

Appunti di Fisica Classica

Capitoli 10–12: Termodinamica e Gas Perfetti

Autore: Tommaso C.

Appunti tratti dal testo di riferimento e dalle lezioni in aula

Argomenti: Temperatura · Calore · Primo Principio · Gas Perfetti · Teoria Cinetica

0 Indice

1	Temperatura e calore	1
1.1	Il principio zero della termodinamica	1
1.2	Termometri e scale termometriche	1
1.3	La scala assoluta e lo zero assoluto	2
1.4	Dilatazione termica	3
1.5	Il calore: definizione e calorimetria	3
1.5.1	Il calorimetro di Bunsen	4
1.5.2	Legge fondamentale della calorimetria	4
1.5.3	Calorimetro delle mescolanze	4
1.6	Trasmissione del calore	5
1.6.1	Conduzione	5
1.6.2	Convezione	5
1.6.3	Irraggiamento	5
1.6.4	Esercizi di riepilogo del capitolo 10	6
2	Primo principio della termodinamica	6
2.1	Sistemi termodinamici e variabili di stato	7
2.2	Equilibrio termodinamico e trasformazioni	7
2.3	Lavoro nelle trasformazioni reversibili	8
2.4	Energia interna e primo principio	9
2.5	Calori specifici e relazione di Mayer	9
2.6	Le trasformazioni notevoli di un gas perfetto	10
2.6.1	Trasformazione isocora ($V = \text{cost}$)	10
2.6.2	Trasformazione isobara ($p = \text{cost}$)	10
2.6.3	Trasformazione isoterma ($T = \text{cost}$)	10
2.6.4	Trasformazione adiabatica ($Q = 0$)	11
2.7	Trasformazioni politropiche	11
3	Gas perfetti e teoria cinetica	13
3.1	Equazione di stato dei gas perfetti	13
3.2	Energia interna dei gas perfetti: legge di Joule	13
3.3	Interpretazione cinetica della pressione e della temperatura	14
3.3.1	Pressione dalla teoria cinetica	14
3.3.2	Temperatura e velocità quadratica media	15
3.3.3	Energia interna del gas monatomico	15
3.4	Gradi di libertà e principio di equipartizione	16
3.4.1	Attivazione progressiva dei gradi di libertà	16
3.5	Distribuzione delle velocità di Maxwell	17
3.6	Secondo principio della termodinamica	18
3.7	Macchine termiche e ciclo di Carnot	19

1 Temperatura e calore

1.1 Il principio zero della termodinamica

Definizione – Equilibrio termico

Due corpi si trovano in **equilibrio termico** quando, posti a contatto per un tempo sufficientemente lungo, non si osserva alcun ulteriore scambio di energia termica tra di loro: ogni proprietà fisica sensibile allo stato termico si stabilizza su un valore costante.

Teorema – Principio zero della termodinamica

Se un corpo A è in equilibrio termico con un corpo C , e C è in equilibrio termico con un corpo B , allora A e B sono in equilibrio termico tra loro.

Nota – Perché è fondamentale

Il principio zero, pur appearing ovvio, è il fondamento logico della misura di temperatura. Senza di esso non sarebbe possibile usare un termometro C come strumento di confronto tra corpi diversi: l'eguaglianza delle indicazioni termometriche non garantirebbe l'equilibrio reciproco. È detto "zero" perché fu riconosciuto come postulato dopo la numerazione dei principi I e II.

La **temperatura** è la grandezza fisica che misura lo stato termico di un sistema in modo oggettivo. Intuitivamente corrisponde alla sensazione di caldo o freddo, ma la valutazione soggettiva è inaffidabile: lo stesso oggetto metallico sembra più freddo del legno alla stessa temperatura, perché la conduttività termica diversa influenza la sensazione cutanea.

1.2 Termometri e scale termometriche

Un **termometro** è un corpo con una *proprietà termometrica* X (volume di un liquido, resistenza elettrica, pressione di un gas a V costante, ...) che varia in modo monotono con lo stato termico. Per poterlo usare come misuratore oggettivo, si assume X funzione lineare della temperatura T :

$$X = X_0(1 + \alpha \Delta T).$$

Il problema è che coefficienti α diversi (mercurio, platino, gas...) portano a scale non coincidenti. La soluzione è affidarsi ai **termometri a gas rarefatto**: nel limite di gas ideale le indicazioni di V a P costante e di P a V costante sono tra loro perfettamente coerenti e indipendenti dalla natura del gas.

Definizione – Scala Celsius

Si scelgono come punti fissi il **punto di fusione del ghiaccio** a pressione atmosferica (0°C) e il **punto di ebollizione dell'acqua** a pressione atmosferica (100°C). L'intervallo viene diviso in 100 parti uguali. Durante i cambiamenti di stato la temperatura rimane costante, il che li rende riferimenti intrinsecamente stabili.

Nota – Punti di cambiamento di stato come riferimenti

Il ghiaccio fondente (miscela acqua–ghiaccio in equilibrio) mantiene la temperatura esattamente a 0°C fintanto che coesistono entrambe le fasi: il calore fornito o sottratto va tutto nel calore latente di fusione, non in variazione di temperatura. Analogamente per l'ebollizione a pressione fissa. I punti di ebollizione dipendono dalla pressione: in montagna l'acqua bolle prima dei 100°C ; nella pentola a pressione bolle oltre.

1.3 La scala assoluta e lo zero assoluto

Misurando il volume di un gas rarefatto a pressione costante si trova sperimentalmente:

$$V = V_0(1 + \alpha t), \quad P = P_0(1 + \alpha t),$$

dove t è la temperatura centigrada e il coefficiente α è lo stesso per tutti i gas nel limite di rarefazione:

$$\alpha = \frac{1}{273,15} ^\circ\text{C}^{-1}.$$

Estrapolando la relazione lineare, $V \rightarrow 0$ per $t = -1/\alpha = -273,15^\circ\text{C}$. Questo limite inferiore è lo **zero assoluto**.

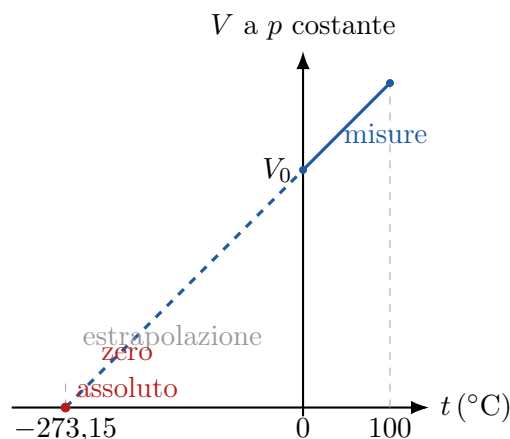


Figura 1: Per un gas rarefatto a pressione costante il volume varia linearmente con la temperatura centigrada; l'estrapolazione della retta conduce a $-273,15^\circ\text{C}$, cioè allo zero assoluto.

Definizione – Scala Kelvin (temperatura assoluta)

La scala Kelvin T è traslata rispetto alla scala Celsius di $273,15^\circ\text{C}$:

$$T = 273,15 + t$$

con T in kelvin (K). Le due leggi precedenti diventano semplicemente $V = V_0 T/T_0$ e $P = P_0 T/T_0$.

Nota – Limiti della temperatura

Lo zero assoluto ($T = 0\text{ K}$) è il limite inferiore: per il terzo principio della termodinamica è irraggiungibile. Non esiste invece un limite superiore: non c'è un tetto all'energia cinetica delle molecole (classicamente $\frac{1}{2}mv^2$, e relativisticamente $E_k = (\gamma - 1)mc^2$ diverge per $v \rightarrow c$). A temperature molto basse, i gas reali si liquefano prima di raggiungere lo zero assoluto, e le formule dei gas ideali perdono validità.

1.4 Dilatazione termica

Per completezza, si riportano le leggi di dilatazione dei solidi:

Proposizione – Dilatazione lineare e cubica dei solidi

Per un solido isotropo, con l_0 e V_0 la lunghezza e il volume alla temperatura di riferimento t_0 :

$$l = l_0[1 + \omega(t - t_0)], \quad V = V_0[1 + \omega'(t - t_0)], \quad \omega' = 3\omega.$$

ω è il *coefficiente di espansione lineare*, ω' quello cubico.

Esercizio 10.1

Un filo metallico a temperatura T_1 è teso tra due punti fissi. Viene raffreddato lentamente; a T_2 si spezza. Dato il carico di rottura σ_0 , il modulo di Young E_0 e il coefficiente di espansione lineare ω_0 , determinare T_2 .

Soluzione. Se il filo fosse libero, il raffreddamento $\Delta T = T_2 - T_1 < 0$ produrrebbe l'accorciamento $\Delta l_t = \omega_0 l \Delta T$. Essendo vincolato, si genera uno sforzo di trazione σ che allunga il filo della stessa quantità (legge di Hooke): $\Delta l_s = l \sigma / E_0$. Imponendo $\Delta l_t + \Delta l_s = 0$ e $\sigma = \sigma_0$ alla rottura:

$$\omega_0 l (T_2 - T_1) + \frac{l \sigma_0}{E_0} = 0 \quad \Rightarrow \quad T_2 = T_1 - \frac{\sigma_0}{\omega_0 E_0}.$$

1.5 Il calore: definizione e calorimetria**Definizione – Calore**

Il **calore** Q è un trasferimento di energia associato ai moti disordinati (caotici) delle molecole di un sistema. È la controparte *disordinata* del lavoro, che è invece un trasferimento di energia *ordinata* (mediante una forza macroscopica). Come il lavoro, il calore non è una proprietà che il corpo possiede, ma un processo di scambio.

Osservazione – Calore vs lavoro

L'attrito trasforma lavoro in calore: si produce aumento di temperatura senza alcun corpo sorgente più caldo. Questo confuta il vecchio modello del *fluido calorico* (il calorifico), che immaginava il calore come una sostanza conservata. Joule (1843) di-

mostrò sperimentalmente che una data quantità di lavoro meccanico produce sempre la stessa quantità di calore, stabilendo l'*equivalente meccanico della caloria*:

$$1 \text{ kcal} = 4186,8 \text{ J}.$$

Definizione – Caloria e unità di misura

La **grande caloria** (kcal) è la quantità di calore necessaria per innalzare la temperatura di 1 kg di acqua da 14,5 °C a 15,5 °C. Nel SI il calore si misura in joule (J).

1.5.1 Il calorimetro di Bunsen

Il **calorimetro di Bunsen** misura il calore sfruttando il cambiamento di stato acqua–ghiaccio a 0 °C: finché entrambe le fasi coesistono, la temperatura resta costante e il calore ceduto o assorbito è proporzionale alla massa di ghiaccio formata o disciolta. Il volume della miscela acqua–ghiaccio cambia (il ghiaccio è meno denso dell'acqua), e questo spostamento è indicato da un livello di mercurio esterno al sistema. Il mercurio serve solo da *indicatore di livello*, non da termometro diretto.

1.5.2 Legge fondamentale della calorimetria

Sperimentalmente:

Proposizione – Legge fondamentale della calorimetria

La quantità di calore Q necessaria per variare di ΔT la temperatura di una massa m di una sostanza di calore specifico c è:

$$Q = m c \Delta T.$$

La **capacità termica** $C = m c$ rappresenta il calore necessario per innalzare di 1 °C (o 1 K) l'intero corpo.

1.5.3 Calorimetro delle mescolanze

Un recipiente termicamente isolato contiene una massa m_1 di acqua a temperatura t_1 e un'equivalente in acqua del calorimetro m^* . Vi si immerge un corpo di massa m_2 , calore specifico c , temperatura t_2 . A equilibrio raggiunto (temperatura t_f):

$$c m_2 (t_2 - t_f) = (m_1 + m^*)(t_f - t_1).$$

Esercizio 10.2

In un contenitore isolato e di massa trascurabile è posto un solido di capacità termica C a temperatura T_s . Vi viene versata una massa m di acqua di calore specifico c a temperatura $T_a > T_s$. Trovare la temperatura di equilibrio.

Soluzione. In assenza di scambi con l'esterno: $Q_a + Q_s = 0$, con $Q_a = cm(T_e - T_a)$ e $Q_s = C(T_e - T_s)$. Si ottiene:

$$T_e = \frac{cmT_a + CT_s}{cm + C}.$$

1.6 Trasmissione del calore

Esistono tre meccanismi di trasmissione del calore.

1.6.1 Conduzione

Trasferimento di energia per urti molecolari successivi tra zone adiacenti, senza trasporto di materia.

Proposizione – Legge di Fourier

In regime stazionario, il flusso di calore $\dot{Q} = dQ/dt$ attraverso una sezione di area A perpendicolare al gradiente termico dT/dx è:

$$\dot{Q} = -K A \frac{dT}{dx},$$

dove K è la *conduttività termica* del materiale [$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$]. Il segno meno indica che il calore fluisce dal caldo al freddo.

1.6.2 Convezione

Trasporto di calore mediante spostamento macroscopico di materia (fluido). Avviene nei fluidi quando le differenze di temperatura creano differenze di densità: le zone calde (meno dense) salgono, quelle fredde (più dense) scendono. Esempi: pentola sul fuoco, termosifone a circolazione naturale, venti e correnti marine.

1.6.3 Irraggiamento

Trasmissione di calore mediante **onde elettromagnetiche** (radiazione termica), possibile anche nel vuoto. Qualsiasi corpo a temperatura $T > 0 \text{ K}$ emette radiazione. La distribuzione spettrale dell'intensità emessa dipende dalla temperatura.

Nota – Spettro elettromagnetico e temperatura

Le lunghezze d'onda della radiazione termica vanno da 10^{-7} a 10^{-3} m circa. A temperatura ambiente i corpi emettono prevalentemente nell'infrarosso; il Sole (approssimativamente un corpo nero a $\sim 5800 \text{ K}$) emette il picco nel visibile. La legge di Wien afferma che la lunghezza d'onda del picco è inversamente proporzionale alla temperatura assoluta: $\lambda_{\text{max}} \propto 1/T$. La natura quantistica di questi processi (emissione e assorbimento di fotoni con $E = h\nu$) non può essere spiegata con la meccanica classica: fu proprio questo problema a spingere Planck a introdurre il concetto di quanto d'azione.

1.6.4 Esercizi di riepilogo del capitolo 10

Esercizio 10.4

Un tubo cilindrico di raggio interno r_1 ed esterno r_2 , con conducibilità termica K , ha le superfici a temperature T_1 (interna) e $T_2 < T_1$ (esterna). In regime stazionario, trovare il flusso di calore per unità di lunghezza del tubo.

Soluzione. Per simmetria cilindrica, il flusso di calore attraverso una superficie coassiale di raggio r e altezza unitaria è costante (regime stazionario) e vale $\dot{Q} = \dot{q}$ (da determinare). La legge di Fourier in geometria cilindrica diventa:

$$\frac{dT}{dr} = -\frac{1}{2\pi r K} \dot{q}.$$

Integrando da r_1 a r_2 :

$$T_2 - T_1 = -\frac{\dot{q}}{2\pi K} \ln \frac{r_2}{r_1} \Rightarrow \boxed{\dot{q} = \frac{2\pi K (T_1 - T_2)}{\ln(r_2/r_1)}}.$$

Esercizio 10.6

In un recipiente cilindrico verticale, uno strato di ghiaccio di spessore iniziale $h_0 = 1$ cm galleggia su acqua a $T_{\text{acqua}} = 0^\circ\text{C}$. L'aria sovrastante è a $T_{\text{aria}} = -5^\circ\text{C}$. Trovare lo spessore del ghiaccio al tempo $t = 1000$ s. (Dati: $\rho = 917 \text{ kg m}^{-3}$, $\varphi = 80 \text{ kcal kg}^{-1} = 3,35 \times 10^5 \text{ J kg}^{-1}$, $K = 9,3 \times 10^{-2} \text{ kcal m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} = 0,389 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$.)

Soluzione. Il calore latente liberato dalla solidificazione di uno strato dh in tempo dt deve condursi attraverso lo strato di ghiaccio già formato di spessore h :

$$\rho \varphi dh = K \frac{|T_{\text{aria}}|}{h} dt \Rightarrow h dh = \frac{K |T_{\text{aria}}|}{\rho \varphi} dt.$$

Integrando da h_0 a $h(t)$:

$$\frac{h^2 - h_0^2}{2} = \frac{K |T_{\text{aria}}|}{\rho \varphi} t \Rightarrow h = \sqrt{h_0^2 + \frac{2K |T_{\text{aria}}|}{\rho \varphi} t}.$$

Numericamente ($h_0 = 0,01$ m, $t = 1000$ s):

$$\begin{aligned} h &\approx \sqrt{10^{-4} + \frac{2 \times 0,389 \times 5}{917 \times 3,35 \times 10^5} \times 10^3} \\ &\approx \sqrt{10^{-4} + 1,26 \times 10^{-5}} \\ &\approx 0,0106 \text{ m} = 1,06 \text{ cm}. \end{aligned}$$

2 Primo principio della termodinamica

2.1 Sistemi termodinamici e variabili di stato

Definizione – Sistema termodinamico

Un **sistema termodinamico** è un insieme di corpi scelto come oggetto di studio, separato idealmente dall'ambiente esterno. Esso è descritto, all'equilibrio, da un numero limitato di **variabili di stato** (o parametri termodinamici) il cui valore non dipende dalla storia del sistema ma solo dallo stato in cui si trova.

Definizione – Variabili intensive ed estensive

- **Variabili intensive:** non dipendono dall'estensione del sistema. Dividendo il sistema in due parti, il valore rimane invariato. Esempi: temperatura T , pressione p .
- **Variabili estensive:** proporzionali alla quantità di materia. Dividendo il sistema, si dividono anche esse. Esempi: volume V , numero di moli n , entropia S .

Nota – Coppie coniugate e modi di scambio energetico

Ad ogni modo di scambio di energia con l'esterno corrisponde una coppia di variabili (*intensiva, estensiva*). Per un gas:

- **Lavoro** $\leftrightarrow (p, V)$: il lavoro elementare è $\delta L = p \, dV$.
- **Calore** $\leftrightarrow (T, S)$: il calore elementare è $\delta Q = T \, dS$ (in trasformazioni reversibili).

Altri sistemi termodinamici: una sbarra in trazione ha coppie (σ, l) ; un sistema magnetico ha coppie (H, M) , dove H è il campo magnetico e M la magnetizzazione.

Definizione – Equazione di stato

Un'**equazione di stato** è una relazione funzionale tra le variabili termodinamiche del sistema all'equilibrio. Riduce il numero di variabili indipendenti: un gas con quattro variabili (p, V, T, S) e due equazioni di stato ha solo **due gradi di libertà**.

2.2 Equilibrio termodinamico e trasformazioni

Definizione – Equilibrio termodinamico

Un sistema è in **equilibrio termodinamico** quando: (1) le forze meccaniche interne sono in equilibrio; (2) non vi sono moti macroscopici; (3) la temperatura è uniforme; (4) eventuali reazioni chimiche sono complete; (5) i cambiamenti di stato sono completati.

Osservazione – Microstati e macrostati

Microscopicamente, il gas è un insieme di $\sim 10^{23}$ molecole per mole. Un *microstato* richiede posizione e velocità di ogni molecola; un *macrostato* è descritto dalle sole variabili termodinamiche. All'equilibrio, un numero enorme di microstati diversi

corrisponde allo stesso macrostato: la temperatura, legata alla velocità quadratica media, non cambia al variare delle velocità individuali. Come si vedrà, l'entropia misura il numero di microstati associati a un dato macrostato.

Definizione – Trasformazione quasi statica e reversibile

Una trasformazione è **quasi statica** se si svolge come successione di stati di equilibrio (variazioni infinitamente lente). È **reversibile** se è quasi statica e non accompagnata da processi dissipativi (attriti, gradienti finiti): può essere percorsa in entrambe le direzioni passando per gli stessi stati. Una trasformazione **ciclica** riporta il sistema allo stato iniziale.

2.3 Lavoro nelle trasformazioni reversibili

Per un gas contenuto in un cilindro con pistone di area A e pressione interna p :

$$\delta L = F \, dl = p A \, dl = p \, dV.$$

Il lavoro totale lungo una trasformazione reversibile da A a B è:

$$L_{AB} = \int_A^B p \, dV,$$

rappresentato geometricamente dall'area sottesa dalla curva nel piano di Clapeyron (p, V).

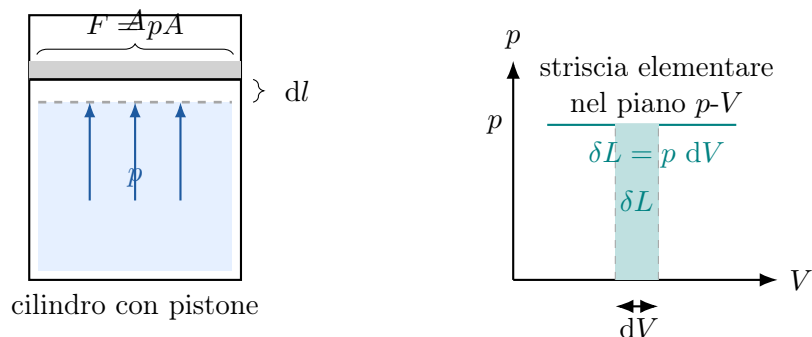


Figura 2: In una trasformazione quasi statica, lo spostamento infinitesimo del pistone produce $dV = A \, dl$ e quindi $\delta L = F \, dl = p \, dV$. Nel piano di Clapeyron lo stesso lavoro elementare appare come l'area della sottile striscia verticale.

Nota – Dipendenza dal percorso

Il lavoro non è un differenziale esatto: dipende dalla trasformazione seguita, non solo dagli stati estremi. Per una trasformazione ciclica reversibile percorsa in senso orario, il lavoro netto è positivo (e pari all'area del ciclo).

2.4 Energia interna e primo principio

Definizione – Energia interna

L'**energia interna** U è la funzione di stato la cui variazione, nel passaggio da uno stato 1 a uno stato 2, è pari all'energia scambiata con l'esterno tramite calore e lavoro:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - L.$$

U è definita a meno di una costante, dipende solo dagli stati estremi (non dalla trasformazione) ed è funzione di stato.

Teorema – Primo principio della termodinamica

Per ogni sistema termodinamico esiste una funzione di stato, l'energia interna U , tale che per ogni trasformazione (reversibile o no):

$$dU = \delta Q - \delta L.$$

Per un gas con solo scambi di pressione: $\delta L = p dV$, quindi $dU = \delta Q - p dV$.

Nota – Convenzione sui segni

Si adotta la convenzione termodinamica: $Q > 0$ se il sistema assorbe calore; $L > 0$ se il sistema compie lavoro verso l'esterno. Questa scelta è legata storicamente alle macchine termiche, che devono produrre lavoro verso l'esterno.

2.5 Calori specifici e relazione di Mayer

Dal primo principio, scegliendo T e V come variabili indipendenti:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV.$$

Definizione – Calori specifici molari

Il **calore molare a volume costante** è:

$$C_v = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V.$$

Il **calore molare a pressione costante** è:

$$C_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p.$$

Si misurano in $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$.

Teorema – Relazione di Mayer

Per un gas perfetto (U funzione solo di T , quindi $(\partial U/\partial V)_T = 0$):

$$C_p = C_v + R.$$

Dimostrazione

Per una trasformazione isobara di una mole di gas perfetto, il primo principio e la definizione di C_v danno:

$$C_v dT = C_p dT - p dV.$$

Dall'equazione di stato $pV = RT$ a p costante: $p dV = R dT$. Sostituendo e dividendo per dT :

$$C_v = C_p - R \implies C_p = C_v + R. \quad \square$$

□

Nota – Interpretazione fisica della relazione di Mayer

$C_p > C_v$ perché, a pressione costante, il pistone è libero di muoversi: parte del calore fornito va a compiere lavoro di espansione ($p dV = R dT$ per mole), non solo ad aumentare la temperatura. A volume costante invece tutto il calore va in aumento di energia interna, dunque di temperatura.

2.6 Le trasformazioni notevoli di un gas perfetto

Per un gas perfetto, U dipende solo da T e $dU = nC_v dT$. Il primo principio diventa:

$$\delta Q = nC_v dT + p dV.$$

2.6.1 Trasformazione isocora ($V = \text{cost}$)

$$L = 0, \quad Q = \Delta U = nC_v \Delta T.$$

Il calore va interamente in energia interna.

2.6.2 Trasformazione isobara ($p = \text{cost}$)

$$Q = nC_p \Delta T, \quad L = p \Delta V = nR \Delta T, \quad \Delta U = nC_v \Delta T.$$

2.6.3 Trasformazione isoterma ($T = \text{cost}$)

Per un gas perfetto $\Delta U = 0$, quindi $Q = L$. Poiché $p = nRT/V$:

$$Q = L = nRT \ln \frac{V_f}{V_i} = nRT \ln \frac{p_i}{p_f}.$$

2.6.4 Trasformazione adiabatica ($Q = 0$)

Proposizione – Leggi dell'adiabatica reversibile

Per un gas perfetto in trasformazione adiabatica reversibile vale $\delta Q = 0$, cioè $nC_v dT = -p dV$. Introducendo $\gamma = C_p/C_v > 1$ (indice adiabatico di Laplace):

$$TV^{\gamma-1} = \text{cost}, \quad pV^\gamma = \text{cost}, \quad p^{1-\gamma} T^\gamma = \text{cost}.$$

Il lavoro compiuto in una trasformazione adiabatica è pari alla diminuzione di energia interna: $L = -\Delta U = nC_v(T_1 - T_2)$.

Dimostrazione

Da $nC_v dT = -p dV$ e $p = nRT/V$:

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

Integrando: $\ln T = -(\gamma - 1) \ln V + \text{cost}$, da cui $TV^{\gamma-1} = \text{cost}$. Usando $T = pV/(nR)$ si ottiene $pV^\gamma = \text{cost}$. $\square$ $\square$

Nota – Adiabatica vs isoterma nel piano p - V

L'adiabatica è più ripida dell'isoterma che passa per lo stesso punto, perché $\gamma > 1$: comprimendo adiabaticamente un gas, la temperatura cresce e quindi la pressione sale più velocemente di quanto farebbe in un'isoterma.

2.7 Trasformazioni politropiche

Definizione – Politropica

Una **trasformazione politropica** è definita da $pV^k = \text{cost}$ con k reale. Il calore molare associato è:

$$C_k = C_v + \frac{R}{1-k}.$$

Osservazione – Quadro sinottico delle trasformazioni notevoli

Le trasformazioni notevoli sono casi particolari della politropica. La tabella riassume ΔU , Q e L per n moli di gas perfetto:

Trasf.	k	ΔU	Q	L	Vincolo
Isocora	∞	$nC_v \Delta T$	$nC_v \Delta T$	0	$V = \text{cost}$
Isobara	0	$nC_v \Delta T$	$nC_p \Delta T$	$nR \Delta T$	$p = \text{cost}$
Isoterma	1	0	$nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$	$nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$	$T = \text{cost}$
Adiabatica	γ	$-L$	0	$nC_v(T_i - T_f)$	$Q = 0$

Il calore molare associato alla politropica generica è:

$$C_k = C_v + \frac{R}{1-k}.$$

L'isoterma ha $C_k \rightarrow \infty$ (calore finito, $\Delta T = 0$); l'adiabatica ha $C_k = 0$ ($Q = 0$, ma $\Delta T \neq 0$).

Nota – Lettura dello stato dal piano di Clapeyron

Il piano p - V (o *piano di Clapeyron*) permette di visualizzare tutte le trasformazioni. Dato un punto (p_1, V_1) , la temperatura è fissata dall'equazione di stato: $T_1 = p_1 V_1 / (nR)$. Le isoterme sono rami di iperbole equilatera $pV = \text{cost}$; le adiabatice sono rami di iperbole più ripida $pV^\gamma = \text{cost}$ (con $\gamma > 1$). Un'isocora è un segmento verticale, un'isobara un segmento orizzontale. Il lavoro compiuto in una qualsiasi trasformazione è l'area sottesa dalla curva nel piano p - V ; quello di un ciclo è l'area racchiusa (positivo se percorso in senso orario).

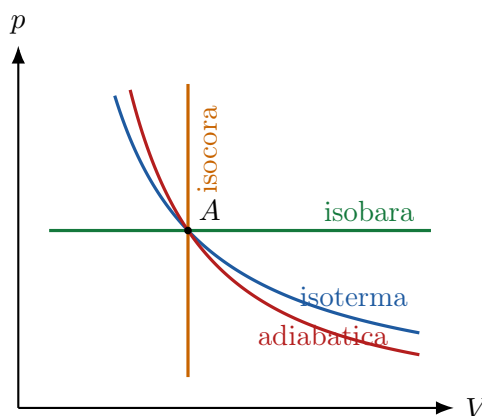


Figura 3: Nel piano di Clapeyron, passando per lo stesso stato A , un'isocora è verticale, un'isobara è orizzontale, l'isoterma soddisfa $pV = \text{cost}$, mentre l'adiabatica $pV^\gamma = \text{cost}$ risulta più ripida.

Esercizio 11.4

Un proiettile di piombo (calore specifico c_{Pb}), con velocità iniziale v_I e temperatura iniziale T_I , penetra in un sacco di sabbia e vi si ferma. Trascurando gli scambi termici con la sabbia, determinare la temperatura finale T_F del proiettile.

Soluzione. Il proiettile è il sistema. Non scambia calore con la sabbia ($Q = 0$). Il lavoro compiuto dalle forze resistenti sul proiettile è $L_{\text{su}} = \frac{1}{2}mv_I^2$ (lavoro ricevuto, positivo). Per il primo principio, con $L = -L_{\text{su}}$:

$$\Delta U = Q - L = 0 + \frac{1}{2}mv_I^2.$$

Per un solido a pressione approssimativamente costante, $\Delta U \approx c_{\text{Pb}} m (T_F - T_I)$.
Quindi:

$$T_F = T_I + \frac{v_I^2}{2 c_{\text{Pb}}}.$$

Si noti che l'intera energia cinetica si converte in energia interna (calore). Per il piombo, $c_{\text{Pb}} \approx 128 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$; un proiettile a 400 m/s si riscalderebbe di circa 625 K se tutto il calore rimanesse nel proiettile.

3 Gas perfetti e teoria cinetica

3.1 Equazione di stato dei gas perfetti

I gas reali molto rarefatti mostrano un comportamento limite comune, descritto da tre leggi sperimentali (a T , V , p costanti rispettivamente):

$$pV = \text{cost} (T), \quad \frac{V}{T} = \text{cost} (p), \quad \frac{p}{T} = \text{cost} (V).$$

Dalla legge di Avogadro (1811), volumi uguali di gas diversi alla stessa T e p contengono lo stesso numero di molecole. Si ottiene:

Proposizione – Equazione di stato dei gas perfetti

Per n moli di gas perfetto:

$$pV = nRT,$$

dove $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ è la *costante universale dei gas*. A $T_0 = 273,15 \text{ K}$ e $p_0 = 1 \text{ atm}$, una mole occupa $V_0 = 22,41 \text{ L}$.

Nota – Legge di Dalton

In una miscela di gas perfetti, la pressione totale è la somma delle *pressioni parziali*:
 $p = p_1 + p_2 + \dots$, dove $p_i = n_i RT/V$.

3.2 Energia interna dei gas perfetti: legge di Joule

Proposizione – Legge di Joule

L'energia interna di un gas perfetto dipende **solo dalla temperatura**:

$$U = U(T), \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0.$$

Nota – Espansione libera di Joule

Joule verificò sperimentalmente questa legge osservando che, nella espansione libera di un gas rarefatto ($L = 0$, $Q = 0$, quindi $\Delta U = 0$), la temperatura non varia: il sistema non scambia né lavoro né calore con l'esterno, e l'energia interna rimane costante come la temperatura. Esperimenti più precisi di Joule–Kelvin mostrarono piccole variazioni nei

gas reali, confermate nel limite di gas ideale.

Esercizio 12.3

Un recipiente rigido isolato è diviso in due compartimenti (volumi V_1, V_2) con lo stesso gas perfetto a pressioni p_1, p_2 e temperature T_1, T_2 . Aprendo il rubinetto, trovare temperatura e pressione di equilibrio.

Soluzione. $Q = L = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$. Per un gas perfetto $U = nC_vT$, quindi con $n_i = p_i V_i / (RT_i)$:

$$\begin{aligned} (n_1 + n_2)C_vT_f &= n_1C_vT_1 + n_2C_vT_2, \\ T_f &= \frac{p_1V_1 + p_2V_2}{\frac{p_1V_1}{T_1} + \frac{p_2V_2}{T_2}} \\ &= \frac{T_1T_2(p_1V_1 + p_2V_2)}{p_1V_1T_2 + p_2V_2T_1}. \end{aligned}$$

La pressione finale: $p_f = (n_1 + n_2)RT_f / (V_1 + V_2) = (p_1V_1 + p_2V_2) / (V_1 + V_2)$.

3.3 Interpretazione cinetica della pressione e della temperatura

3.3.1 Pressione dalla teoria cinetica

Il modello del gas perfetto assume: molecole puntiformi, urti elastici tra loro e con le pareti, moto casuale (nessuna direzione privilegiata). Si vuole ricavare la pressione esercitata sulle pareti.

Si considera una parete piana perpendicolare all'asse x , di area ΔS . Una molecola di massa m con velocità $v_x > 0$ (diretta verso la parete) urta elasticamente: dopo l'urto la componente v_x si inverte, quindi la variazione di quantità di moto per molecola è $\Delta p_x = 2mv_x$.

Le molecole che urtano ΔS nel tempo dt sono quelle contenute nel cilindro di base ΔS e altezza $v_x dt$. Se $n(\mathbf{v})$ è la densità numerica di molecole con velocità $\mathbf{v}$, il numero di urti è $\frac{1}{2}n(\mathbf{v})v_x \Delta S dt$ (il fattore $\frac{1}{2}$ seleziona solo quelle che si muovono verso la parete). La variazione totale di quantità di moto per unità di tempo e di area — cioè la pressione — diventa, dopo la somma su tutte le velocità e sfruttando l'isotropia:

Proposizione – Pressione cinetica

$$p = \frac{1}{3} n_{\text{vol}} m \overline{v^2} = \frac{2}{3} n_{\text{vol}} \left(\frac{1}{2} m \overline{v^2} \right),$$

dove n_{vol} è il numero di molecole per unità di volume e $\frac{1}{2}m\overline{v^2}$ è l'energia cinetica media di traslazione. Il fattore $\frac{1}{3}$ discende dall'isotropia: $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \overline{v^2}/3$.

Nota – Connessione con la densità di energia cinetica

Riscrivendo $p = \frac{2}{3}u$ dove $u = n_{\text{vol}} \cdot \frac{1}{2}m\overline{v^2}$ è la densità volumica di energia cinetica di traslazione, si vede che la pressione è proporzionale alla densità di energia cinetica. Questo

è l'analogo cinetico del principio di Pascal: la pressione è uniforme in tutto il volume del gas.

3.3.2 Temperatura e velocità quadratica media

Confrontando con l'equazione di stato $pV = Nk_B T$ (con $N = nV$ numero totale di molecole e $k_B = R/N_A$):

Proposizione – Interpretazione cinetica della temperatura

$$\frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}k_B T,$$

dove $k_B = R/N_A = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ è la **costante di Boltzmann**. La temperatura assoluta è proporzionale all'energia cinetica media di traslazione delle molecole.

La **velocità quadratica media** risulta:

$$v_{\text{qm}} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3p}{\rho}}.$$

Nota – La temperatura non è un'energia

La relazione $\frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}k_B T$ mostra che la temperatura non coincide con l'energia: ha dimensioni diverse (K, non J) e solo il prodotto $k_B T$ è un'energia. La costante di Boltzmann k_B è la “valuta di conversione” tra la scala macroscopica della temperatura e la scala microscopica delle energie molecolari. In fisica è comune esprimere energie in kelvin dividendo per k_B : per esempio, l'energia termica a temperatura ambiente ($T \approx 300 \text{ K}$) corrisponde a $k_B T \approx 25 \text{ meV} \approx 4 \times 10^{-21} \text{ J}$. Lo stesso vale al contrario: la temperatura di una stella o di una radiazione si esprime spesso in eV, ricordando che $1 \text{ eV} \approx 11600 \text{ K}$.

Nota – Ordine di grandezza

Per l'idrogeno ($M = 2 \text{ g/mol}$) a pressione atmosferica e 0°C : $v_{\text{qm}} \approx 1840 \text{ m/s}$. Molecole più pesanti hanno velocità minore: $v_{\text{qm},1}/v_{\text{qm},2} = \sqrt{M_2/M_1}$.

3.3.3 Energia interna del gas monatomico

Per una mole di gas monatomico, dove l'energia interna è solo cinetica di traslazione:

$$U = N_A \cdot \frac{1}{2}m\overline{v^2} = N_A \cdot \frac{3}{2}k_B T = \frac{3}{2}RT.$$

Proposizione – Calori specifici del gas monatomico ideale

$$C_v = \frac{3}{2}R, \quad C_p = \frac{5}{2}R, \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3} \approx 1,66.$$

3.4 Gradi di libertà e principio di equipartizione

Definizione – Grado di libertà

Un **grado di libertà** è una modalità indipendente in cui l'energia può essere immagazzinata nel sistema. Corrisponde a un termine quadratico nell'energia (energia cinetica $\frac{1}{2}mv^2$ o potenziale $\frac{1}{2}k\xi^2$).

Proposizione – Principio di equipartizione dell'energia

All'equilibrio termodinamico, l'energia media associata a ogni grado di libertà è uguale a:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{2} k_B T.$$

Nota – Gradi di libertà per molecole biatomiche

Una molecola biatomica (es. H_2 , N_2) ha:

- **3 gradi di traslazione:** energia cinetica del centro di massa nelle tre direzioni.
- **2 gradi di rotazione:** rotazioni intorno ai due assi perpendicolari all'asse molecolare. La rotazione attorno all'asse molecolare è trascurabile perché il momento d'inerzia è $\sim (10^{-15})^2 / (10^{-10})^2 = 10^{-10}$ volte più piccolo (massa concentrata nei nuclei di dimensioni 10^{-15} m, distanza 10^{-10} m).
- **2 gradi di vibrazione:** ogni modo di vibrazione ha energia cinetica $\frac{1}{2}m\dot{\xi}^2$ E energia potenziale $\frac{1}{2}k\xi^2$, per un totale di 2 gradi.

3.4.1 Attivazione progressiva dei gradi di libertà

I gradi di libertà rotazionali e vibrazionali si attivano solo quando la temperatura fornisce energia sufficiente a eccitare i livelli quantizzati (rotatori e oscillatori).

Proposizione – Calori specifici del gas biatomico in funzione di T

Per un gas biatomico, C_v aumenta a gradini all'aumentare di T :

$$C_v = \begin{cases} \frac{3}{2}R & T \lesssim 50 \text{ K} \quad (\text{solo traslazione}) \\ \frac{5}{2}R & 50 \text{ K} \lesssim T \lesssim 500 \text{ K} \quad (\text{traslazione} + \text{rotazione}) \\ \frac{7}{2}R & T \gtrsim 1000 \text{ K} \quad (\text{traslazione} + \text{rotazione} + \text{vibrazione}) \end{cases}$$

con i valori numerici approssimativi che dipendono dalla molecola. A temperatura ambiente ($T \approx 300 \text{ K}$) per N_2 e O_2 si ha $C_v = \frac{5}{2}R$ e $\gamma \approx 1,4$.

Nota – Perché i gradi di libertà si congelano

Ciascun grado di libertà rotazionale o vibrazionale ha livelli energetici quantizzati. Perché contribuisca ai calori specifici, la temperatura deve fornire energia $\sim k_B T$ sufficiente a eccitare il primo livello. Si definisce una *temperatura caratteristica* per ogni modalità: $\vartheta = \Delta E_{\text{primo livello}}/k_B$. Per $T \ll \vartheta$ il grado è *congelato*: nessuna molecola ha abbastanza energia traslazionale da cedere durante un urto per eccitarlo. Per $T \gg \vartheta$ il grado è completamente attivo e contribuisce con $\frac{1}{2}R$ per grado di libertà cinetico, oppure R per i modi vibrazionali (cinetico + potenziale).

Per l'H₂: $\vartheta_{\text{rot}} \approx 85 \text{ K}$ (già attivo a temperatura ambiente) e $\vartheta_{\text{vibr}} \approx 6000 \text{ K}$ (congelato a temperatura ambiente). Per N₂ e O₂: ϑ_{rot} è di pochi K, quindi la rotazione è già completamente attiva a temperatura ambiente, mentre la vibrazione richiede migliaia di kelvin. Questo spiega perché a 300 K l'aria si comporta come un gas biatomico con $C_v = \frac{5}{2}R$ e $\gamma = 1,4$.

La rotazione attorno all'asse molecolare non contribuisce: i nuclei, di dimensioni $\sim 10^{-15} \text{ m}$, distano $\sim 10^{-10} \text{ m}$, per cui $I_{\parallel}/I_{\perp} \sim 10^{-10}$ e la temperatura caratteristica di quella rotazione è enormemente alta, ben oltre qualsiasi condizione di laboratorio.

Esercizio 12.7

Un contenitore ermetico contiene n moli di gas biatomico (tipo N₂, a temperatura ambiente) in equilibrio a T_0 . Quanto calore deve assorbire il gas affinché la velocità quadratica media delle molecole raddoppi?

Soluzione. Dalla relazione $\frac{1}{2}m\bar{v}^2 = \frac{3}{2}k_B T$, raddoppiare $v_{\text{qm}} = \sqrt{\bar{v}^2}$ richiede quadruplicare la temperatura: $T_f = 4T_0$. Il contenitore è ermetico (volume costante), quindi $L = 0$ e $Q = \Delta U = nC_v\Delta T$. Per un gas biatomico a temperatura ambiente $C_v = \frac{5}{2}R$:

$$Q = n \cdot \frac{5}{2}R \cdot (4T_0 - T_0) = \frac{15}{2} nRT_0.$$

3.5 Distribuzione delle velocità di Maxwell

La distribuzione delle velocità molecolari a equilibrio è descritta dalla legge di Maxwell. Il numero di molecole con modulo della velocità tra v e $v + dv$ è:

Proposizione – Distribuzione di Maxwell

$$f_M(v) dv = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-mv^2/(2k_B T)} v^2 dv.$$

I valori caratteristici della distribuzione sono:

$$v^* = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad (\text{velocità più probabile}),$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = 0,921 v_{\text{qm}} \quad (\text{velocità media}).$$

Nota – Effetti della temperatura sulla distribuzione

All'aumentare di T , il picco della distribuzione si sposta verso velocità maggiori e la distribuzione si allarga. A temperatura più alta c'è una frazione maggiore di molecole con velocità molto elevata: questo spiega perché le reazioni chimiche che richiedono energia di attivazione procedono molto più rapidamente ad alta temperatura.

3.6 Secondo principio della termodinamica**Nota – Insufficienza del primo principio**

Il primo principio stabilisce la conservazione dell'energia, ma non indica la direzione naturale dei processi: non vieta, formalmente, che il calore passi spontaneamente dal freddo al caldo. Il secondo principio introduce questo vincolo direzionale.

Definizione – Enunciato di Clausius

È **impossibile** realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia il passaggio di calore da un corpo a temperatura più bassa a uno a temperatura più alta.

Definizione – Enunciato di Kelvin

È **impossibile** realizzare una trasformazione ciclica il cui unico risultato sia l'assorbimento di calore da un'unica sorgente e la sua completa conversione in lavoro (moto perpetuo di seconda specie).

Proposizione – Equivalenza degli enunciati

I due enunciati sono equivalenti: la violazione dell'uno implica la violazione dell'altro.

Dimostrazione

Clausius $\Rightarrow$ Kelvin. Supponiamo di poter violare Clausius: calore Q passa spontaneamente dalla sorgente fredda T_2 a quella calda T_1 . Si usa poi una macchina termica reversibile che assorbe $Q'_1 > Q$ da T_1 , cede $Q'_2 = Q'_1 - L$ a T_2 e produce lavoro L . Il bilancio netto: la sorgente T_1 ha ceduto $Q'_1 - Q$, la sorgente T_2 ha assorbito $Q - Q'_2$, e il lavoro prodotto è L . Scegliendo opportunamente $Q'_1 = Q$, si ottiene che da T_1 non viene estratto calore netto mentre T_2 riceve calore e viene prodotto lavoro: violazione di Kelvin.

Kelvin $\Rightarrow$ Clausius. Supponiamo di convertire completamente Q_1 in lavoro. Con tale lavoro si riscalda per attrito una sorgente a $T_2 < T_1$. Il risultato finale è il passaggio di calore da T_1 a $T_2 < T_1$ senza effetti esterni: violazione di Clausius. $\square\square$

Osservazione – Carattere statistico del secondo principio

A livello microscopico, ciò che il secondo principio dichiara impossibile è in realtà estremamente improbabile, non matematicamente impossibile. La probabilità di un trasferimento spontaneo di calore dal freddo al caldo è astronomicamente pic-

cola (dell'ordine di e^{-N} con $N \sim 10^{23}$): la improbabilità diventa effettivamente impossibilità su scale macroscopiche.

3.7 Macchine termiche e ciclo di Carnot

Definizione – Macchina termica

Una **macchina termica** è un dispositivo che opera in modo ciclico: assorbe calore $Q_1 > 0$ da una sorgente calda a T_1 , cede calore $|Q_2| > 0$ a una sorgente fredda a $T_2 < T_1$, e produce lavoro utile $L = Q_1 - |Q_2|$. Il **rendimento** è:

$$\eta = \frac{L}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} < 1.$$

Nota – Perché non basta una sorgente

Un'isoterma di gas perfetto converte tutto il calore in lavoro ($Q = L$), ma non è un ciclo: il gas si espande indefinitamente. Per tornare allo stato iniziale bisogna comprimerlo, cedendo calore a una seconda sorgente.

Definizione – Ciclo di Carnot

Il **ciclo di Carnot** è il ciclo ideale composto da quattro trasformazioni reversibili tra due sorgenti a temperature T_1 (calda) e T_2 (fredda):

1. **Espansione isoterma** a T_1 ($A \rightarrow B$): il gas assorbe $Q_1 = nRT_1 \ln(V_B/V_A)$.
2. **Espansione adiabatica** ($B \rightarrow C$): T scende da T_1 a T_2 .
3. **Compressione isoterma** a T_2 ($C \rightarrow D$): il gas cede $|Q_2| = nRT_2 \ln(V_C/V_D)$.
4. **Compressione adiabatica** ($D \rightarrow A$): T risale da T_2 a T_1 .

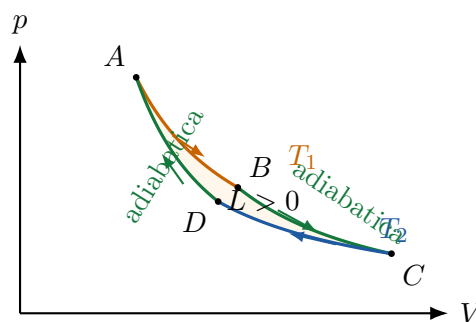


Figura 4: Ciclo di Carnot nel piano p - V : due isoterme ($T_1 > T_2$) e due adiabatiche delimitano una regione la cui area rappresenta il lavoro netto prodotto in un ciclo reversibile.

Proposizione – Rendimento di Carnot

Per il ciclo di Carnot, dalle adiabatiche si ricava $V_B/V_A = V_C/V_D$, quindi:

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{T_2 \ln(V_C/V_D)}{T_1 \ln(V_B/V_A)} = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Dimostrazione

Dalle due adiabatiche: $T_1 V_B^{\gamma-1} = T_2 V_C^{\gamma-1}$ e $T_1 V_A^{\gamma-1} = T_2 V_D^{\gamma-1}$. Dividendo: $(V_B/V_A)^{\gamma-1} = (V_C/V_D)^{\gamma-1}$, da cui $V_B/V_A = V_C/V_D$. Sostituendo nell'espressione del rendimento si annullano i logaritmi. $\square$

 $\square$ **Teorema – Teorema di Carnot**

(1) Tutte le macchine reversibili che operano tra le stesse due temperature T_1 e T_2 hanno lo stesso rendimento, uguale a quello di Carnot. (2) Il rendimento di qualsiasi macchina irreversibile è sempre inferiore: $\eta_{\text{irrev}} < \eta_{\text{Carnot}} = 1 - T_2/T_1$.

Nota – Implicazione pratica

$\eta_{\text{Carnot}} < 1$ sempre (poiché $T_2 > 0$): è impossibile convertire tutto il calore in lavoro in un ciclo. Per aumentare il rendimento si deve aumentare T_1 o diminuire T_2 . Nelle macchine reali i processi irreversibili (attriti, gradienti termici finiti) abbassano ulteriormente il rendimento.

Esercizio – Rendimento di Carnot: applicazione numerica

Una macchina di Carnot opera tra una sorgente calda a $T_1 = 800 \text{ K}$ e una sorgente fredda a $T_2 = 300 \text{ K}$. La macchina assorbe $Q_1 = 5000 \text{ J}$ per ciclo. Calcolare: (a) il rendimento; (b) il lavoro prodotto; (c) il calore ceduto alla sorgente fredda. Confrontare con una macchina reale che produce $L' = 2000 \text{ J}$ dallo stesso Q_1 .

Soluzione. (a) Rendimento di Carnot:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{300}{800} = 0,625 = 62,5\%.$$

(b) Lavoro prodotto dalla macchina ideale:

$$L = \eta Q_1 = 0,625 \times 5000 = 3125 \text{ J}.$$

(c) Calore ceduto alla sorgente fredda:

$$|Q_2| = Q_1 - L = 5000 - 3125 = 1875 \text{ J}.$$

La macchina reale ha rendimento $\eta' = L'/Q_1 = 2000/5000 = 40\% < 62,5\%$, come garantisce il teorema di Carnot.

Definizione – Entropia

L'**entropia** S è la funzione di stato definita da:

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T},$$

dove δQ_{rev} è il calore scambiato in una trasformazione reversibile. La variazione tra due stati A e B è:

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}.$$

Si misura in J K^{-1} .

Nota – Perché è una funzione di stato

Il teorema di Carnot implica che per qualsiasi ciclo reversibile $\oint (\delta Q/T)_{\text{rev}} = 0$: la quantità $\delta Q_{\text{rev}}/T$ è un differenziale esatto, cioè esiste la funzione S (a meno di una costante).

Proposizione – Disuguaglianza di Clausius

Per qualsiasi trasformazione (reversibile o irreversibile):

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0,$$

con uguaglianza se e solo se il ciclo è completamente reversibile.

Proposizione – Principio di aumento dell'entropia

Per un sistema **isolato**:

$$\Delta S \geq 0,$$

con uguaglianza solo per trasformazioni reversibili.

Dimostrazione

Per un sistema isolato $\delta Q = 0$. Considerando una trasformazione irreversibile da A a B e poi una reversibile da B ad A , dal ciclo si ha:

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} + (S_A - S_B) \leq 0 \quad \Rightarrow \quad S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{\delta Q}{T}.$$

Per un sistema isolato, l'integrale a destra è zero, quindi $\Delta S \geq 0$. $\square$ $\square$

Nota – Interpretazione probabilistica

L'entropia è legata al numero Ω di microstati compatibili con il macrostato: $S = k_B \ln \Omega$ (formula di Boltzmann, incisa sulla sua lapide). Il secondo principio afferma che i sistemi evolvono verso macrostati con più microstati (maggiore probabilità): l'entropia tende al massimo all'equilibrio. L'espansione libera di un gas aumenta Ω perché le molecole dispongono di più posizioni accessibili.

Proposizione – Variazione di entropia per un gas ideale

Dal primo principio $\delta Q_{\text{rev}} = nC_v dT + p dV$:

$$dS = nC_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}.$$

Integrando tra due stati qualsiasi:

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{T_B}{T_A} + nR \ln \frac{V_B}{V_A}.$$

Essendo S funzione di stato, questa formula vale indipendentemente dalla trasformazione (reversibile o no) che connette A a B .

Osservazione – Adiabatica reversibile: trasformazione isoentropica

Per un'adiabatica reversibile, $\delta Q = 0$ in ogni passo, quindi $dS = 0$ e $\Delta S = 0$: l'entropia rimane costante. Le adiabatiche reversibili si dicono **isoentropiche**. Questo è coerente con la formula generale: se $dS = nC_v dT/T + nR dV/V = 0$, si ottiene proprio $TV^{\gamma-1} = \text{cost.}$ Le adiabatiche nel piano p - V sono dunque curve a entropia costante.

Nota – Il frigorifero: un esempio pratico di entropia

Il frigorifero è una macchina termica che funziona al contrario: comprime un gas, lo fa cedere calore all'ambiente esterno, poi lo fa espandere nella cella frigorifera dove assorbe calore raffreddando il contenuto. Dal punto di vista dell'entropia: l'interno del frigorifero cede calore, quindi la sua entropia diminuisce. L'ambiente esterno (la stanza) riceve calore, e la sua entropia aumenta. Il motore del frigorifero è però irreversibile, perciò l'entropia della stanza aumenta di *più* di quanto diminuisca quella dell'interno: il bilancio totale $\Delta S_{\text{tot}} \geq 0$ è rispettato. Un frigorifero ideale reversibile bilancerebbe esattamente i due contributi, ma non esiste in pratica.

Esercizio 12.7 – adattato

Una mole di gas perfetto monatomico si espande liberamente da V_A a $V_B = 2V_A$ a temperatura costante T_0 (espansione libera di Joule: $Q = 0$, $L = 0$). Calcolare la variazione di entropia.

Soluzione. L'espansione è adiabatica e non compie lavoro (irreversibile), quindi $\Delta U = 0$, $\Delta T = 0$. Per calcolare ΔS si usa la formula valida per stati iniziale e finale identici, scegliendo come percorso reversibile alternativo un'isoterma reversibile:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_B}{V_A} = R \ln 2 \approx 5,76 \text{ J K}^{-1}.$$

L'entropia aumenta perché le molecole dispongono di più microstati accessibili nel volume maggiore.

Esercizio – Variazione di entropia in un'isocora reversibile

Una mole di gas biatomico ($C_v = \frac{5}{2}R$) passa reversibilmente da (T_A, V) a (T_B, V) con $T_B < T_A$ (raffreddamento isocoro). Calcolare ΔS e discutere il segno.

Soluzione. Per un'isocora ($dV = 0$) reversibile:

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{T_B}{T_A} = \frac{5}{2}R \ln \frac{T_B}{T_A}.$$

Poiché $T_B < T_A$, il logaritmo è negativo: l'entropia del gas *diminuisce*. Questo non viola il secondo principio: il gas non è un sistema isolato. Ha ceduto calore alla sorgente fredda, la cui entropia è aumentata di una quantità maggiore (se la trasformazione è reversibile, le due variazioni si cancellano esattamente; se fosse irreversibile, la somma sarebbe positiva).

Nota – Come calcolare ΔS per trasformazioni irreversibili

Poiché S è funzione di stato, ΔS dipende solo dagli stati iniziale e finale, *non* dal percorso. Per calcolare ΔS lungo una trasformazione irreversibile si procede in tre passi:

1. Si identificano gli stati iniziale A e finale B con le loro grandezze (T, V) o (T, p) .
2. Si costruisce un *percorso reversibile alternativo* tra A e B (ad esempio: isoterma + isocora, o isobara + isocora).
3. Si calcola ΔS lungo quel percorso reversibile con $dS = \delta Q_{\text{rev}}/T$.

L'integrale di Clausius $\int_A^B \delta Q/T$ lungo il percorso irreversibile effettivo è *minore* di ΔS , ma la variazione di entropia è quella calcolata con il percorso reversibile.

Esercizio 10.3

Una parete piana è formata da due strati di spessori x_1 e x_2 e conducibilità termiche K_1 e K_2 , con temperature esterne T_1 e T_2 ($T_2 < T_1$). Trovare il flusso di calore per unità di area in regime stazionario.

Soluzione. In regime stazionario il flusso $\dot{Q}/A$ è costante attraverso ogni sezione. Detto $\bar{T}$ la temperatura all'interfaccia:

$$\frac{\dot{Q}}{A} = K_1 \frac{T_1 - \bar{T}}{x_1} = K_2 \frac{\bar{T} - T_2}{x_2}.$$

Ricavando $\bar{T}$ e sostituendo:

$$\bar{T} = \frac{K_1 x_2 T_1 + K_2 x_1 T_2}{K_1 x_2 + K_2 x_1}, \quad \boxed{\frac{\dot{Q}}{A} = \frac{K_1 K_2 (T_1 - T_2)}{K_1 x_2 + K_2 x_1}}.$$

Si noti che le due strati si comportano come resistenze termiche in serie: $R_{\text{tot}} = x_1/K_1 + x_2/K_2$.

Esercizio 10.5

Due sorgenti a $T_1 = 320\text{ K}$ e $T_2 = 150\text{ K}$ sono collegate da una sbarra omogenea di lunghezza $L = 1,6\text{ m}$ composta da due tratti di uguale lunghezza ($L/2$) ma sezioni diverse $A_1 = 30\text{ cm}^2$ e $A_2 = 45\text{ cm}^2$. Trovare la temperatura T_0 al giunto tra le due sezioni e la distanza L_1 da T_1 ove la temperatura vale la media aritmetica $\bar{T} = (T_1 + T_2)/2 = 235\text{ K}$.

Soluzione. In regime stazionario il flusso di calore è lo stesso in entrambi i tratti (lo stesso $\dot{Q}$), quindi:

$$\dot{Q} = K A_1 \frac{T_1 - T_0}{L/2} = K A_2 \frac{T_0 - T_2}{L/2}.$$

Da cui $A_1(T_1 - T_0) = A_2(T_0 - T_2)$:

$$T_0 = \frac{A_1 T_1 + A_2 T_2}{A_1 + A_2} = \frac{30 \times 320 + 45 \times 150}{75} = 218\text{ K}.$$

Per trovare L_1 : il tratto in A_1 ha profilo lineare di temperatura tra $T_1 = 320\text{ K}$ e $T_0 = 218\text{ K}$ su $L/2 = 0,8\text{ m}$. Poiché $\bar{T} = 235\text{ K} > T_0$, la posizione si trova nel primo tratto:

$$L_1 = \frac{L}{2} \cdot \frac{T_1 - \bar{T}}{T_1 - T_0} = 0,8 \cdot \frac{320 - 235}{320 - 218} \approx 0,67\text{ m}.$$

Esercizio 12.4

Determinare il calore assorbito da n moli di gas perfetto che eseguono una trasformazione isobara nella quale compiono un lavoro L .

Soluzione. Per un'isobara, $Q = nC_p \Delta T$. Dal primo principio $L = n(C_p - C_v) \Delta T = nR \Delta T$, quindi $\Delta T = L/(nR)$. Sostituendo:

$$Q = nC_p \frac{L}{nR} = \frac{C_p}{R} L = \frac{\gamma}{\gamma - 1} L.$$

Esercizio 12.5 – isoterma

Determinare il calore scambiato da una mole di gas perfetto che passa dallo stato 1 (p_1, V_1, T) allo stato 2 (p_2, V_2, T) lungo un'isoterma.

Soluzione. Per il gas perfetto $\Delta U = 0$ (isoterma), quindi $Q = L$:

$$Q = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Se il gas si espande ($V_2 > V_1$), assorbe calore dalla sorgente termica e lo converte interamente in lavoro.

Esercizio 12.8

Un gas perfetto monatomico in equilibrio termico a temperatura T ha molecole di massa m . La velocità di propagazione delle onde longitudinali è $v_L = \sqrt{\gamma p/\rho}$.

Esprimere v_L in funzione di T e m .

Soluzione. Per un gas monatomico $\gamma = 5/3$. Dall'equazione di stato per una mole, $pV = RT$, e dalla teoria cinetica $pV = \frac{2}{3}N_A \cdot \frac{1}{2}mv_{\text{qm}}^2$, si ha $p/\rho = pV/M = RT/M = k_B T/m$. Quindi:

$$v_L = \sqrt{\frac{\gamma k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{5 k_B T}{3m}}.$$