naturale che le deviazioni dalle previsioni di questo modello potranno esser interpretate in un modello più complesso che tenga anche conto di una possibile interazione fra le molecole quando queste si trovino a distanze comparabili con le dimensioni delle molecole stesse. Ciò fa prevedere una dipendenza dell'energia interna anche dal volume occupato dal gas in quanto queste interazioni si faranno sentire tanto più quanto lo stato del gas è condensato cioè quando la distanza media delle molecole risulta appunto dell'ordine di grandezza delle molecole stesse. Tale modello dovrebbe quindi rendere conto del comportamento dei gas reali. La costruzione di tale modello è però molto più complessa del caso precedente; infatti, su scala molecolare non valgono più le leggi della Dinamica classica e solo con i metodi della Meccanica quantistica è possibile affrontare il problema che diventa ancor più complesso nel caso dei liquidi e dei solidi. Prescindendo da ciò, un modello, cosiddetto fenomenologico, è stato proposto da Van der Waals ed esso descrive abbastanza bene il comportamento dei gas reali prescindendo dalla conoscenza delle leggi elementari che governano il comportamento delle molecole. Partiamo dall'equazione di stato valida per l'unità di massa del gas perfetto cioè: $pV = RT$ dove $R = \frac{R}{M}$. È chiaro che ~~non vale~~ l'equazione di stato del gas reale valida per l'unità di massa e non per una mole perché ci sono tanti gas reali mentre il gas perfetto è uno solo; ogni gas reale dovrà avere la sua particolare equazione di stato. Il metodo di Van der Waals consiste nell'introdurre termini correttivi ai parametri che definiscono lo stato del gas; in questo spirito la temperatura non viene ovviamente toccata. Per quanto riguarda la pressione ci chiediamo se essa corrisponde effettivamente all'urto delle molecole sulle pareti o se tale causa non sia alternata dall'interazione fra le molecole. Una molecola che si avvicina alla parete risente infatti dell'attrazione delle

molecole adiacenti che si trovano nel gas e che tendono parzialmente a ricondurla nel gas, perché pensiamo che prima della repulsione d'urto avvenga una fase di attrazione dovuta a forze di natura complicata dette appunto forze di Van der Waals. Pertanto l'effetto dell'urto sulla parete sarà in certo qual modo smorzato e tale effetto sarà tanto più forte quanto maggiore è la densità del gas. Poiché la pressione è il risultato dell'urto di tutte le molecole, cioè ancora proporzionale alla densità, la pressione effettiva esercitata sulle pareti sarà diminuita per un termine proporzionale al quadrato della densità e quindi inversamente proporzionale al quadrato del volume occupato dal gas. La pressione effettiva dell'interno del gas, detta anche pressione interna sarà perciò maggiore di quella p misurata; al posto di p porremo quindi $p + \frac{a}{v^2}$, dove a è una costante caratteristica del tipo di gas. Quanto al volume effettivo a disposizione del gas esso non è quello del recipiente cioè v ma sarà diminuito del volume complessivo occupato da tutte le molecole del gas. Sia b tale volume per l'unità di massa, caratteristico del tipo di gas. Pertanto riscriveremo l'equazione di stato nella forma: $(p + \frac{a}{v^2})(v - b) = r T$ che è appunto la celebre equazione di Van der Waals. È chiaro che non saremo mai in grado di misurare direttamente le quantità a e b per un dato gas; le verifiche della validità dell'equazione dovranno esser indirette e basate sul confronto con i dati sperimentali macroscopici cioè le relazioni fra p , v e T .

Prima di considerare ciò, vogliamo osservare quanto segue: l'equazione di Van der Waals si può anche scrivere sotto la forma: $(pv^2 + a)(v - b) = rTv$
 $pv^3 + a'v - b'pv^2 - ab = rTv^2$ ossia:

$$v^3 - \left(\frac{rT}{p} + b\right)v^2 + \frac{av}{p} - \frac{ab}{p} = 0.$$

Fissato un valore di p e di T , esso si presenta come un'equazione di terzo grado in v per cui può avere o 3 soluzioni reali o una soluzione reale e due complesse e coniugate. Pertanto nel diagramma di Clapeyron le intersezioni delle rette con $p = \text{costante}$ con le isoterme di Van der Waals saranno o una o 3. Tali isoterme hanno l'aspetto indicato nella figura.



Per alti valori di T il comporta-
mento tende a quello del gas per-
fetto, infatti in questo caso i
termini $\frac{a}{v^2}$ e b diventano trascu-
rabili e si ricade sull'equazione
dei gas perfetti. Le isoterme con
una intersezione con le rette $p = \text{cost.}$
sono separate da quelle con tre
intersezioni da una isoterma, detta
critica, in cui tale intersezione
è una radice tripla della prece-

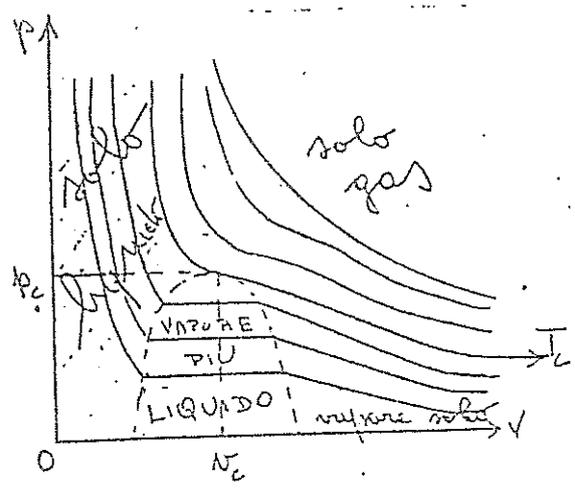
dente equazione di terzo grado in v. Indicato con v_c il valore di tale
radice e con p_c e T_c i corrispondenti valori di p e T avremo le
seguenti relazioni: $3v_c = \frac{rT_c}{p_c} + b$, $3v_c^2 = \frac{a}{p_c}$, $v_c^3 = \frac{a}{p_c}$
essendo in questo caso il polinomio di terzo grado scomponibile nel
binomio $(v - v_c)^3$. Essendo infatti: $(v - v_c)^3 = v^3 - 3v^2v_c + 3vv_c^2 - v_c^3$

le 3 relazioni sopra scritte si ricavano uguagliando i coefficienti
del polinomio: $v^3 - \left(\frac{rT}{p} + b\right)v^2 + \frac{av}{p} - \frac{a}{p}$. Dalle tre relazioni
si possono inversamente esprimere i parametri "critici" p_c, v_c e T_c

mediante le costanti caratteristiche del gas a, b, r. Risulta: $a = 3p_c v_c^3$,
 $b = \frac{v_c}{3}$, $r = \frac{3}{5} \frac{p_c v_c}{T_c}$. Si può verificare allora che, introducendo le
nuove variabili $\tilde{v} = \frac{v}{v_c}$, $\tilde{p} = \frac{p}{p_c}$, $\tilde{T} = \frac{T}{T_c}$ l'equazione di Van der Waals si può
scrivere sotto la forma $\left(\tilde{v} + \frac{3}{\tilde{p}}\right)(3\tilde{p} - 1) = 8\tilde{T}$ detta equazione degli
stati corrispondenti. Essa si presenta nella forma di una equazione

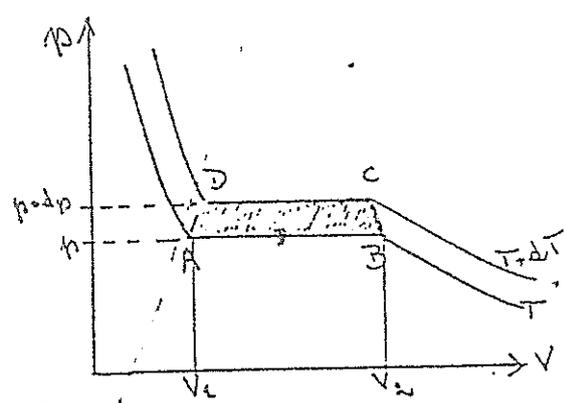
universale per i gas reali; in verità per una coppia di valori delle
variabili (ad esempio \tilde{v}, \tilde{p}) si determina un solo \tilde{T} ma risultano
diversi i valori "corrispondenti" di un gas reale rispetto ad un al-
tro. Diciamo subito che le isoterme a tre intersezioni con le rette
 $p = \text{cost.}$, cioè le isoterme con massimi e minimi, non hanno significato
fisico reale perché si avrebbero situazioni in cui ad una diminuzione
del volume corrisponderebbe anche una diminuzione della pressione. In-
oltre non hanno significato le isoterme con valori negativi di p. Le
isoterme sperimentali dei gas reali si presentano come segue.

$$\begin{aligned} & \left(\tilde{v} + \frac{3}{\tilde{p}}\right) \\ & (3\tilde{p} - 1) \\ & = 8\tilde{T} \end{aligned}$$



L'equazione di Van der Waals rappresenta bene le isoterme a temperature maggiori di T_c nel senso che è possibile trovare per ogni gas due valori di a e b in modo che l'isoterma sperimentale corrisponda a quella calcolata mediante l'equazione stessa. A temperature inferiori ciò non è più possibile perché in questo caso il gas

si può presentare allo stato liquido, a quello di liquido + vapore saturo o infine lo stato di vapore surriscaldato cioè in presenza della corrispondente fase liquida. Nella zona di liquido in presenza di vapore in equilibrio con esso (vapore saturo) le isoterme sono parallele all'asse v ; la pressione dipende solo dalla temperatura assoluta. Possiamo trovare questa dipendenza considerando il seguente ciclo reversibile di area infinitesima riportato in figura. Si supponga di partire



dal solo liquido in A e lo si faccia evaporare completamente arrivando in B; si riscaldi di una quantità dT la massa di vapore considerata. Da C lo si *condensi* fino a riottenere il solo liquido in D dopodiché si chiude il ciclo raffreddando il liquido di dT e si ritorna quindi in A.

Supponendo di avere l'unità di massa del liquido il calore Q fornito nel passaggio da A a B è anche detto calore di evaporazione della sostanza c_e alla temperatura T ; il corrispondente calore $Q' = Q + dQ$ ceduto nella trasformazione da C a D è il calore di evaporazione a $T + dT$, considerata di segno opposto. Le quantità di calore cedute o assorbite lungo DA e BC si possono trascurare in quanto infinitesime rispetto alle altre. Il lavoro del ciclo sarà rappresentato dall'area del ciclo ed è quindi a meno d'infinitesimi di ordine superiore, uguale a $\Delta Q = (v_2 - v_1) dp$. Per il teorema di Carnot il rendimento di tale

ciclo, fra le due temperature $T + dT$ e T sarà:

$$M = \frac{d'Q}{d'Q} = \frac{d'Q}{C_e} = \frac{T_1 dT - T}{T} \quad \text{cioè: } (V_1 - V_2) dp = C_e \frac{dT}{T}$$

Detti $V_1 = V_{liq.}$ e $V_2 = V_{vap.}$ rispettivi volumi specifici del liquido e del vapore, otteniamo la formula di Clapeyron che ci dà la dipendenza cercata $\frac{dp}{dT} = \frac{C_e}{T(V_{vap} - V_{liq})}$. Se trascuriamo, ciò che è abbastanza realistico, il volume specifico del liquido rispetto a quello del vapore otteniamo: $\frac{dp}{dT} = \frac{C_e}{T \cdot V_{vap}}$. Si osserva inoltre che per i vapori non saturi (o surriscaldati) le rispettive isoterme non si discostano molto

da quelle di un gas perfetto e pertanto detta M la massa di una mole della sostanza potremo porre: $p \cdot V_{vap} = \frac{R}{M} T$, cioè: $V_{vap} = \frac{RT}{M p}$.

Sostituendo otteniamo: $\frac{dp}{dT} = \frac{M C_e}{R T^2}$ ossia: $\frac{dp}{p} = \frac{M}{R} C_e \frac{dT}{T^2}$ che

integrata ci dà $\lg p = -\frac{M C_e}{R} \frac{1}{T} + \text{cost} = \lg A - \frac{M C_e}{R} \frac{1}{T}$ dove A

è una costante arbitraria. Pertanto otteniamo: $p = A \cdot e^{-\frac{M C_e}{R} \frac{1}{T}}$

la quale, per quanto approssimata ci dà il rapido aumento della pressione del vapore saturo al crescere della temperatura. La formula non vale in prossimità e sopra l'isoterma critica; infatti al disopra della temperatura critica lo stato non liquido non può esistere e la sostanza si trova soltanto allo stato di gas. Per certi gas come elio e idrogeno, la temperatura critica è vicina allo zero assoluto per cui si capisce come sia stato molto difficile liquefare elio e idrogeno che a suo tempo venivano chiamati gas incoercibili cioè non liquefabili. Per altri gas (liquigas domestico ed altri) la temperatura critica è dell'ordine di quelle d'ambiente perciò è facile conservare tali gas allo stato liquido. Per l'acqua la temperatura corrisponde a 373°C e ciò pone un limite superiore alla temperatura a cui possono lavorare le caldaie delle macchine a vapore. Superando infatti la temperatura critica sparisce la fase liquida e tutta la sostanza si trova allo stato gassoso (gas d'acqua) esercitando una pressione enorme per cui le pareti delle caldaie dovrebbero essere di spessore proibitivo dal punto di vista pratico ed economico. Per ovviare a tale difficoltà, cioè limitazione del rendimento delle macchine a vapore a causa della temperatura critica dell'acqua, si fa passare il vapore prodotto in