

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 delle 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. 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'ebolli-

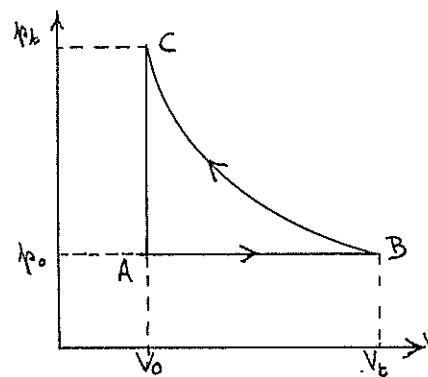
zione dell'acqua ed a temperatura parecchio inferiore alla solidificazione della medesima. Pertanto è possibile costruire provvisoriamente un termometro a mercurio nel quale le variazioni di volume sono esaltate ponendo una parte del mercurio in un tubo capillare ed in un ambiente privo di aria. Con 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 pura 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. 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 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 compendiarla 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 con α , cioè $\beta = \alpha$. Ciò nel caso del gas perfetto doveva succedere perché non sono indipendenti fra di loro le tre leggi:

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

Si consideri infatti una certa massa di gas perfetto; partendo dalla temperatura di 0°C. da una pressione p_0 arbitraria e quindi un volume V_0 dipendente dalla massa di gas, si può riscaldare il gas a pressione costante p_0 fino ad una certa temperatura t arbitraria. Sarà in base alla I legge di Gay-Lussac $V_t = V_0 (1 + \alpha \Delta t)$ e pertanto il prodotto pressione-volume sarà: $p_0 V_t = p_0 V_0 (1 + \alpha \Delta t)$. Alla temperatura costante t è sempre

possibile comprimere il gas in modo da ridurre il suo volume al valore V_0 ; in corrispondenza il valore della pressione sarà aumentato. Chiameremo $V_t^{(0)}$ i tali valori del volume e della pressione. Per la legge di Boyle sarà: $p_0 V_t = p_t V_t^{(0)}$ ma essendo $V_t^{(0)} = V_0$ avremo $p_t V_0 = p_0 V_0 (1 + \alpha \Delta t)$ da cui discende $p_t = p_0 (1 + \alpha \Delta t)$ 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 p_0, V_0 e 0°C. di temperatura. Dopo l'espansione a pressione costante lo stato del gas è in B con $p = p_0, V_t = V_0 (1 + \alpha \Delta t)$ a $t^\circ \text{C.}$



La compressione a temperatura costante è rappresentata da una serie di punti che giacciono su di una iperbole equilatera $pV = \text{cost.}$ Raggiunto lo stato in C abbiamo $p = p_t, V_t^{(0)} = V_0$ e $t^\circ \text{C.}$ 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 $p_0 V_0 (1 + \alpha \Delta t)$ e quindi per qualsiasi p_t (o V_t) il corrispondente $V_t^{(0)}$ (o p_t) deve essere tale che: $p_t V_t^{(0)} = p_0 V_0 (1 + \alpha \Delta t)$ 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.

L'equazione di Clapeyron si presenta sotto la forma di relazione $f(p, V, t) = 0$ 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 svincolare 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 $p_k V_k = p_0 V_0 \alpha \left(\frac{1}{\alpha} + t \right) = p_0 V_0 \alpha T$ dove $T = \frac{1}{\alpha} + t$. La temperatura T viene chiamata temperatura assoluta; T sarà uguale a zero quando $t = -\frac{1}{\alpha} = -273,15^\circ \text{C}$. 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 istudio. 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: $V = V_0 (1 + \alpha t + \beta t^2 + \dots)$ dove però i coefficienti β 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. Considerata una massa di 1 kg d'acqua pura, si definisce grande calorica 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 speci-

fico 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 $t_1 > t_0$ venga introdotto nell'acqua contenuta nel calorimetro. Se il calorimetro è isolato termicamente dall'esterno la quantità di calore ceduta dal corpo introdotto:

$$\Delta Q = c M \Delta t = c M (t_1 - t_g)$$

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_1, t_0 e che quello dell'acqua sia unitario. Sarà allora:

$$cM(t_1 - t_g) = (m + m')(t_g - t_0)$$

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_1 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 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/grade. 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. Giova ancora citare il fenomeno della sopraffusione; raffreddando molto lentamente l'acqua estremamente pura è possibile mantenerla liquida sino a temperatura di circa -8° C. 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 $-268,6^{\circ}\text{C}$ 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: $dQ = k \frac{d\theta}{dx} dS dt$ dove dS è l'area infinitesima di propagazione, $\frac{d\theta}{dx}$ 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; oggidì 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 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 m^2 ed in un secondo circa 15.000 Cal.

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

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

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

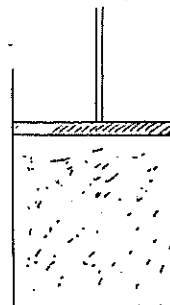
Osserviamo che r ha le dimensioni di $\frac{\text{cal}}{\text{kg} \cdot \text{gradi}}$; ad esempio $r = 26$ per l'ossigeno, 297 per l'azoto, 4155 per l'idrogeno ecc..... Tali valori vengono dedotti dall'esperienza. L'equazione di Clapeyron per l'unità di massa del gas risulta pertanto: $pV = rT$ e per 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 intervengono i gas. Successivamente il Principio di Avogadro è stato esteso a tutta la materia in qualsiasi stato di aggregazione e costituisce la base della ipotesi sulla costituzione atomica - molecolare della materia, ipotesi le cui verifiche sono talmente numerose da costituire una pietra angolare nello sviluppo delle scienze. I chimici all'inizio del XIX secolo avevano osservato che nelle reazioni dei gas, come ad esempio $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ oppure $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, se i prodotti di reazione sono allo stato gassoso e alle stesse condizioni di temperatura e pressione, i volumi dei gas che effettivamente reagiscono 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 eventualmente in eccesso non partecipano alla reazione.

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 nel senso 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 corollario che masse di gas, numericamente uguali ai rispettivi pesi molecolari (dette grammomolecole 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: $N = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol/mole}$.
(6,02204 \pm 0.00003)

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 ripeschi 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 $p_0 V_0 = R T_0$ è uguale ad una costante universale $R = 8,3136 \text{ joule}$, detta costante dei gas perfetti per cui è possibile scrivere l'equazione di stato sotto la forma: $pV = R T$ 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: $pV = nRT$.



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 riscaldamento, la temperatura di una quantità dT per mantenere costante la pressione del gas è necessario lasciarlo espandere 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

$$dL = f dh = p S dh = p dV.$$

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

Qual'ora ΔT sia uguale ad 1 grado (assoluto o centigrado) R rappresenta il lavoro compiuto nell'espansione a pressione costante qualsiasi

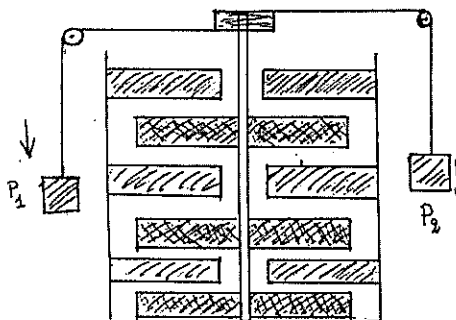
di una mole di gas perfetto per l'aumento della temperatura di un grado. Si giustificano quindi le dimensioni della costante R . Osserviamo un fatto importante; nel processo di riscaldamento sopra descritto contrariamente al caso di solidi e liquidi, si è fatto attenzione al fatto di mantenere costante 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 tipici 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 Mc_p e Mc_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.

Pertanto Mayer dedusse che doveva esser: $C_p = C_v + R$. 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 $\frac{8,3136}{4,19} = \frac{4,186 \text{ joule}}{\text{cal}} = \frac{4,186}{\text{cal}}$ 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.

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



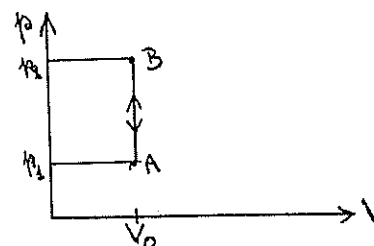
tempi successivi ma identico nello spirito. Un sistema di palette rotanti attorno ad un asse comandato da un sistema di pesi P_1 e P_2 vien posto in rotazione dalla caduta di questi. Un sistema di palette fisse, collegate alle pareti di un recipiente isolato termicamente in modo da costituire

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, note 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 $\frac{Q_1}{Q_2}, \frac{Q_3}{Q_4}, \dots$ risultavano costanti ed uguali ad un valore J che successivamente è stato determinato con maggior precisione; risulta $J = 4,186 \frac{\text{cal}}{\text{cal}}$. I 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,

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) in cui la 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 $dQ = p dV$), 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

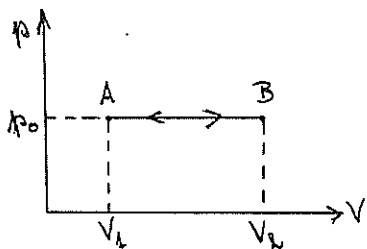
allora il lavoro viene misurato dal prodotto $p dV$, dove p è la pressione esercitata sulla parete mobile del recipiente dall'esterno. L'esempio lo si ha nel caso dello stantuffo dove il pistone è la parete mobile e quindi le variazioni della medesima determinano le variazioni di volume del gas. Nel 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 $Q = \int p dV$ 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 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 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 $pV = RT$. 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



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;



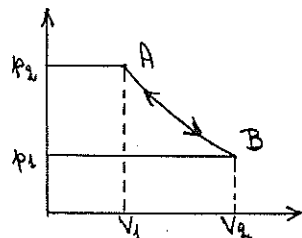
$d\mathcal{L} = p dV$ con p costante ed uguale ad $\frac{RT}{V}$. Pertanto $d\mathcal{L} = p dV = R dT$ perché $V = \frac{R}{p} T$ e perciò $dV = \frac{R dT}{p}$. Ricordando la relazione di Mayer abbiamo anche: $d\mathcal{L} = R dT = (C_p - C_v) dT = -C_p dT - C_v dT$.

Ricordando che $C_p dT = dQ$ abbiamo: $d\mathcal{L} = dQ - C_v dT$ oppure $dQ = d\mathcal{L} + C_v dT$ relazione importantissima la quale ci fa vedere che la differenza fra il calore assorbito ΔQ ed il lavoro prodotto \mathcal{L} è proporzionale alla differenza di temperatura del gas fra lo stato iniziale e lo stato finale del medesimo: $\Delta Q - \mathcal{L} = C_v \Delta T$. Pertanto né consegue che in una trasformazione isobara chiusa da A a B e da B ad A risulta $\Delta Q - \mathcal{L} = 0$. 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 $\oint (dQ - d\mathcal{L}) = \oint dQ - \oint d\mathcal{L} = 0$ 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, $pV = RT = \text{cost}$, e pertanto $d\mathcal{L} = p dV = RT \frac{dV}{V}$ perché $V = \frac{RT}{p}$.

Per un aumento finito ΔV di volume risulta:

$$\mathcal{L} = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \log \frac{V_2}{V_1}$$

maggiore o minore di zero a seconda che $V_2 > V_1$ o $V_2 < V_1$. Nel dia-



gramma 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 $dQ = d\mathcal{L}$ cioè il lavoro prodotto, positivo o negativo, nelle trasformazioni isoterme reversibili di un gas perfetto è equivalente al calore assorbito o ceduto cioè: $\mathcal{L} = \Delta Q$. Questa relazione per il caso dei gas perfetti ci dà $\mathcal{L} = \Delta Q = RT \log \frac{V_2}{V_1}$. 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: $\oint (dQ - d\mathcal{L}) = 0$ che nel caso del gas perfetto conduce alla relazione: $dQ - d\mathcal{L} = C_v dT$.

Essendo $dQ = 0$ per ipotesi, dobbiamo concludere che, nella trasformazione adiabatica reversibile di un gas perfetto, $d\mathcal{L} = -C_v dT$.

Ma risulta $d\mathcal{L} = p dV = RT \frac{dV}{V}$ essendo $p = \frac{RT}{V}$. Pertanto avremo $d\mathcal{L} = -C_v dT = RT \frac{dV}{V}$ 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 dal volume e dalla temperatura iniziale del gas. Ricordando l'equazione di stato $pV = RT$, abbiamo anche: $T = \frac{pV}{R}$ e

pertanto: $\frac{p}{R} V^{\gamma-1} = \text{cost}$ cioè: $\frac{p}{R} V^{\gamma} = \text{cost}$. Peraltro essendo R una costante avremo anche $pV^{\gamma} = \text{costante}$ che assieme alla $pV^{\gamma-1} = \text{cost}$ 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 $\frac{dV}{dP} = -\frac{V}{P} = -\frac{1}{\gamma P}$

da cui $dV = -\frac{1}{\gamma P} V dp$ ed il termine $\frac{1}{\gamma P}$ è stato interpretato come coefficiente 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 $\frac{dV}{dP}(V^{\gamma}) = \gamma V^{\gamma-1}$ abbiamo anche $d(V^{\gamma}) = \gamma V^{\gamma-1} dV$ e pertanto: $\gamma p V^{\gamma-1} dV = -V^{\gamma} dp$ ossia: $dV = -\frac{1}{\gamma P} \frac{V^{\gamma}}{V^{\gamma-1}} dp = -\frac{1}{\gamma P} V dp$ da cui si osserva che il coefficiente di compressibilità adiabatica di un gas perfetto risulta $\frac{1}{\gamma P}$ 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 coefficiente di compressibilità adiabatica e non quello di compressibilità isoterma. Riprendiamo ora in esame l'espressione:

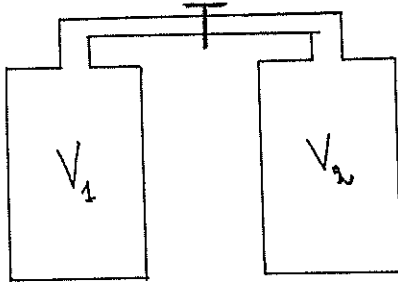
$dQ - dQ = C_V dT$ ricavata dalla trasformazione isobara e reversibile di un gas perfetto. Supponiamo di avere una sostanza qualsiasi e che dQ sia un lavoro perso agli effetti del Principio di conservazione dell'energia meccanica. Allora l'esperienza di Joule e tutte le molteplici che si possono compiere in modo analogo con sostanze qualsiasi ci dicono che la differenza $\Delta Q - Q$, 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_i ed Q_i 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: $\Delta Q_1 - Q_1 = \Delta Q_2 - Q_2 = \dots = \text{cost}$ 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.

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 eguaglianze $\Delta Q_i - Q_i$ 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: $\sum \Delta Q_i - \sum Q_i = 0$. Detta soluzione si può pensare suddivisa in infiniti processi con scambi di calore e di lavoro infinitesimi dai quali concludiamo: $\oint dQ - \oint dQ = 0$. Pertanto ci troviamo in una situazione perfettamente analoga al caso della funzione potenziale nella Dinamica per cui l'esperienza differenziale $dU = dQ - dQ$ ha la proprietà che $\oint dU = 0$ e $\int_A^B (dQ - dQ) = \int_A^B dQ = U_B - U_A$ 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 Q coinvolte in una trasformazione qualsiasi che porti la sostanza da uno stato definito A ad uno stato definito B: $\Delta U = U_B - U_A = \Delta Q - Q$. Tale funzione, detta energia interna della sostanza, costituisce il primo potenziale termodinamico e la relazione, $\Delta U = \Delta Q - Q$, 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, raggiante, nucleare o qualsiasi altra forma ancora non conosciuta. Infatti in un sistema isolato certamente sarà $\Delta Q = 0$ e pertanto $\mathcal{Q} = -\Delta U$ 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 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 isotermi, 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 una 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 $\mathcal{Q} = \Delta Q$, cioè il lavoro prodotto è esattamente uguale (in condizioni di tra-

sformazione reversibile) al calore assorbito dalla sorgente termica. Essendo $p = \frac{RT}{V}$, $d\mathcal{Q} = pdV = RT \frac{dV}{V}$ e quindi $\mathcal{Q} = R T \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \lg \frac{V_2}{V_1}$ 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, 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 $-\mathcal{Q} = -\Delta Q = RT \lg \frac{V_1}{V_2}$ 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 cale-

rimetrico che racchiude il sistema. Nell'altro recipiente sia praticata 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 cambiata o meglio che le differenze di temperatura sono tanto più piccole quanto meglio il gas si comporta come perfetto. In realtà si osserva più accuratamente una piccola diminuzione della temperatura nel recipiente 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 $\Delta Q = C_V \Delta T$, volume costante e pertanto

concludiamo che $dU = C_V dT$ cioè l'energia interna varia proporzionalmente 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 costante. Nel caso termodinamico questa costante non può essere arbitraria ma deve dipendere dalle proprietà interne delle materia. Per il gas perfetto si assuma tale costante = 0 alle zere assolute, però tale conclusione non ha molta importanza perché, alle basse temperature nessun gas reale si comporta come perfetto. L'esperienza di Joule nell'espansione senza lavoro esterne sembra esser contraddetta da un fatto osservabile in pratica quando si apre la valvola di una bombola ad alta pressione. Si osserva un notevole raffreddamento della valvola dovuto alla fuoriuscita del medesimo; anche in queste cose il lavoro esterne 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 perché i gas reali presentano anche un attrite interne. 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:

$$\Delta Q - \Delta Q' = \Delta U, \quad \Delta U = \int_A^B \Delta Q - \int_A^B \Delta Q' = \Delta Q - Q', \quad \oint (\Delta Q - \Delta Q') = 0$$

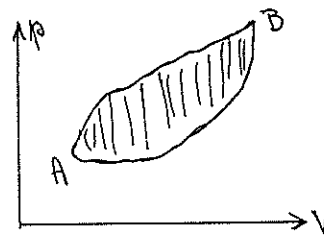
si estende facilmente ai sistemi più complessi in cui le varie parti non sono definite soltanto dai valori della pressione del volume e della temperatura ma anche, ad esempio, dalle concentrazioni rispettive delle varie parti nelle rispettive fasi. Un'applicazione si ha ad esempio nella legge Termochimica di Hess, detta anche delle state iniziale e delle state finale, la quale stabilisce che la somma algebrica di tutte le quantità di calore, sviluppate in reazioni successive che portano due sostanze dalle stesse state iniziale alle stesse state finale senza produzione di lavoro

esterna, 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:

$$C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO \quad e \quad CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2.$$

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 quella 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 term nucleari 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 la reazione cinetica dei prodotti di reazione si annulla il che avviene in un tempo estremamente piccolo. Purtroppo sinora 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 carbonio 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



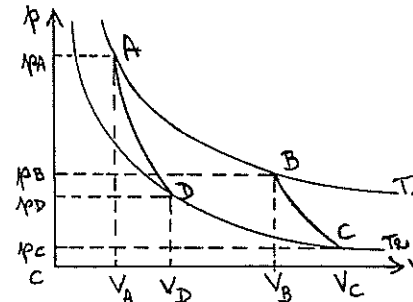
la loro rappresentazione per mezzo di diagrammi quali ad esempio il diagramma di Clapeyron. In tale diagramma il I Principio della Termodinamica ci dice che essendo: $\oint (dQ - dW) = 0$ sarà $\oint dQ = \oint dW$ cioè l'area racchiusa dal ciclo rappresenta il lavoro

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 essere considerate dei casi limite di trasformazioni reali.

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 $dQ = 0$ 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 $\mathcal{L} = -\Delta U = -C_V (T_A - T_B) = -C_V \Delta T$ 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: $\mathcal{L} = \oint \delta Q$. 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 o 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 la-



sciare 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

prodotto \mathcal{L}_1 e misurato dall'area sotto il tratto di isoterma da A a B. Per una mole di gas perfetto: $Q_1 = \mathcal{L}_1 = RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}$ 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: $Q_2 = -\Delta U = C_V (T_1 - T_2) > 0$. 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 isotermicamente 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: $Q_3 = RT_2 \ln \frac{V_D}{V_C}$ 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 perché la differenza di temperatura è la medesima. Pertanto $Q_4 = -Q_2$ ed il lavoro totale compiuto è:

$$\mathcal{L} = Q_1 - Q_3 = Q_1 - Q_2 = RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} - RT_2 \ln \frac{V_C}{V_D}.$$

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

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

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

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 immersa 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 vede anzitutto che se $T_1 = T_2$, $\eta = 0$ come ci si attendeva. Quelle 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:

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

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. Dalla 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: $\eta' = \frac{Q_1' - Q_2'}{Q_1'} = 1 - \frac{Q_2'}{Q_1'} < 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = \eta$.

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

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, date 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 continui 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: $\eta_{rev} = \frac{Q_1' - Q_2'}{Q_1'}$ e $\eta_C = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$.

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. Possiamo 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.

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 si 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 $\eta \leq \eta_C = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$ 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_1 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 funzionante fra le medesime temperature T_1 e T_2 . Infatti si può sempre come sappiamo, regolare la macchina di Carnot in modo che il lavoro prodotto Q_C sia uguale al lavoro prodotto Q dall'altra macchina che scambia calore anche con altre sorgenti oltre a quelle a T_1 e T_2 . E' importante dimostrare che più sorgenti di calore alle temperature $T_{i1}, T_{i2} \dots T_{in}$ intermedie fra T_1 e T_2 non migliora il rendimento rispetto alla macchina di Carnot funzionante fra T_1 e T_2 , anche se la nuova ipotetica macchina lavora in modo reversibile. Dimostriamo che il rendimento di tale macchina è inferiore a quella di Carnot. Il suo rendimento sarà per definizione:

$$\eta = \frac{Q}{Q_1 + \sum_{i=1}^n Q_{ii}} \quad \text{dove } Q_{ii} \text{ è il calore assorbito alla sorgente a temperatura } T_{ii}, \text{ mentre } Q_1 \text{ rappresenta il calore assorbito alla sorgente a } T_1.$$

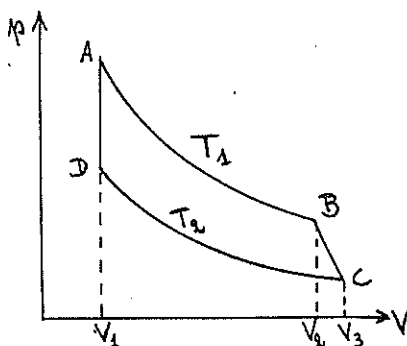
Supponiamo al solito che sia $\eta > \eta_C = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$ dove η_C rappresenta il rendimento della macchina di Carnot. Sappiamo che possiamo sempre regolare la macchina di Carnot in modo che $Q_C = Q$ senza alterare il suo rendimento. L'ipotesi $\eta > \eta_C$ conduce alla disuguaglianza

$$Q_1 + \sum_{i=1}^n Q_{ii} < Q_C.$$

Trattandosi di calori assorbiti le quantità sono tutte positive per cui $Q_1 < Q_C$ a meno che $\sum_{i=1}^n Q_{ii} = 0$ sul qual caso la nuova macchina si riduce a quella di Carnot. Utilizzando il lavoro di tale macchina per far

funzionare alla rovescia la macchina di Carnot, il lavoro complessivo è nullo per ipotesi, e la sorgente alla temperatura più calda T_1 riceve ad ogni ciclo le quantità di calore $Q_c - Q_1 > 0$ il che contraddice il postulato di Clausius.

Facciamo vedere tale situazione con un esempio immaginando di far funzionare una macchina reversibile a gas perfette modificando il ciclo di Carnot nella seguente maniera; la compressione isoterma alla temperatura più bassa T_2 viene arrestata quando il volume del gas raggiunge il valore posseduto all'inizio del ciclo; il ritorno al punto A avviene tramite un riscaldamento a



volume costante V_1 fino a riportare la mole di gas perfetto dalla temperatura T_2 alla temperatura T_1 . Affinché tale riscaldamento avvenga in modo reversibile bisogna che il gas venga a contatto con infinite sorgenti di calore a temperatura variabile con continuità da T_2 a T_1 . Il lavoro totale

compiuto si compone di 3 parti perché lungo l'isocora da D ad A non viene compiuto lavoro esterno. Il lavoro lungo l'isoterma a T_1 sarà:

$$Q_1 = Q_A = R T_1 \log \frac{V_2}{V_1} \quad \text{Il lavoro lungo l'adiabatica da B a C sarà:}$$

$$Q_2 = \Delta V = C_V (T_1 - T_2) \quad \text{Lungo l'isoterma a } T_2 \text{ viene invece compiuto}$$

$$\text{il lavoro negativo: } Q_3 = -R T_2 \log \frac{V_3}{V_1} \quad \text{per cui il lavoro complessivo}$$

$$\text{è: } Q = R T_1 \log \frac{V_2}{V_1} - R T_2 \log \frac{V_3}{V_1} + C_V (T_1 - T_2)$$

Il calore assorbito è sempre: $Q_1 = R T_1 \log \frac{V_2}{V_1}$ più il calore assorbito dalle infinite sorgenti comprese fra T_1 e T_2 ; tale calore è dato da $C_V (T_1 - T_2)$. Pertanto sarà:

$$\eta = \frac{Q}{Q_1} = \frac{R T_1 \log \frac{V_2}{V_1} - R T_2 \log \frac{V_3}{V_1} + C_V (T_1 - T_2)}{R T_1 \log \frac{V_2}{V_1} + C_V (T_1 - T_2)}$$

$$\eta = 1 - \frac{R T_2 \log \frac{V_3}{V_1}}{R T_1 \log \frac{V_2}{V_1} + C_V (T_1 - T_2)}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_2 \log \frac{V_3}{V_1}}{T_1 \log \frac{V_2}{V_1} + \frac{C_V}{R} (T_1 - T_2)} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \frac{\log \frac{V_3}{V_1}}{\log \frac{V_2}{V_1} + \frac{1}{\gamma-1} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1} \right)}$$

Per la legge delle trasformazioni adiabatiche avremo: $T_1 V_2^{-1} = T_2 V_3^{-1}$.

Pertanto: $\frac{V_2}{V_3}^{\gamma-1} = \frac{T_2}{T_1}$ e quindi $\log \frac{T_2}{T_1} = (\gamma-1) \log \frac{V_2}{V_3}$.

In definitiva, essendo $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_1} \frac{V_2}{V_3}$, avremo:

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

Posto $\Delta T = T_1 - T_2 > 0$, risulta:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \frac{\log \frac{V_3}{V_1}}{\log \frac{V_3}{V_1} + \frac{1}{\gamma-1} \left[\frac{\Delta T}{T_1} + \log \left(1 - \frac{\Delta T}{T_1} \right) \right]}$$

Dall'analisi sappiamo che valgono i seguenti sviluppi in serie:

$$\log (1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots + (-1)^{n+1} \frac{x^n}{n}$$

$$\log (1-x) = -x - \frac{x^2}{2} - \dots - \frac{x^n}{n} \quad 0$$

$$\text{Pertanto: } \log \left(1 - \frac{\Delta T}{T_1} \right) = -\frac{\Delta T}{T_1} - \frac{1}{2} \frac{\Delta T^2}{T_1^2} - \dots < 0$$

La sommatoria $\frac{\Delta T}{T_1} - \frac{\Delta T}{T_1}$ termini negativi è pertanto negativa mentre il fattore $\frac{1}{\gamma-1} > 0$.

Quindi tutto il termine a denominatore è minore del denominatore ed il rapporto

$$\frac{\log \frac{V_3}{V_1}}{\log \frac{V_3}{V_1} + \frac{1}{\gamma-1} \frac{\Delta T}{T_1} + \log \left(1 - \frac{\Delta T}{T_1} \right)}$$

risulta maggiore di 1 e quindi il rapporto $\frac{T_2}{T_1}$ viene moltiplicato per un numero maggiore di 1 e pertanto η è minore di $1 - \frac{T_2}{T_1}$. Osserviamo che il denominatore

$$\log \frac{V_3}{V_1} + \frac{1}{\gamma-1} \frac{\Delta T}{T_1} + \log \left(1 - \frac{\Delta T}{T_1}\right)$$

non è mai negativo in quanto è uguale a $\log \frac{V_2}{V_1} + \frac{1}{\gamma-1} \frac{T_1 - T_2}{T_1} > 0$.

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 temperature indipendente da qualsiasi sostanza termometri-

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

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 mi-

surare temperature anche nelle regioni in cui i gas reali si discosta-

no notevolmente, nel comportamento, dal gas perfetto. La relazione $\frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1}$ 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 genera-

lizzazione facciamo qualche convenzione; indichiamo con ΔQ le quantità

di calore scambiate con le sorgenti termiche e attribuiamo il segno posi-

negativo quando sono cedute dalla medesima. Con questa convenzione scri-

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

il segno d'uguaglianza essendo valido soltanto quando il ciclo è percorso in modo reversibile. Inoltre abbiamo: $1 + \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$,

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

dove ancora il segno d'uguaglianza vale soltanto quando il ciclo è

reversibile. Nel caso della macchina di Carnot producendo lavoro e-

sterno (ciclo diretto) $\Delta Q_1 > 0$ e $\Delta Q_2 < 0$ 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 $(\Delta Q_2)_{irr} > (\Delta Q_2)_{rev}$ e $(\Delta Q_1)_{irr} < (\Delta Q_1)_{rev}$,

cioè la macchina funzionante in modo irreversibile assorbe meno ca-

lore dalla sorgente calda e ne rimanda di più nel refrigerante e quin-

di 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 irrever-

sibile assorbe meno calore dalla sorgente fredda e ne riversa di più

nella sorgente calda della corrispondente macchina reversibile. Si ab-

bia adesso un ciclo chiuso qualun-

que per cui una sostanza qualsiasi

viene a scambiare calore con infi-

nite sorgenti di calore a tempera-

ture variabili con continuità entro

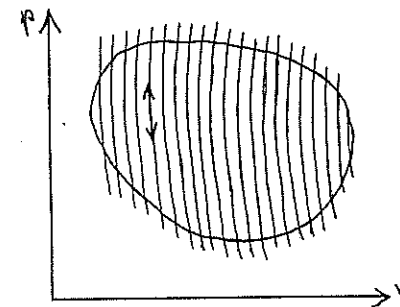
un massimo ed un minimo. Tale ciclo

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

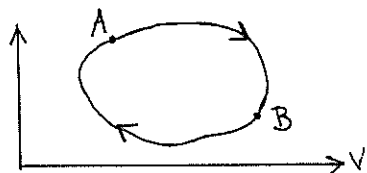
in questione. Infatti i tratti ~~comuni~~ di adiabatica di due cicli

di Carnot successivi vengono percorsi sempre in senso opposto. Pertanto

avremo per tale ciclo:

$$\lim_{\Delta Q_i, \Delta Q'_i \rightarrow 0} \sum \left(\frac{\Delta Q_i}{T_i} + \frac{\Delta Q'_i}{T'_i} \right) = \oint \frac{dQ}{T}$$

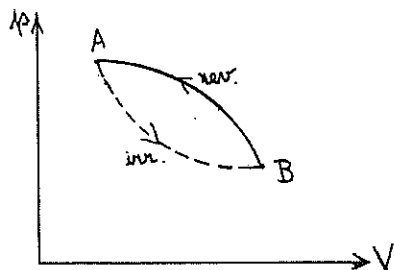
Ricordando che per ogni ciclo elementare $\left(\frac{dQ_i}{T_i} + \frac{dQ'_i}{T'_i} \right) \leq 0$ avremo $\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$ il segno di uguaglianza essendo valido soltanto qualora tutto il ciclo venga percorso in modo reversibile. Solo in quest'ultimo caso potremo



scrivere:

$$\oint_{\text{rev}} \frac{dQ}{T} = \int_{A \rightarrow B}^{\text{rev}} \frac{dQ}{T} + \int_{B \rightarrow A}^{\text{rev}} \frac{dQ}{T}$$
 Essendo entrambi i due integrali per ipotesi corrispondenti a trasformazioni

aperte reversibili, potremo scrivere: $\int_{B \rightarrow A}^{\text{rev}} \frac{dQ}{T} = - \int_{A \rightarrow B}^{\text{rev}} \frac{dQ}{T}$ 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 trasformazione che porta il sistema termodinamico da A a B e quindi concludiamo che anche $\left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}}$ 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 particolare stato. Tale costante è uguale per tutti i corpi alla temperatura dello zero assoluto; ciò costituisce però un'ulteriore affermazione detta teorema di NERNST. Prescindendo da tale fatto abbiamo dunque $dS = \left(\frac{dQ}{T} \right)$. 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 irreversibile. 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: $\oint_{\text{irr.}} \frac{dQ}{T} < 0$ cioè $\int_{B \rightarrow A}^{\text{rev.}} \frac{dQ}{T} + \int_{A \rightarrow B}^{\text{irr.}} \frac{dQ}{T} < 0$.

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

$$- \int_{A \rightarrow B}^{\text{irr.}} \frac{dQ}{T} + \int_{A \rightarrow B}^{\text{rev.}} \frac{dQ}{T} < 0$$

perché il primo integrabile ha i limiti permutabili in quanto corrispondente ad una trasformazione reversibile.

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

$$S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{dQ}{T} \quad \text{il segno di uguaglianza valendo solo se la trasformazione da A a B è reversibile.}$$

Tale relazione fondamentale costituisce la formulazione del II Principio della Termodinamica assieme al fatto che $\left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev.}}$ è un differenziale esatto. Come abbiamo detto l'integrale $\int_{A \rightarrow B}^{\text{irr.}} \frac{dQ}{T}$ 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:

$\int_{A \rightarrow B}^{\text{irr.}} \frac{dQ}{T} = 0$ 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 in universale 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. Ve-

diamo 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 prebabilistico nel senso che esse potrebbe esser violate 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 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:

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

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: $\Delta S = mc \lg \frac{T_2}{T_1}$. Consideriamo alcuni casi di trasformazioni irreversibili in cui certamente si verifica che vi è un aumento di entropia del sistema. Svi-

luppe 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 ΔS 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 sviluppate 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: $m_2(T_2 - T_f) = m_1(T_f - T_1)$ 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:

$$\Delta S_1 = m_1 c \lg \frac{T_f}{T_2} \quad \text{perché } T_f < T_2.$$

Nel secondo caso l'entropia aumenta (il corpo riceve calore) della quantità: $\Delta S_2 = m_2 c \lg \frac{T_f}{T_1}$ perché $T_f > T_1$. Complessivamente l'entropia varia della quantità $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = m c \left[\lg \frac{T_f}{T_1} + \lg \frac{T_f}{T_2} \right]$

Infatti abbiamo:

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

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

$$= 1 + \frac{(T_2 - T_1)^2}{4T_1 T_2} > 1. \quad \text{Inoltre tale quantità è tanto più gran-}$$

de quanto maggiore è la differenza della temperature dei due corpi. Pertanto l'entropia del sistema dei due corpi aumenta nello scambio di calore fra di essi; si potrebbe dimostrare che ciò 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 è chiaramente irreversibile perché prima di raggiungere l'equilibrio né la pressione, né il volume del gas sono definiti durante l'espansione. Per portare il gas nelle stesse condizioni finali in modo reversibile è necessario immaginare, ad esempio, un processo reversibile in cui la temperatura del gas è rima-

sta 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 ciò è 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 è necessario fornire il calore $\Delta Q = Q =$

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

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

ΔS è maggiore di zero ed è tanto più grande quanto maggiore è il rapporto $\frac{V'}{V}$. È 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.

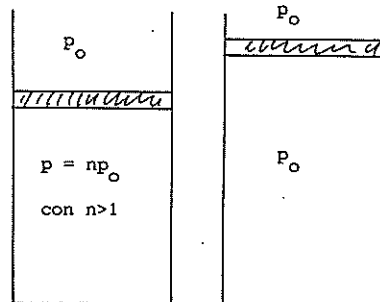
Se i due gas non reagiscono chimicamente (ad esempio azoto ed ossigeno) si osserva che, dopo un tempo più o meno lungo dall'apertura del rubinetto si forma una miscela uniforme di azoto ed ossigeno anche se le pressioni iniziali dei due gas separati erano uguali. In questo senso si parla di diffusione 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 pistoni 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 essa 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 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 temperatura è la stessa nei due corpi; a tal stato corrisponderà un moto di agitazione delle molecole con la stessa velocità media. Si può dimostrare che gli stati di non uniformità sono molto meno probabili, ma non impossibili, di quelli in cui si ha una uniformità, detta anche disordine "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 distribuzione uniforme di essi nella piazza; sarà cioè estremamente improbabile che, nel camminare a ^{caso} 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 creatura 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 considerazioni si possono fare per gli organismi viventi i quali sono i rappresentanti 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 tali, detto "diavoletto di Maxwell", il quale fosse capace di distinguere le molecole veloci da quelle più lente e aprisse un rubinetto in corrispondenza al passaggio di una molecola veloce e lo chiudesse in presenza di una più lenta. In tal modo sarebbe possibile separare tutte le molecole 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 "diavoletto 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 Boltzman, rapporto della costante R dei gas perfetti e del numero di Avogadro.



All'inizio
dell'espansione

Alla fine
dell'espansione

Si abbia un cilindro di un certo volume, munito di pistone, in modo da mantenere una mole di gas perfetto alla pressione $n p_0$ con $n > 1$. L'insieme si trova in un ambiente alla temperatura costante T_0 . Tale ambiente si può considerare di capacità termica infinita e sono possibili scambi termici col gas contenuto nel cilindro con pistone. Lo ambiente esterno si trova anche alla pressione atmosferica costante p_0 .

La sovrappressione $n p_0$ del gas nel cilindro si può realizzare in molti modi di cui il più semplice consiste nel caricare il pistone con un sistema di pesi. In tali condizioni il volume del gas sarà V_0 tale che $n p_0 V_0 = RT_0$. Togliendo bruscamente i pesi posti sul pistone il gas si espande rapidamente ed assume il valore della pressione esterna p_0 . Data la rapidità dell'espansione essa si deve considerare adiabatica; ovviamente tale trasformazione è anche irreversibile. L'espansione del gas comporta un lavoro esterno contro la pressione p_0 costante e quindi calcolabile purché si conosca il volume finale V_1 del gas. Sarà $\mathcal{L} = p_0 (V_1 - V_0)$ nonostante che la trasformazione sia irreversibile; trascuriamo per semplicità gli attriti del pistone.

Tale lavoro deve essere considerato fatto a spese dell'energia interna del gas il quale si raffredda alla temperatura finale $T_1 < T_0$. Sarà $p_0 V_1 = R T_1$ la quale continua due incognite e pertanto occorre un'altra relazione per determinare V_1 e T_1 . In questi casi generalmente è il I° Principio della Termodinamica che fornisce tale relazione. Abbiamo infatti per $\Delta Q = 0$,

$$\Delta U + \mathcal{L} = 0 \quad \text{ossia} \quad C_V (T_1 - T_0) + p_0 (V_1 - V_0) = 0,$$

mentre l'equazione di stato ci dà: $V_1 = \frac{RT_1}{p_0} = n \frac{V_0 T_1}{T_0}$ cioè

$$\frac{V_1}{V_0} = n \frac{T_1}{T_0}.$$

Dalla relazione precedente, eliminando il volume V_1 incognito, otteniamo:

$$C_V T_1 - C_V T_0 + RT_1 - \frac{RT_0}{n} = 0 \quad \text{in quanto} \quad p_0 V_1 = RT_1 \quad \text{e} \quad p_0 V_0 = \frac{RT_0}{n}.$$

Proseguendo abbiamo:

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

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

$$C_P \frac{T_1}{T_0} - C_V = \frac{R}{n} \quad \text{equazione nella sola incognita } T_1.$$

$$\frac{C_P}{C_V} \frac{T_1}{T_0} - 1 = \frac{1}{n} \left(\frac{C_P}{C_V} - 1 \right) = \frac{1}{n} (\gamma - 1) \quad \text{con } \gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

$$\gamma \frac{T_1}{T_0} - 1 = \frac{1}{n} (\gamma - 1)$$

$$\frac{T_1}{T_0} = \frac{1}{\gamma} + \frac{1}{n} - \frac{1}{n\gamma} = \frac{n + \gamma - 1}{n\gamma} = \frac{1}{n} \left(1 + \frac{n}{\gamma} - \frac{1}{\gamma} \right)$$

$$\frac{T_1}{T_0} = \left(\frac{1}{n} + 1 + \frac{n-1}{\gamma} \right), \quad \frac{T_0}{T_1} = \frac{1}{\frac{1}{n} + \frac{1}{\gamma} - \frac{1}{n\gamma}}$$

Osserviamo che per $n = 1$ risulta ovviamente $T_0 = T_1$, mentre per n crescente $T_1 < T_0$, il gas si raffredda ma non più del valore limite $T_1 = \frac{T_0}{\gamma}$.

Per $n > 1$ T_1 è sempre minore di T_0 perché $\frac{T_0}{T_1}$ è funzione monotona e crescente di n in quanto $\frac{d}{dn} \frac{T_0}{T_1}$ è sempre positiva

$$\left[\frac{d}{dn} \frac{T_0}{T_1} = \frac{\gamma (\gamma - 1)}{(n + \gamma - 1)^2} > 0 \right]$$

Inoltre essendo: $\frac{V_1}{V_0} = n \frac{T_1}{T_0}$ risulta: $\frac{V_1}{V_0} = 1 + \frac{n-1}{\gamma}$

cioè $V_1 = V_0 \left[1 + \frac{n-1}{\gamma} \right]$ vediamo dunque che all'aumentare di n (rapporto di compressione) il gas si espande aumentando il suo volume indefinitamente compiendo lavoro contro la pressione esterna p_0 , ma la sua temperatura non può scendere sotto il valore limite $\frac{T_0}{\gamma}$. È prevedibile anche il lavoro esterno compiuto non potrà superare un certo valore limite all'aumentare indefinito del rapporto di compressione n .

Tale lavoro limite è $\mathcal{L}_{lim} = C_V(T_O - \frac{T_O}{\gamma}) = C_V T_O (1 - \frac{1}{\gamma})$

Vediamo di calcolare quale sarebbe il valore del lavoro qualora l'espansione oltreché adiabatica fosse anche reversibile. Per fare il confronto è necessario presupporre che il volume finale V_1 sia il medesimo in entrambi i casi. Per realizzare l'espansione reversibile sarebbe necessario espandere il gas facendo calare lentamente la pressione esterna fino ad un valore tale che il volume del gas raggiunge il valore V_1 .

Indicata con T_1' la temperatura finale raggiunta in tale processo reversibile sarà: $T_O V_O^{\gamma-1} = T_1' V_1^{\gamma-1}$, dalla quale si può determinare T_1' perchè V_1 è predeterminato.

Dimostriamo che $T_1' < T_1$. Infatti: $T_1' = T_O \frac{V_O^{\gamma-1}}{V_1^{\gamma-1}}$;

ma $\frac{V_O}{V_1} = \frac{1}{1 + \frac{n-1}{\gamma}}$ per cui: $T_1' = T_O \frac{1}{1 + \frac{n-1}{\gamma}}$.

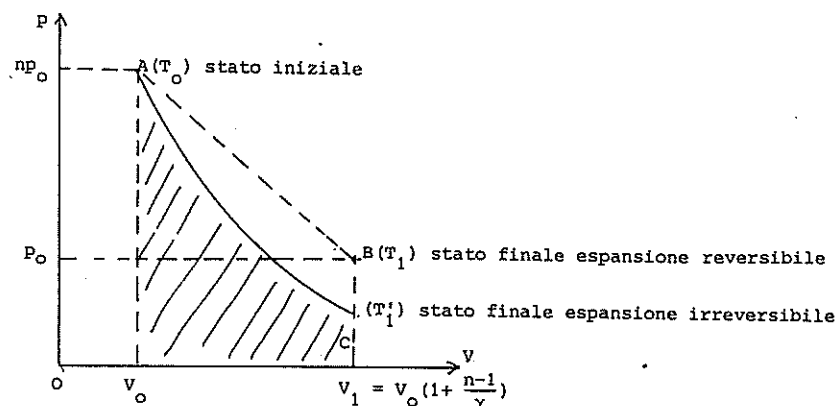
Vediamo che adesso $T_1' \rightarrow 0$ per $n \rightarrow \infty$, e quindi l'abbassamento di temperatura ed il corrispondente lavoro compiuto può essere illimitato.

Si vede inoltre che per qualsiasi $n > 1$ è sempre $T_1' < T_1$ a parità di V_1 . Infatti essendo $\frac{T_1}{T_1'} = \frac{T_1}{T_O} \cdot \frac{T_O}{T_1'}$ da cui

$$\frac{T_1}{T_1'} = \frac{1}{n} \left[1 + \frac{n-1}{\gamma} \right] \left[1 + \frac{n-1}{\gamma} \right]^{\gamma-1} = \frac{1}{n} \left[1 + \frac{n-1}{\gamma} \right]^{\gamma}$$

Si vede facilmente che $\left[1 + \frac{n-1}{\gamma} \right]^{\gamma}$ è un binomio a sviluppo divergente perchè $\frac{n-1}{\gamma}$ può essere maggiore di 1. Comunque $\left[1 + \frac{n-1}{\gamma} \right]^{\gamma} = 1 + (n-1) +$ ridotta divergente e pertanto $\left[1 + \frac{n-1}{\gamma} \right]^{\gamma} > n$ e quindi $\frac{T_1}{T_1'} > 1$ cioè $T_1' < T_1$.

Nel diagramma di Clapeyron la situazione si presenta così:



Risulta $\mathcal{L}_{rev} = C_V(T_O - T_1') > C_V(T_O - T_1) = \mathcal{L}_{irr}$. Solo il lavoro reversibile è rappresentabile graficamente dall'area sotto l'adiabatica reversibile. Osserviamo che il punto B non può essere uno stato di equilibrio del sistema ambiente a T_O e pistone + gas; infatti lentamente il gas si riscalderebbe per ritornare alla temperatura ambiente. Ciò può avvenire in molti modi; consideriamo due tipici:

1 caso: lasciamo che il volume del gas da V_1 aumenti lentamente fino ad un valore V_2 tale che il gas ha assunto di nuovo la temperatura T_O dell'ambiente. Data la lentezza del riscaldamento lo potremo considerare un processo reversibile alla pressione esterna costante P_O . Il lavoro sarà:

$$\mathcal{L}' = P_O(V_2 - V_1) = R(T_O - T_1') \text{ per definizione di } R.$$

Pertanto il lavoro complessivo prodotto dal gas sarà:

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_{irr} + \mathcal{L}' = C_V(T_O - T_1') + R(T_O - T_1')$$

$$\mathcal{L} = C_P(T_O - T_1').$$

Dimostriamo che tale lavoro è inferiore, per qualsiasi n , al lavoro che si otterrebbe mediante la trasformazione reversibile isoterma da A a C. Infatti tale lavoro $\mathcal{L}'_{rev} = RT_O \log \frac{n P_O}{P_O} = R T_O \log n =$

$$= (C_P - C_V) T_O \log n = C_O (\gamma - 1) T_O \log n.$$

Si osserva che tale lavoro cresce indefinitamente con n . Nel caso di $C_P(T_O - T_1')$ tende ad un limite finito per n tendente all'infinito.

Infatti:

$$T_O - T_1 = T_O - \frac{T_O}{n} \left(1 + \frac{n-1}{\gamma} \right) = T_O \left(1 - \frac{1 + \frac{n-1}{\gamma}}{n} \right) = T_O \frac{n\gamma - \gamma - n + 1}{n\gamma}$$

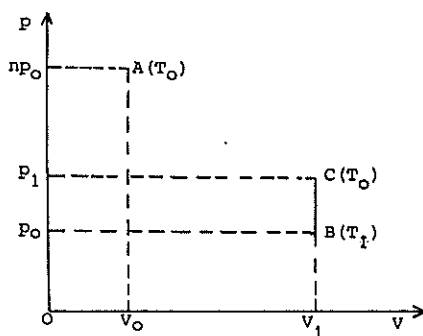
$$T_O - T_1 = T_O \frac{\gamma(n-1) - (n-1)}{n\gamma} = T_O \frac{(n-1)(\gamma-1)}{n\gamma} = T_O \frac{(\gamma-1)(1 - \frac{1}{n})}{\gamma}$$

Pertanto $\mathcal{L}' = C_P(T_O - T_1) = C_V T_O (\gamma-1) (1 - \frac{1}{n})$ che per $n \rightarrow \infty$ tende a $C_V T_O (\gamma-1)$. Inoltre, per qualsiasi n , $C_V T_O (\gamma-1) (1 - \frac{1}{n}) < C_V T_O (\gamma-1) \log n$.

Osserviamo un fatto importante; il sistema cilindro + pistone + gas + ambiente isoterma costituisce un sistema aperto, detto monoterma, in quanto ci possono essere delle variazioni locali di temperatura compensate da

da flussi di calore dell'ambiente esterno. In tali processi aperti il 1° Principio ci dice che i calori scambiati $dQ = T_0 ds$ sono negli ambienti monotermini al limite, dei differenziali esatti perché tali sono i dS . Pertanto il lavoro complessivo di una trasformazione aperta in un ambiente monotermino sarà $\mathcal{L} \leq -\Delta U + T_0 \Delta S$ il segno di eguaglianza sarà valido quando dQ è reversibile ed uguale a $T_0 dS$. Possiamo anche scrivere $\mathcal{L} \leq -\Delta(U - T_0 S)$. Helmholtz chiamò la funzione di stato, $U - T_0 S = F$, energia libera e la relazione precedente vale $\mathcal{L} \leq -\Delta F$. $-\Delta F$ rappresenta quindi il massimo lavoro che può essere ottenuto in un ambiente monotermino nelle trasformazioni aperte che in esse avvengono. Ciò è importante perché molti fenomeni chimici ed elettrochimici avvengono praticamente alla temperatura ambiente le cui variazioni si possono spesso trascurare. Si osservi che tale lavoro dipende non solo dalla diminuzione di energia interna (che nell'esempio riportato è nulla) ma anche dall'aumento di entropia del sistema cioè della degradazione energetica del sistema. Un esempio pratico di tale utilizzo dell'energia libera è dato da tutti quei sistemi ad aria compressa (fucili ad aria compressa, sistemi di chiusura automatica delle porte, ecc.) in cui però viene sfruttato essenzialmente la parte rapida dell'espansione adiabatica irreversibile risultando trascurabile la parte rimanente. Nell'esempio riportato l'aumento di entropia è dato da $\Delta S = R \log n$. E proprio tale quantità che moltiplicata per T_0 dà il lavoro massimo che il gas può compiere. In questo esempio la energia libera gioca lo stesso ruolo dell'energia potenziale meccanica di una molla compressa.

2° Caso



Dopo l'equazione adiabatica irreversibile da A a B, se si mantiene costante il volume V_1 , il gas non si trova in uno stato di equilibrio in quanto la sua temperatura T_1 è più bassa di quella dell'ambiente T_0 . A causa degli scambi termici esso si riscalda a T_0 , aumentando corrispondentemente la pressione ed un valore p_s determinabile dall'equazione di stato. Data

la lentezza di questa trasformazione la potremo pensare reversibile. Il lavoro compiuto è nullo in quanto il volume rimane costante. Dalla relazione $\mathcal{L} \leq -\Delta F$ si deduce in questo caso $0 \leq -\Delta F$ ossia $\Delta F \leq 0$, perciò

$F_C \leq F_B$, il segno di eguaglianza corrispondendo alla situazione di equilibrio. Pertanto nel processo indicato l'energia libera diminuisce da B a C pur non essendo compiuto alcun lavoro esterno. Concludiamo pertanto che in un ambiente monotermino i lavori eventualmente compiuti da sistemi termodinamici sono fatti a spese dell'energia libera. Quando però il sistema monotermino è anche a volume costante tali lavori non possono più essere compiuti ed il sistema si troverà in equilibrio termodinamico soltanto se l'energia libera assume il valore minimo possibile. Per tale ragione la funzione F è detta anche potenziale termodinamico a temperatura e volume costante. Nell'esempio riportato dimostriamo che l'energia libera diminuisce nel passaggio dello stato B allo stato C. Vogliamo cioè dimostrare che:

$$0 < -\Delta F = U_B - U_C + T_0 (S_C - S_B)$$

$$U_C - U_B < T_0 (S_C - S_B)$$

$$C_V (T_0 - T_1) < T_0 C_V \log \frac{T_0}{T_1}$$

$$\left(1 - \frac{T_1}{T_0}\right) < \log \frac{T_0}{T_1}$$

$$\left(1 - \frac{T_1}{T_0}\right) < -\log \frac{T_1}{T_0} = -\log \left(1 - \frac{T_0 - T_1}{T_0}\right)$$

$$\left(1 - \frac{T_1}{T_0}\right) < - \left[- \frac{T_0 - T_1}{T_0} - \text{termini tutti negativi} \right]$$

$$\left(1 - \frac{T_1}{T_0}\right) < 1 - \frac{T_1}{T_0} + \text{termini tutti positivi c.d.d.}$$

Nel caso invece in cui l'ambiente monotermino non è a volume costante ma a pressione costante, caso anche questo molto comune, il sistema può ancora compiere un lavoro esterno, $p_0 \Delta V$. Dovrà essere sempre, dato che l'ambiente è certamente monotermino, $\mathcal{L} \leq -\Delta F$, per cui sarà:

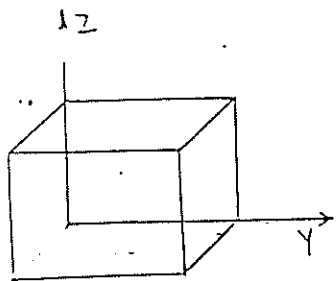
$$p_0 \Delta V \leq -\Delta F \text{ ossia } -\Delta F - p_0 \Delta V \geq 0,$$

$-\Delta(F + p_0 V) \geq 0$ il che significa che la funzione $G = F + p_0 V$ raggiunge un minimo in condizioni di equilibrio termodinamico a temperatura e pressione costante. La funzione G è detta anche funzione di Gibbs.

Da inserire a pag. 111 dopo la ventunesima riga.

ELEMENTI DI TEORIA CINETICA DEI GAS PERFETTI

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 sulle~~ ~~pareti viene interpretata~~ 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

urti con le altre molecole, ciò che non può esser vero, essa viene ad urtare la detta parete $\frac{v_x}{2x}$ 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 $F_x = 2m v_x \cdot \frac{v_x}{2x}$ cioè $F_x = m v_x^2 / x$. Se N è il numero totale delle molecole la forza complessiva, esercitata nell'unità di tempo sarà:

$$\bar{F}_x = \frac{m}{x} \sum_{i=1}^N v_{ix}^2 = \frac{m}{x} \frac{\sum_{i=1}^N v_{ix}^2}{N}$$

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 $p = \frac{F_x}{yz}$

$= \frac{m N}{V} \frac{\sum_{i=1}^N v_{ix}^2}{N}$, ove $V = x y z$ 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

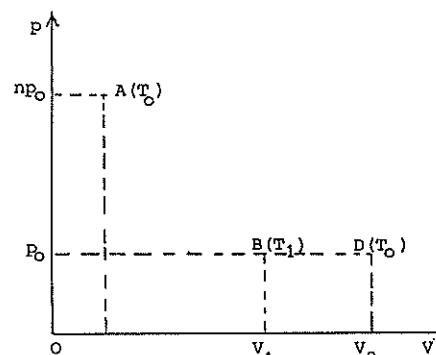
della velocità delle molecole. Lo stesso valore di p si troverebbe qualora si fossero considerate le altre pareti e pertanto:

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

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

$$\bar{v}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2)}{N} \text{ è detta velocità quadratica}$$

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



Pertanto $\Delta G = \Delta F + \mathcal{Q} = C_V(T_0 - T_1) - T_0 C_P \log \frac{T_0}{T_1} + R(T_0 - T_1)$ ossia

$$\Delta G = C_P(T_0 - T_1) + T_0 C_P \log \frac{T_0}{T_1}$$

Vogliamo dimostrare che $\Delta G < 0$ nel passaggio dallo stato B allo stato D. In altri termini $T_0 - T_1 < T_0 \log \frac{T_0}{T_1}$ ossia $(1 - \frac{T_1}{T_0}) < \log \frac{T_0}{T_1}$. Ciò è stato già dimostrato precedentemente.

L'energia libera e la funzione di Gibbs sono due casi particolari di potenziali termodinamici; ne esistono altri che vengono studiati nella branca interdisciplinare fra Chimica e Fisica detta appunto Chimica-Fisica la quale ha un'importanza enorme sia nella chimica che nella Biochimica.

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: $pV = \frac{1}{3} N \vec{E}$ 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/molegrado è detta costante di Boltzmann. Tale modello non solo tiene conto della costanza del prodotto pV a temperatura costante, ma ci dà 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 essere valido, perché nessun gas si comporta come perfetto in tali condizioni. Notiamo che abbiamo considerato le molecole pratica-

mente 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 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 $dQ = dU = \frac{1}{2} \frac{R dT}{T} = C_V dT$ abbiamo $C_V = \frac{1}{2} \frac{R}{T}$ e $C_P = \frac{1}{2} \frac{R}{T} + R = R(1 + \frac{1}{2})$ da cui risulta $\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{5}{3} + 1$ 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 $\gamma = \frac{7}{5}$ 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 essere 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