

# Appunti di Termodinamica

Alessandro Fallica

28 dicembre 2011

## Indice

<b>1</b>	<b>Scale termometriche</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Teoria cinetica dei gas.</b>	<b>5</b>
2.1	Introduzione . . . . .	5
2.2	Gas perfetto. Descrizione macroscopica. . . . .	5
2.3	Gas perfetto. Descrizione microscopica. . . . .	8
2.4	Calcolo cinetico della pressione. . . . .	9
2.5	Interpretazione cinetica della temperatura. . . . .	11
2.6	Equipartizione dell'energia . . . . .	11
2.7	Libero cammino medio . . . . .	12
2.8	Distribuzione maxwelliana delle velocità molecolari . . . . .	13
<b>3</b>	<b>Primo principio della termodinamica.</b>	<b>16</b>
3.1	Equivalente meccanico del calore. . . . .	16
3.2	Primo principio della termodinamica. . . . .	17
3.3	Trasformazioni adiabatiche. . . . .	19
3.4	Trasformazioni senza lavoro esterno. . . . .	19
3.5	Calori specifici dei gas perfetti . . . . .	21
<b>4</b>	<b>Secondo principio della termodinamica.</b>	<b>22</b>
4.1	Introduzione . . . . .	22
4.2	Trasformazioni reversibili . . . . .	22
4.3	Il secondo principio della termodinamica . . . . .	22
4.4	Equivalenza tra gli enunciati di Kelvin – Planck e Clausius . . . . .	23
4.5	Il ciclo di Carnot . . . . .	24
4.6	Rendimento delle macchine termiche. . . . .	26
<b>5</b>	<b>L'entropia</b>	<b>28</b>
5.1	Ordine e disordine . . . . .	28
5.2	Entropia e disordine . . . . .	31
5.3	Entropia e probabilità . . . . .	32

## 1 Scale termometriche

Riscaldando o raffreddando un corpo, alcune delle sue proprietà fisiche cambiano. Ad esempio la maggior parte dei solidi o dei liquidi si dilatano se sono riscaldati. Anche i gas, se riscaldati, si possono dilatare, oppure se si mantiene costante il volume, la pressione cresce. Invece, un conduttore elettrico, se riscaldato, cambia la sua resistenza.

Una proprietà fisica che cambia con la temperatura, come la lunghezza di una barra metallica, il volume di un liquido, il volume o la pressione di un gas, oppure la resistenza elettrica di un conduttore, è chiamata proprietà termometrica. Ciascuna di queste proprietà si può usare per definire una scala di temperature e quindi per costruire un termometro.

Un termometro tra i più semplici è quello a mercurio, costituito da un bulbo e da un tubo, entrambi di vetro, contenenti una certa quantità di mercurio. Se poniamo il bulbo del termometro a contatto con un corpo più caldo, il mercurio si dilata più del vetro. Pertanto, la lunghezza della colonna di mercurio aumenta fino a quando non si raggiunge l'equilibrio termico (tra il termometro ed il corpo caldo). Viceversa se il termometro era inizialmente in un ambiente più caldo, ponendo il bulbo a contatto con un corpo più freddo, la lunghezza della colonna di mercurio diminuirà. Con uno strumento di questo tipo (termoscopio) si possono osservare delle variazioni di temperatura ma non è possibile eseguire delle misure quantitative di temperatura (posso, in altre parole, dire se la temperatura del corpo in questione è più alta o più bassa ad es. di quella ambientale). Allora per perfezionare questo strumento occorre costruire una scala termometrica. Ciò può essere fatto scegliendo opportunamente due fenomeni fisici che avvengono a temperatura costante. Questi due fenomeni sono:

1. La temperatura del punto fisso del ghiaccio (detto anche punto di fusione normale dell'acqua);
2. La temperatura del punto fisso del vapor acqueo (detto anche punto di ebollizione normale dell'acqua)

Si pone, allora, il bulbo del termometro a contatto di una miscela d'acqua e ghiaccio in equilibrio alla pressione di 1 atm. e, una volta raggiunto l'equilibrio termico si segna nel tubo di vetro la posizione della colonna di mercurio (primo punto fisso). In seguito, si pone il termometro in acqua che bolle alla pressione di 1 atm. La lunghezza della colonna di mercurio aumenta, fino a quando il termometro non raggiunge l'equilibrio termico con l'acqua bollente. Segniamo sul tubo di vetro l'altezza raggiunta dalla colonna di mercurio (secondo punto fisso).

Se si attribuisce al primo punto fisso il valore 0, ed al secondo punto fisso il valore 100 e si divide l'intervallo tra i due punti in 100 parti uguali si ottiene la scala termometrica Celsius (o centigrada). Se, invece, si attribuisce

al primo punto fisso il valore di 0, ed al secondo punto fisso il valore di 80 e si divide l'intervallo tra le due posizioni in 80 parti uguali si ottiene la scala termometrica Réaumur (o ottantigrada). Indicando rispettivamente con  $t_c$  e  $t_r$  le temperature misurate nella scala centigrada ed in quella Réaumur, tra le due scale esisterà la seguente relazione di proporzionalità:

$$\frac{t_c}{100} = \frac{t_r}{80}$$

ossia:

$$t_c = \frac{5}{4}t_r$$

relazione che consente di passare dalla scala Réaumur a quella centigrada, oppure

$$t_r = \frac{4}{5}t_c$$

che consente di passare dalla scala centigrada a quella Réaumur.

La scala Fahrenheit, in uso nei paesi anglosassoni, originariamente assumeva come punti fissi la temperatura di una miscela di ghiaccio e cloruro di ammonio cui era attribuito il valore 0 e la temperatura media del corpo umano al quale si attribuiva il valore 100. Essendo, in ogni modo, la determinazione di questi due punti piuttosto difficoltosa, essi vennero, in seguito, sostituiti con i punti fissi della scala Celsius con il risultato che la temperatura del ghiaccio fondente veniva a corrispondere a 32 °F mentre quella dell'acqua bollente a 212 °F (e quindi l'intervallo tra le due temperature diviso in 180 parti). Se indichiamo con  $t_c$  e  $t_f$  le temperature misurate nella scala centigrada ed in quella Fahrenheit, tra le due scale esisterà la seguente relazione:

$$\frac{t_c}{100} = \frac{t_f - 32}{180}$$

ossia:

$$t_c = \frac{5}{9}(t_f - 32)$$

che consente di passare dalla scala Fahrenheit a quella centigrada, oppure

$$t_f = \frac{9}{5}t_c + 32$$

che consente di passare dalla scala centigrada a quella Fahrenheit. Se si misura la temperatura di un corpo con due termometri che sfruttano proprietà termometriche diverse si ottengono in genere risultati differenti pur essendo entrambi i termometri tarati con gli stessi punti fissi. Si può ovviare a questo inconveniente usando come sostanza termometrica un gas in opportune condizioni (termometro a gas). L'esperienza mostra, infatti, che tutti i gas hanno il medesimo comportamento in funzione delle variazioni di temperatura purché siano sufficientemente rarefatti e lontani dalla soglia di liquefazione. Un gas in tali condizioni è detto gas perfetto. Utilizzando

un termometro a gas si può far vedere che esiste una temperatura limite al di sotto della quale non è possibile andare e, utilizzando quest'ultima come punto fisso si può costruire una scala di temperature assoluta perché indipendente dalla particolare sostanza gassosa usata. In conformità a ciò, nel 1848 Kelvin propose l'istituzione di una nuova scala di temperature dedotta usando come sostanza termometrica un gas perfetto. In questa scala, le divisioni (gradi Kelvin) corrispondono esattamente alle divisioni della scala centigrada ma lo zero (detto zero assoluto) viene posto alla temperatura alla quale si annullano la pressione ed il volume di un gas perfetto. Lo zero assoluto (cioè  $0^\circ\text{K}$ ) corrisponde a  $-273,15^\circ\text{C}$ . Se si indica con  $T$  le temperature assolute e con  $t$  le temperature centigrade tra di esse vale la relazione:

$$T = t + 273,15$$

quest'ultima relazione consente di passare dalla scala centigrada a quella Kelvin.

## 2 Teoria cinetica dei gas.

### 2.1 Introduzione

La termodinamica considera solo variabili macroscopiche, come pressione, temperatura e volume. Le sue leggi fondamentali espresse in termini di tali quantità, non dicono nulla riguardo al fatto che la materia è costituita da atomi. *La meccanica statistica* invece presuppone l'esistenza degli atomi; le leggi su cui si basa, sono le leggi della meccanica applicate ai singoli atomi costituenti il sistema. Applicare le leggi della meccanica ad ogni atomo di un gas è però un problema così complesso da non poter essere risolto. Fortunatamente, il comportamento dettagliato dei singoli atomi di un gas non ha importanza quando si deve studiare solo il comportamento macroscopico del gas stesso. In tal caso si applicano le leggi della meccanica *statisticamente*, e si vede che tutte le variabili termodinamiche si possono esprimere come medie di proprietà atomiche. Per esempio, la pressione esercitata da un gas sulle pareti di un recipiente, corrisponde alla velocità media con cui è trasferita, per unità di superficie, la quantità di moto alle pareti dagli atomi di gas che vi collidono. Il numero di atomi contenuto in un sistema macroscopico è solitamente così grande che tali medie potranno essere definite con estrema precisione. La teoria cinetica è stata sviluppata da Robert Boyle (1627-1681), Daniel Bernoulli (1700-1782), James Joule (1818-1889), A. Kronig (1822-1879), Rudolph Clausius (1822-1888), Clerk Maxwell (1831, 1879) ed altri.

### 2.2 Gas perfetto. Descrizione macroscopica.

Una massa  $nM$  di un gas sia contenuta in un recipiente di volume  $V$ , dove  $M$  è il peso molecolare (g/moli) e  $n$  il numero di moli. La densità del gas è data da  $nM/V$ . È chiaro, che la densità si può far diminuire o estraendo parte del gas dal recipiente (in altre parole riducendo il numero di moli  $n$ ), o mettendo il gas in un recipiente più grande (vale a dire aumentando il volume  $V$ ). Sperimentalmente si prova che a densità sufficientemente basse tutti i gas, indipendentemente dalla loro composizione chimica, tendono a mostrare una certa relazione semplice fra le variabili termodinamiche  $p$ ,  $V$  e  $T$ . Questo fatto suggerisce l'idea di un *gas perfetto*, come di quel gas che avrebbe lo stesso comportamento semplice in qualsiasi condizione. Data una massa  $nM$  di un gas qualsiasi in uno stato di equilibrio termico, ne possiamo misurare la pressione  $p$ , la temperatura  $T$  ed il volume  $V$ . L'esperienza mostra che, per valori sufficientemente bassi della densità e per un gas mantenuto a temperatura costante, valgono la legge di *Boyle* (equazione (1)) e la legge di *Gay-Lussac* (equazione (2)).

$$pV = \text{costante} \quad (1)$$

$$V = V_0(1 + \alpha t) \quad (2)$$

Queste due leggi possono essere conglobate nella relazione:

$$\frac{pV}{T} = \text{costante} \quad (3)$$

Per trovare quest'importante relazione, indichiamo con  $V_0$  e  $p_0$  i valori del volume e della pressione di una data massa di gas alla temperatura di  $0^\circ\text{C}$  e immaginiamo di riscaldare questa massa di gas fino alla temperatura di  $t^\circ\text{C}$  in due tempi successivi:

1. mantenendo costante la pressione al valore  $p_0$  aumentiamo la temperatura da  $0^\circ\text{C}$  a  $t^\circ\text{C}$ ;
2. mantenendo costante la temperatura a  $t^\circ\text{C}$ , aumentiamo la pressione dal valore  $p_0$  al valore  $p$ .

Vediamo come varia il volume in questi due processi successivi.

1. Nel primo processo, il volume del gas aumenta, passando dal valore  $V_0$  al valore  $V'$  che per la prima legge di Gay – Lussac sarà dato da:

$$V' = V_0(1 + \alpha t) \quad (4)$$

2. Nel secondo processo, che avviene a temperatura costante, la pressione del gas passa dal valore  $p_0$  ad un valore  $p$ , ed il volume da un valore  $V'$  ad un valore  $V$  tali che, per la legge di Boyle (eq. 2.1), si ha:

$$pV = p_0V' \quad (5)$$

Sostituendo ora nella (5)  $V'$  il valore ricavato dalla (4), si trova:

$$pV = p_0V_0(1 + \alpha t) \quad (6)$$

Nella quale  $\alpha = 1/273$ , e  $t$  è la temperatura in gradi centigradi, misurata con un termometro a gas.  $p_0$  e  $V_0$  sono rispettivamente la pressione ed il volume che la massa di gas aveva inizialmente alla temperatura di  $0^\circ\text{C}$ : essi sono costanti per la massa di gas cui ci si riferisce. L'equazione (6) pone in relazione il volume, la pressione e la temperatura (in gradi centigradi) di una data massa di gas perfetto. Vedremo ora, che *essa assume una forma più semplice, se si sceglie diversamente lo zero della scala delle temperature e se si esprime la massa del gas considerato in grammo-molecole*. Ricordiamo che lo zero della scala centigrada è la temperatura di fusione del ghiaccio, alla pressione di 1 atmosfera. Mantenendo immutato l'intervallo di un grado, si assume come zero di una nuova scala, la temperatura di  $-273^\circ\text{C}$ , allora la temperatura  $t^\circ\text{C}$  della scala centigrada corrisponde, in questa nuova scala, alla temperatura  $T$ , data da:

$$T = 273 + t \quad (7)$$

La nuova scala delle temperature che abbiamo ora introdotto<sup>1</sup>, ha, in fisica, importanza fondamentale: essa coincide con la scala assoluta delle temperature (o scala Kelvin<sup>2</sup>), *la quale è indipendente dal particolare termometro usato*. La temperatura  $T$  di questa scala si chiama **temperatura assoluta**. Si noti che le due scale, centigrada ed assoluta, sono entrambe centesimali; le rispettive unità con i due simboli  $1\text{ }^\circ\text{C}$  (*grado centigrado*) e  $1\text{ K}$  (*grado kelvin*). Il grado kelvin è l'unità di *misura della temperatura* nel Sistema Internazionale. Esprimendo la temperatura in questa scala assoluta, si ha che il binomio

$$1 + \alpha t = 1 + \frac{1}{273}t$$

che appare nell'equazione (6), diventa, tenendo conto della (7),

$$1 + \frac{1}{273}(T - 273) = 1 + \frac{T}{273} - \frac{273}{273} = \frac{T}{273}$$

quindi la (6) assume la forma:

$$pV = \frac{p_0V_0}{273}T \quad (8)$$

portando la temperatura  $T$  al primo membro si otterrà:

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0V_0}{273} \quad (9)$$

Poiché  $p_0$  e  $V_0$  sono, rispettivamente, la pressione ed il volume che la quantità di gas in studio ha alla temperatura del ghiaccio fondente, cioè  $t = 0\text{ }^\circ\text{C}$  oppure  $T = 273\text{ K}$ , la quantità  $p_0V_0/273$  è costante *per la massa di gas considerata*. Pertanto l'equazione (3) è dimostrata. Il volume occupato da un gas ad una data pressione e ad una data temperatura è proporzionale alla sua massa, perciò la costante dell'equazione (3) deve essere proporzionale anche alla massa del gas. Scriviamo dunque la costante dell'equazione (3) come  $nR$ , dove  $n$  è il numero di moli del gas, e  $R$  è una costante che deve essere determinata sperimentalmente per ogni gas. Per densità sufficientemente basse,  $R$  ha lo stesso valore per tutti i gas, vale a dire  $R = 8.314\text{ J/moleK}$ . La legge di Avogadro permette di verificare il valore di questa costante; infatti, se, in particolare, si considera una sola *grammo-molecola* del gas, cioè un numero di grammi del gas pari al suo peso molecolare, essa, per la legge di Avogadro, ha sempre, qualunque sia il gas, il volume di 22.4 litri ( $2.24 \times 10^{-2}\text{ m}^3$ ) se la pressione è di 1 atmosfera (101263 Pa) e la temperatura di  $0\text{ }^\circ\text{C}$  (273

<sup>1</sup>Cioè la scala di un termometro a gas perfetto, in cui 273 K, è la temperatura del ghiaccio fondente e 373 K è la temperatura dell'acqua bollente, alla pressione di 1 atmosfera.

<sup>2</sup>Prende il nome dal fisico inglese W. T. Kelvin (1824 – 1907), al quale si deve l'introduzione della scala assoluta o termodinamica delle temperature, che coincide con la scala data da un termometro a gas perfetto.

K). Vale a dire per 1 grammo-molecola di un qualsiasi gas, alla temperatura di 0 °C si ha (nel Sistema Internazionale):

$$p_0 = 1 \text{ atmosfera} = 101263 \text{ Pa}, \quad V_0 = 2.24 \times 10^{-2} \text{ m}^3$$

quindi:

$$\frac{p_0 V_0}{273} = \frac{101263 \cdot 2.24 \times 10^{-2}}{273} = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

La costante  $R$  è chiamata **costante dei gas perfetti**. L'equazione 2.8 si può ora scrivere nella forma

$$pV = nRT \quad (10)$$

che è l'**equazione caratteristica dei gas perfetti** riferita a  $n$  *grammo-molecole*. Il numero di moli  $n$  che figura nella (10), si calcola immediatamente se si conosce la massa  $m^*$  del gas (in grammi) ed il suo peso molecolare  $M$ , poiché si ha, per definizione di grammo-molecola

$$n = \frac{m^*}{M}$$

Oppure, si ha anche, se  $N$  è il numero totale di molecole del gas ed  $N_0$  è il numero di Avogadro:

$$n = \frac{N}{N_0}$$

In quest'ultimo caso l'equazione di stato dei gas perfetti (10) diventa:

$$pV = N \frac{R}{N_0} T \quad (11)$$

Il rapporto  $R/N_0$  è la costante  $k$  di Boltzmann e vale:

$$k = \frac{R}{N_0} = \frac{8,314}{6,022 \cdot 10^{23}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

L'equazione (11) assumerà, allora, la forma:

$$pV = NkT \quad (12)$$

### 2.3 Gas perfetto. Descrizione microscopica.

Definiamo un gas perfetto formulando le seguenti ipotesi:

1. Un gas consiste di particelle chiamate molecole. Secondo il particolare gas considerato, ciascuna molecola sarà formata da un atomo o da un gruppo di atomi.



2. Le molecole sono in movimento casuale ed obbediscono alle leggi del moto di Newton.
3. Il numero totale di molecole è grande. La direzione e la velocità del moto di una qualsiasi molecola, possono cambiare bruscamente per l'urto con le pareti del recipiente o con un'altra molecola.
4. Il volume proprio delle molecole è una piccola frazione trascurabile del volume occupato dal gas.
5. Sulle molecole non agisce nessuna forza apprezzabile tranne durante le collisioni.
6. Gli urti sono perfettamente elastici e di durata trascurabile.

## 2.4 Calcolo cinetico della pressione.

Calcoliamo ora la pressione di un gas perfetto. Consideriamo una grammo-molecola di un gas perfetto rinchiusa dentro un recipiente di forma cubica, le cui pareti sono perfettamente elastiche. Supponiamo, inoltre, che i tre assi cartesiani del sistema di riferimento siano disposti lungo i tre spigoli del recipiente cubico. Sia  $l$  la lunghezza dello spigolo di questo cubo, e siano  $A_1$  e  $A_2$  le facce normali all'asse  $x$ , ciascuna di area  $l^2$ . Consideriamo una particolare molecola avente velocità  $\vec{v}$  e massa  $m$ . Se questa particella si scontra con la faccia  $A_1$ , rimbalzerà e la componente della sua velocità lungo l'asse  $x$  cambierà di segno. Non vi sarà alcun effetto su  $v_y$  o  $v_z$ , cosicché la variazione  $\Delta q$  della quantità di moto della particella sarà:

$$\Delta q = q_f - q_i = -mv_x - (mv_x) = -2mv_x \quad (13)$$

normale ad  $A_1$ . Quindi la quantità di moto comunicata ad  $A_1$  sarà  $2mv_x$ , poiché la quantità di moto totale si conserva. Supponiamo, ora, che questa stessa particella raggiunga  $A_2$  senza urtare nessun'altra particella lungo il cammino. Il tempo richiesto per attraversare il cubo sarà  $l/v_x$ . In  $A_2$  di nuovo la sua componente di velocità lungo l'asse cambierà segno e la particella ritornerà ad  $A_1$ . Supponendo che non vi sia nessuna collisione, durante il percorso da  $A_1$  ad  $A_2$ , l'intero percorso richiederà un tempo:

$$\Delta t = \frac{2l}{v_x} \quad (14)$$

Ne segue che il numero di urti che questa molecola subisce, nell'unità di tempo, contro  $A_1$  sarà dato dall'inverso della (14) cioè da  $v_x/2l$ . La quantità di moto trasmessa ad  $A_1$  per unità di tempo sarà data da:

$$\frac{\Delta q}{\Delta t} = 2mv_x \frac{v_x}{2l} = \frac{mv_x^2}{l} \quad (15)$$

Ricordando ora il teorema dell'impulso si ottiene l'espressione della forza esercitata dalla molecola  $i$ -esima sulla faccia  $A_1$ . Per ottenere la forza totale su  $A_1$  dobbiamo sommare per tutte le particelle. Poi, per trovare la pressione  $p$ , dividiamo questa forza per l'area di  $A_1$ , cioè  $l^2$ . Se  $m$  è la massa di ciascuna molecola, si ha:

$$p = \frac{m}{l^3} \sum_{i=1}^N v_{xi}^2 \quad (16)$$

ricordando che  $l^3$  è il volume della scatola cubica che contiene il gas si ottiene:

$$pV = m \sum_{i=1}^N v_{xi}^2 \quad (17)$$

Se ripetiamo lo stesso ragionamento per le facce perpendicolari all'asse  $y$  e all'asse  $z$ , otterremo altre due espressioni analoghe alla (17)

$$pV = m \sum_{i=1}^N v_{yi}^2$$

$$pV = m \sum_{i=1}^N v_{zi}^2$$

Sommando membro a membro queste tre equazioni si ottiene:

$$3pV = m \sum_{i=1}^N v_i^2 \quad (18)$$

Ricordando, infine, la definizione di energia cinetica si ha:

$$pV = \frac{2}{3} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2$$

Poiché l'energia cinetica media  $\bar{E}_C$  delle  $N$  molecole del gas è uguale alla somma delle loro energie cinetiche divisa per  $N$ :

$$\bar{E}_C = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2}{N}$$

che introdotta nella relazione precedente, dà:

$$pV = \frac{2}{3} N \bar{E}_C \quad (19)$$

## 2.5 Interpretazione cinetica della temperatura.

Cercheremo ora di determinare *una relazione tra l'energia cinetica media delle molecole di un gas perfetto e la sua temperatura assoluta*. Per trovare questa relazione ricordiamo l'equazione di stato dei gas perfetti nella forma espressa dall'equazione (12):

$$pV = NkT$$

Nel primo membro della (19) sostituiamo  $NkT$  a  $pV$

$$NkT = \frac{2}{3}N\bar{E}_C$$

Ricavando  $\bar{E}_C$  da quest'ultima equazione si ha:

$$\bar{E}_C = \frac{3}{2}kT \quad (20)$$

Poiché l'energia cinetica media è uguale

$$\bar{E}_C = \frac{1}{2}m\bar{v}^2 = \frac{3}{2}kT$$

ricaviamo la velocità media da quest'equazione:

$$\bar{v}^2 = \frac{3kT}{m} = \frac{3RT}{N_0m}$$

$$\bar{v}_{qm} = \sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3RT}{N_0m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

## 2.6 Equipartizione dell'energia

Le molecole di un gas, se sono assimilabili a punti materiali, hanno energia cinetica puramente traslazionale. In effetti le molecole monoatomiche sono ben rappresentate da oggetti privi di dimensioni. Le molecole composte da due o più atomi hanno invece una struttura interna e perciò le loro proprietà cinematiche sono come quelle degli oggetti estesi. Oltre al moto di traslazione è necessario considerare allora anche il moto di rotazione della molecola, schematizzata come un corpo rigido. Definiamo **gradi di libertà** di una molecola il numero dei parametri indipendenti necessario per determinare la sua energia cinetica. Il moto traslazionale di una molecola monoatomica, rappresentata da un punto materiale, può essere caratterizzato mediante le tre componenti  $v_x$ ,  $v_y$ ,  $v_z$  del vettore velocità. L'energia cinetica della molecola è allora espressa dalla somma di tre quantità indipendenti:

$$\frac{1}{2}mv_x^2, \quad \frac{1}{2}mv_y^2, \quad \frac{1}{2}mv_z^2$$

La molecola possiede pertanto tre gradi di libertà. Una molecola biatomica può essere invece schematizzata come un manubrio rigido con due masse (gli atomi) fissate agli estremi. Oltre a compiere traslazioni, la molecola può ruotare intorno ai tre assi, mutuamente ortogonali,  $x$ ,  $y$  e  $z$  (fig. \*\*\*). La rotazione intorno a  $y$  può essere però ignorata, perché il momento d'inerzia relativo a questo asse è trascurabile rispetto a quelli relativi agli assi  $x$  e  $z$ . Tale rotazione dà un contributo pressoché nullo (proporzionale al momento d'inerzia) all'energia cinetica. Di conseguenza, dobbiamo assegnare alla molecola biatomica cinque gradi di libertà: tre per il moto del centro di massa, più due per la rotazione intorno a due assi ortogonali passanti per il centro di massa. Nell'equazione (20), che esprime la relazione fra l'energia cinetica media e la temperatura, il numero 3 che figura nel secondo membro corrisponde proprio al numero dei gradi di libertà che caratterizzano il moto traslatorio. Per includere il contributo del moto rotazionale, l'equazione (20) può essere generalizzata in base al seguente principio:

**Principio di equipartizione dell'energia**

*In un sistema in equilibrio termico alla temperatura assoluta  $T$ , a ogni grado di libertà del moto molecolare corrisponde un'energia cinetica media per molecola pari a  $\frac{1}{2}kT$ .*

L'energia cinetica media delle molecole di un gas biatomico sarà allora  $\frac{5}{2}kT$ ; quella delle molecole di un gas poliatomico, invece,  $3kT$  (sei gradi di libertà).

## 2.7 Libero cammino medio

Nonostante le loro alte velocità le molecole di un gas si diffondono nell'aria piuttosto lentamente. Ciò che impedisce alle molecole di un gas di procedere in linea retta sono le collisioni che si verificano fra una molecola e l'altra. Il modello cinetico ci permette di tenere conto di queste collisioni, a patto però di attribuire a ciascuna molecola un'estensione finita. Così si rappresentano le molecole come tante sferette rigide di raggio  $r$ , naturalmente piccolissimo, ma non nullo. Ogni volta che due molecole vengono a contatto, compiono un urto elastico. La distanza media che una molecola percorre, con moto rettilineo uniforme, fra due urti successivi è chiamata cammino libero medio. Per semplificare il calcolo di questo parametro cinetico, supponiamo che in un certo istante tutte le molecole siano ferme tranne una e che l'urto fra la molecola mobile e una fissa avvenga quando la distanza fra i centri delle due molecole è uguale a  $2r$ . Con questa schematizzazione possiamo anche immaginare la molecola in movimento come una sfera di raggio  $2r$ , che si sposta fra le altre molecole considerate invece come punti fissi, di dimensioni nulle (fig. \*\*\*). La sezione efficace della molecola mobile è il cerchio massimo della sfera di raggio  $2r$  che la rappresenta, la cui area è uguale a  $4\pi r^2$ . Se chiamiamo  $\bar{v}$  la velocità media della molecola mobile, nell'intervallo di tempo  $t$  essa descrive un volume cilindrico di sezione  $4\pi r^2$  e di lunghezza  $\bar{v}t$ . Indicando poi con  $n$  il numero di molecole puntiformi per unità di volume,

nel cilindro considerato sono distribuite  $4\pi r^2 n \bar{v} t$  molecole. Questo valore rappresenta anche il numero di collisioni che avvengono nell'intervallo di tempo  $t$ . Poiché il cammino libero medio, che indichiamo con  $\lambda$ , è la distanza media fra due urti successivi, esso è uguale al rapporto fra la distanza totale spazzata nel tempo  $t$  e il numero di urti che avvengono nello stesso intervallo di tempo, cioè:

$$\lambda = \frac{\bar{v} t}{4\pi r^2 n \bar{v} t} = \frac{1}{4\pi r^2 n} \quad (21)$$

Se teniamo conto del moto relativo delle molecole, la frequenza degli urti aumenta e di conseguenza il libero cammino medio diminuisce. Un calcolo più preciso porta a un valore:

$$\lambda = \frac{1}{4\sqrt{2}\pi r^2 n}$$

Possiamo calcolare anche la frequenza  $\nu$  degli urti, data dal numero di urti in un secondo. Abbiamo:

$$\nu = \frac{\bar{v}}{\lambda} = 4\sqrt{2}\pi r^2 n \bar{v}$$

In condizioni normali di temperatura e pressione, se le molecole del gas hanno raggio  $r$  dell'ordine di  $10^{-10}$  m, il loro cammino libero medio è dell'ordine di  $10^{-7}$  m, cioè parecchie centinaia di volte maggiore di  $r$  (come si vede dalla (21),  $\lambda$  dipende da  $r$ ). Il cammino libero medio raggiunge un valore di circa 100 m quando la pressione è dell'ordine di  $10^{-4}$  Pa, cioè in condizioni di vuoto facilmente raggiungibili con le pompe a diffusione. Poiché dipende dalle dimensioni delle molecole e dal numero  $n$  di particelle per unità di volume (funzione della pressione e della temperatura) il cammino libero medio è la grandezza che meglio caratterizza il grado di vuoto raggiunto da un gas.

## 2.8 Distribuzione maxwelliana delle velocità molecolari

Consideriamo un gas in equilibrio, formato da molecole indistinguibili. In ogni istante alcune molecole si muovono più lentamente e altre più rapidamente: le velocità possibili hanno moduli che vanno da zero fino a valori molto elevati. Inoltre, tutte le direzioni del moto sono ugualmente probabili. Nell'ipotesi che il sistema non interagisca con l'esterno, esso finisce con l'assumere uno stato stazionario nel quale la distribuzione delle velocità molecolari non muta nel tempo. Così, se la velocità quadratica media del gas è pari, ad esempio, a  $500$  m/s, sarà costante la frazione di molecole con velocità comprese fra  $500$  m/s e  $505$  m/s, e anche quella con velocità fra  $505$  m/s e  $510$  m/s, e così via. Naturalmente, mentre in linea di principio tutte le velocità sono possibili, non tutte sono ugualmente probabili. Spetta a Maxwell il merito di aver determinato per primo la distribuzione delle velocità molecolari di un gas in condizioni stazionarie. Ma cosa si deve intendere precisamente con il termine distribuzione? Un tipico esempio di distribuzione

riguarda la ripartizione dell'età degli abitanti di una data regione. Quando diciamo che un ragazzo ha, per esempio, 17 anni, in genere intendiamo che la sua età è compresa fra i 17 e i 18 anni, mentre nel linguaggio scientifico 17 anni indica un valore esatto dell'età, né un giorno in più, né uno in meno. Poiché non è molto significativo verificare quanti abitanti abbiano in senso esatto 17 anni, in quanto solo eccezionalmente alcune persone hanno in un certo momento proprio quell'età, in pratica si cerca di suddividere le persone per intervalli, anche piccoli, di età. Similmente, in un sistema termodinamico non ha interesse conoscere il numero di particelle la cui velocità assume esattamente un determinato valore, ma piuttosto è utile sapere quante hanno una velocità compresa in un certo intervallo di valori. Maxwell calcolò che, in un gas perfetto costituito da  $N$  molecole di massa  $m$ , in equilibrio alla temperatura  $T$ , il numero  $\Delta N$  di molecole che hanno velocità con modulo compreso fra  $v$  e  $v + \Delta v$  è dato, nel caso in cui  $\Delta v$  sia piccolo rispetto alla velocità molecolare media, dall'espressione:

$$\Delta N = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \Delta v \quad (22)$$

L'equazione (22) rappresenta la *distribuzione di Maxwell delle velocità*. In

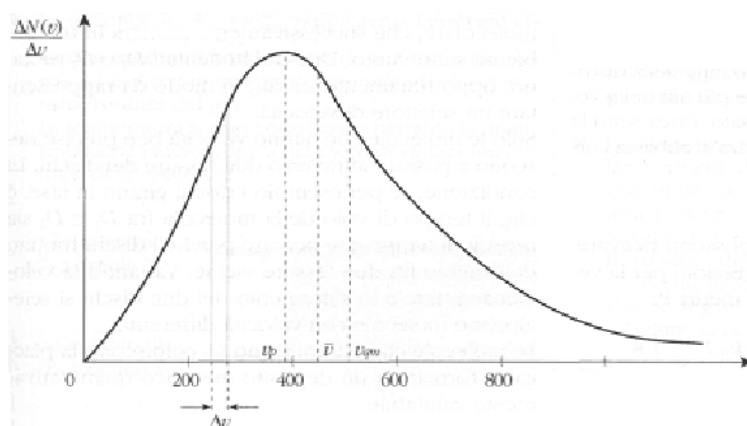


Figura 1: *Distribuzione delle velocità molecolari*

figura 1 è riportato l'andamento della distribuzione per un insieme di  $10^7$  molecole alla temperatura di 273 K. Il numero di molecole con velocità comprese fra  $v$  e  $v + \Delta v$  è uguale all'area sotto il grafico limitata dalle ordinate passanti per  $v$  e  $v + \Delta v$ . Tale numero cresce al crescere della velocità fino a un valore massimo, per poi decrescere tendendo asintoticamente a zero. L'ascissa del massimo della curva di distribuzione rappresenta la velocità più probabile  $v_p$ . Si nota che la distribuzione non è simmetrica rispetto al suo massimo; ciò deriva dal fatto che, in base alla meccanica classica, una

molecola può avere velocità nulla, mentre non esiste alcun limite superiore alle velocità raggiungibili. Proprio per questo motivo la velocità media  $\bar{v}$  è un po' più grande della velocità più probabile  $v_p$ . Per quanto riguarda la velocità quadratica media  $\bar{v}_{qm}$ , essendo uguale alla radice quadrata della somma dei quadrati delle velocità, essa risulta ancora più grande delle prime due. Poiché ogni striscia verticale comprende le molecole aventi una velocità intorno a un particolare valore di  $v$ , l'area totale sotto la curva fornisce il numero totale  $N$  di molecole. In accordo con l'interpretazione molecolare della temperatura, quando questa aumenta devono anche aumentare  $\bar{v}_{qm}$ ,  $\bar{v}$  e  $v_p$ . Di conseguenza, quando aumenta la temperatura, se il numero  $N$  di molecole è fissato, l'area compresa sotto la curva di distribuzione rimane la stessa, ma il massimo della curva si sposta verso velocità più alte (fig. \*\*\*). Dalla distribuzione di Maxwell si possono ricavare, alla temperatura  $T$ , le seguenti espressioni per la velocità più probabile  $v_p$  e la velocità media  $\bar{v}$ :

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2}{3}} \bar{v}_{qm} \quad \text{e} \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} \bar{v}_{qm}$$

dove, per mettere in relazione le due velocità con la velocità quadratica media  $\bar{v}_{qm}$ , abbiamo tenuto conto della equazione \*\*\*. Per opera di Maxwell e Boltzmann, le leggi statistiche, legate al concetto di probabilità, fanno per la prima volta il loro ingresso nella fisica. Si tratta di leggi che permettono di prevedere lo stato di un sistema e il suo evolversi nel tempo non con assoluta certezza, bensì con una certa probabilità. Oggi il calcolo delle probabilità viene sistematicamente applicato non solo nella fisica, ma anche in molti problemi riguardanti la biologia, l'astronomia, la genetica, le scienze sociali, l'economia, ecc. L'introduzione delle leggi statistiche nella fisica sollevò lunghe discussioni, fino a quando Otto Stern, nel 1926, con fasci molecolari iniettati in un recipiente a vuoto spinto (fig. \*\*\*) verificò sperimentalmente, con impressionante precisione, la distribuzione maxwelliana delle velocità molecolari. Nell'esperimento di Stern le molecole di un metallo riscaldato ad alta temperatura passano allo stato di vapore e danno luogo, dopo aver attraversato un forellino praticato in uno schermo, a un sottile fascio molecolare, che successivamente penetra in un ambiente sotto vuoto. Due dischi dentati D1 e D2 ruotano, opportunamente sfasati, in modo da rappresentare un selettore di velocità. Solo le molecole che hanno velocità ben precise riescono a passare attraverso due fessure dei dischi. La condizione, se per esempio i dischi girano in fase, è che il tempo di volo della molecola fra D1 e D2 sia proprio il tempo che occorre perché i dischi ruotino dell'angolo fra due fessure vicine. Variando la velocità angolare e lo sfasamento dei due dischi si selezionano molecole con velocità differenti. Le molecole che oltrepassano D2 colpiscono la placca P, formando un deposito metallico quantitativamente valutabile.

### 3 Primo principio della termodinamica.

#### 3.1 Equivalente meccanico del calore.

Lavoro e calore erano considerati come concetti distinti fino a quando Rumford nel 1798, suggerì che il calore avesse degli aspetti meccanici, proponendo, quindi, una correlazione tra essi. Tale correlazione fu definita a metà del XIX secolo come principio di conservazione dell'energia, il quale afferma che calore e lavoro sono entrambi forme di energia tra le quali deve esistere una relazione che si chiama equivalente meccanico del calore. Fu Joule a trovare sperimentalmente a quanti joule di lavoro equivale 1 cal di calore. Sull'acqua di massa  $m$  è eseguita una quantità di lavoro  $L$  da pesi che, cadendo, mettono in rotazione un insieme di pale. Si osserva un aumento di temperatura  $\Delta T$ . Lo stesso aumento di temperatura  $\Delta T$  si sarebbe potuto produrre trasferendo al sistema una quantità di calore  $Q$  data da:

$$Q = mc\Delta T$$

Così, determinando  $L$  e misurando  $\Delta T$ , possiamo calcolare  $Q$ .

I risultati sono:

$$1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$$

In altre parole 4,18 J di energia meccanica, quando sono convertiti in calore, aumentano la temperatura di 1 g di acqua da 14,5 a 15,5 °C.

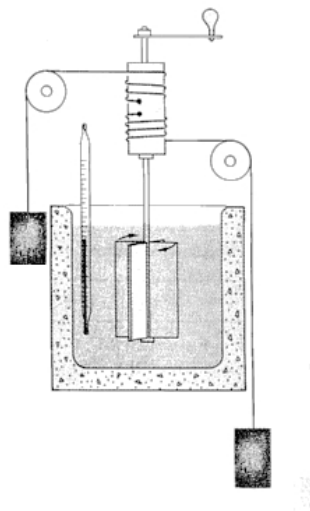


Figura 2: *Dispositivo per la determinazione dell'equivalente meccanico del calore.*

Ci sono altri modi di compiere lavoro su di un sistema. Per esempio potremmo far cadere un contenitore d'acqua con le pareti isolate da un'altezza



$h$  lasciando che il sistema urti anelasticamente contro il suolo e misurarne, poi, l'aumento di temperatura. Oppure potremmo compiere lavoro meccanico per generare elettricità e usare poi quest'ultima per riscaldare l'acqua. In tutti questi esperimenti si richiede la stessa quantità di lavoro per produrre una data variazione di temperatura del sistema. Per il principio di conservazione dell'energia, il lavoro compiuto deve andare ad accrescere l'energia interna del sistema. Per energia interna  $U$  s'intende l'energia totale di tutte le sue molecole.

La variazione dell'energia interna del sistema è misurata dalla sua variazione di temperatura. Tutte le volte che un sistema termodinamico torna a trovarsi nello stesso stato, l'energia interna assume sempre il medesimo valore. Una qualsiasi grandezza che gode di questa proprietà si chiama *funzione di stato*. Pertanto l'energia interna  $U$  di un sistema termodinamico è una funzione di stato.

Il fatto che l'energia interna sia una funzione di stato ha un'importante conseguenza. Supponiamo che un sistema qualsiasi sia inizialmente in uno stato A a cui corrisponde l'energia interna  $U_A$ , e che subisca una trasformazione che la fa passare in uno stato finale B cui corrisponde l'energia interna  $U_B$ . Allora la variazione dell'energia interna

$$\Delta U = U_B - U_A$$

dipenderà solo dallo stato iniziale e finale ma non dalla particolare trasformazione scelta per andare da A a B.

### 3.2 Primo principio della termodinamica.

Immaginiamo, ora, di eseguire l'esperimento di joule, ma sostituiamo le pareti isolanti del sistema contenente acqua con pareti conduttrici. Si avrà che il lavoro, necessario per produrre una data variazione di temperatura del sistema, dipende dalla quantità di calore fornita al sistema o sottratta ad esso per conduzione attraverso le pareti. Però, se misuriamo il calore fornito o sottratto al sistema ed il lavoro compiuto sul sistema, ci accorgeremo che la somma del lavoro compiuto sul sistema e del calore fornito al sistema è sempre lo stesso per una data variazione di temperatura.

*“La somma del calore fornito ad un sistema e del lavoro compiuto su di esso, è uguale alla variazione dell'energia interna del sistema”.*

Se indichiamo con  $W$  il lavoro compiuto dal sistema sull'ambiente circostante ;  $-W$  sarà, allora, il lavoro compiuto sul sistema. Il calore  $Q$  è considerato positivo se è fornito al sistema e negativo se è estratto dal sistema. Con queste convenzioni e denotando con  $U$  l'energia interna del sistema, il primo principio della termodinamica si esprime:

$$Q + (-W) = \Delta U$$

oppure:

$$Q = \Delta U + W$$

*“Il calore fornito ad un sistema è uguale alla somma della variazione di energia interna del sistema e del lavoro compiuto dal sistema”.*

---

Esempio:

Un sistema è costituito da 1,5 kg di acqua a 75 °C. Se sul sistema sono eseguiti 37 kJ di lavoro, mentre gli si sottraggono 13 kcal di calore, determinare qual è la variazione dell'energia interna del sistema. Quale sarà la temperatura finale del sistema?

La variazione dell'energia interna del sistema si calcola con il primo principio della termodinamica, tramite la legge:

$$Q = \Delta U + W$$

Trasformiamo, per prima, le unità di misura del calore sottratto da calorie a joule, in modo che sia il lavoro che il calore siano espressi nelle medesime unità.

$$1 \text{ kcal} = 4,18 \text{ kJ} \rightarrow 13 \text{ kcal} = 13 \times 4,18 \text{ kJ} = 54,34 \text{ kJ}$$

Abbiamo, allora, 37 kJ di lavoro compiuto sul sistema e 54,34 kJ di calore sottratto, che per le convenzioni adottate diventeranno: il calore  $Q$  sottratto al sistema sarà  $-54,34 \text{ kJ}$ , mentre il lavoro  $W$  compiuto sul sistema sarà  $-37 \text{ kJ}$ . Pertanto:  $Q = \Delta U + W$  da cui segue  $\Delta U = Q - W$  sostituendo:  $\Delta U = -54,34 \text{ kJ} - (-37 \text{ kJ}) = 17,34 \text{ kJ}$

La variazione dell'energia interna è negativa, poiché la quantità d'energia che si sottrae al sistema sotto forma di calore, è maggiore della quantità d'energia che si fornisce al sistema compiendo lavoro su di esso. Poiché 4,18 kJ fanno variare di 1 °C la temperatura di 1 kg d'acqua, la variazione di temperatura sarà:

$$\Delta T = \frac{-17,34 \text{ kJ}}{[4,18 \text{ kJ}/(\text{kg}^\circ\text{C})](1,5 \text{ kg})} = -2,76 \text{ }^\circ\text{C}$$

La temperatura finale sarà, quindi, 72,23 °C.

---

Nell'esempio sopra, non è corretto affermare che il sistema contiene 54,34 kJ di calore in meno perché abbiamo sottratto questo calore dal sistema; né possiamo dire che il sistema contiene 37 kJ in più di lavoro, perché abbiamo compiuto questo lavoro sul sistema. Ciò che possiamo dire è che, dopo avere compiuto quel lavoro sul sistema e dopo avere sottratto quel calore al sistema, la sua energia interna è diminuita di 17,34 kJ. Per aumentare di 2 J l'energia interna di un sistema possiamo fornire 2 J di calore. Oppure senza fornire calore, possiamo compiere 2 J di lavoro su di esso. Oppure possiamo compiere 3 J di lavoro sul sistema e sottrargli 1 J di calore. Il calore, quindi, non è qualcosa contenuto nel sistema; esso è, invece, energia che si trasmette da un sistema ad un altro per effetto della differenza di temperatura.

### 3.3 Trasformazioni adiabatiche.

Si dicono trasformazioni adiabatiche, quelle trasformazioni che avvengono senza scambio di calore con l'esterno. Una trasformazione adiabatica è caratterizzata dalla legge:

$$PV^\gamma = \text{cost}$$

dove

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

è il rapporto tra calore specifico a pressione costante e calore specifico a volume costante. Le adiabatiche sono, quindi, in un diagramma P-V, curve a maggior pendenza rispetto alle isoterme.

Consideriamo ora un gas che compie un'espansione adiabatica. Durante la trasformazione, il sistema è isolato dall'ambiente esterno, quindi l'energia per compiere il lavoro di espansione è presa dall'energia interna del gas stesso il quale si raffredda. Per cui se un gas si espande adiabaticamente si raffredda, mentre se è compresso adiabaticamente si riscalda (Esempio tipico quello della pompa da bicicletta). Consideriamo ora la legge:

$$Q = \Delta U + W \tag{3.1}$$

che esprime il primo principio; se la trasformazione è adiabatica si avrà  $Q = 0$ . Il primo principio diventa:

$$\Delta U + W = 0 \text{ cioè } W = -\Delta U = -(U_2 - U_1)$$

Il cui significato è il seguente: se  $W$  è positivo, ossia se il sistema si espande facendo così un lavoro esterno, l'energia interna diminuisce vale a dire:  $U_2 < U_1$ .

### 3.4 Trasformazioni senza lavoro esterno.

Sono quelle trasformazioni per le quali  $W = 0$ . Pertanto la 3.1 diventa:

$$Q = \Delta U$$

La quale esprime che, se il lavoro esterno è nullo, tutto il calore assorbito dal sistema è speso per far variare la sua energia interna: se  $Q$  è positivo l'energia interna aumenta; se  $Q$  è negativo l'energia interna diminuisce.

La categoria delle trasformazioni senza lavoro esterno è molto vasta. Essa comprende le trasformazioni isocore per le quali il lavoro esterno è nullo, ed anche tutte le espansioni libere, nelle quali il fluido non incontra alcuna forza esterna che si oppone ad esse. Un esempio tipico si ha nel caso di una nube di gas che si espande nello spazio interstellare. A questa categoria

appartengono le trasformazioni adiabatiche senza lavoro esterno (o libere) caratterizzate dalle condizioni:

$$Q = 0, W = 0$$

Per cui la 3.1 diventa:

$$\Delta U = 0, \text{ cioè } U_2 = U_1$$

$$U_2 = U_1$$

in altre parole l'energia interna del sistema rimane costante.

### 3.5 Calori specifici dei gas perfetti

Il calore specifico di un corpo è definito come quella quantità di calore necessaria per innalzare di un grado centigrado 1 kg di quella sostanza. Se questa definizione è valida per i solidi e per i liquidi, risulta incompleta per i gas dal momento che questi possono assorbire calore in due diverse condizioni: a volume costante o a pressione costante.

Calcoliamo, allora, il calore specifico a volume costante  $c_v$  di un gas perfetto usando il primo principio della termodinamica. Per una trasformazione isocora cioè a volume costante il lavoro è dato da:

$$W = p\Delta V = 0$$

per cui il primo principio (eq. \*\*) diventa:

$$Q = \Delta U$$

Poichè, per definizione, il calore specifico è  $c = Q/(m\Delta t)$  segue che:

$$c_v = \frac{\Delta U}{m\Delta t}$$

Se, invece, la trasformazione subita dal gas è isobara allora:

$$Q = W + \Delta U$$

e il calore specifico a pressione costante  $c_p$  sarà:

$$c_p = \frac{W + \Delta U}{m\Delta t}$$

Si noti che, per una data massa ed una determinata variazione di temperatura, è in ogni caso  $c_p > c_v$ . Questo fatto è facilmente intuibile se si pensa che, nel caso di una trasformazione isocora, fornendo una quantità di calore  $Q$  solo una parte di questo calore va a ad aumentare la temperatura del gas, mentre la restante frazione si trasforma in lavoro meccanico. Consideriamo, ora, una mole di gas, la cui massa indichiamo con  $M$ , mentre subisce una trasformazione che lo fa passare da uno stato  $A$  di coordinate termodinamiche  $p_A, V_A, T_A$  ad uno stato  $B$  di coordinate  $p_A, V_B, T_B$  lungo l'isobara  $A \rightarrow B$ . Il lavoro fatto sarà  $W = p_A(V_B - V_A)$ . La quantità di calore che il sistema riceve, considerato che il passaggio avviene a pressione costante, si può scrivere:

$$Q = c_p M (T_B - T_A)$$

## 4 Secondo principio della termodinamica.

### 4.1 Introduzione

Il primo principio della termodinamica afferma che l'energia si conserva, tuttavia è possibile immaginare un gran numero di processi termodinamici che, pur rispettando il primo principio, nella realtà non possono mai avvenire. Per esempio, se un corpo freddo ed uno caldo sono messi a contatto, non accade mai che il corpo caldo diventi più caldo ed il corpo freddo diventi più freddo; oppure non succede mai che uno stagno in un giorno d'estate si raffreddi improvvisamente cedendo calore a ciò che lo circonda. Eppure nessuno di questi processi viola il primo principio della termodinamica. Analogamente il primo principio non pone alcuna restrizione alla possibilità di convertire lavoro in calore o calore il lavoro; impone solamente che l'energia sia conservata nel processo. Tuttavia in pratica, sebbene sia possibile convertire completamente una data quantità di lavoro in calore, non è mai possibile trovare un metodo per convertire completamente un dato ammontare di calore in lavoro. Il secondo principio della termodinamica specifica quali processi, tra quelli che non violano il primo principio, avvengono o no in natura.

### 4.2 Trasformazioni reversibili

Si ricorda che una trasformazione termodinamica da uno stato iniziale A ad uno finale B è reversibile, se è possibile invertirla riportando il sistema dallo stato B allo stato A in modo tale che, alla fine, non solo il sistema ma anche l'universo sono tornati allo stato iniziale. La parola *universo* non è intesa in senso cosmologico bensì assume il significato di: il sistema termodinamico considerato + il suo ambiente immediato ossia l'insieme dei corpi (sorgenti di calore, molle che possono essere compresse, pesi che possono essere sollevati ecc.), con i quali il sistema scambia energia meccanica e termica durante la trasformazione + quella parte dell'ambiente che, pur non avendo una relazione diretta con il sistema, ha qualche connessione con il suo ambiente immediato. Se, per esempio, le sorgenti di calore sono fornelli a gas, nell'universo prima definito vanno inclusi anche gli impianti dove è prodotto il gas e tutto l'insieme dei dispositivi che servono ad alimentarli. Una macchina termica che funziona in modo reversibile si dirà macchina reversibile.

### 4.3 Il secondo principio della termodinamica

Il secondo principio della termodinamica esprime, in modo quantitativo, il fatto che un processo ed il processo inverso sono soggetti a limitazioni diverse. Per esempio è sempre possibile trasformare integralmente una certa energia meccanica  $W$  in energia termica  $Q$ : quando si arresta un'autovettura, la sua energia meccanica si trasforma integralmente in calore per attrito

nei freni e fra i copertoni la superficie della strada. Non è invece possibile assorbire una quantità di calore  $Q$  fornita da una sola sorgente e trasformarla integralmente in lavoro. Un altro esempio delle diversità fra un processo ed il processo inverso, si ha quando due corpi A e B, a temperature diverse, sono messi a contatto. Il secondo principio è formulato in modi molto diversi, ciascuno dei quali evidenzia un particolare aspetto, ma tutti sono logicamente equivalenti. Clausius lo formulò nel seguente modo: “*È impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia quello di far passare calore da un corpo più freddo ad uno più caldo*”. Quest’affermazione implica che, per trasferire continuamente calore da un corpo freddo ad uno più caldo, è necessario fornire lavoro da parte di un agente esterno. Il secondo principio della termodinamica nega la possibilità che l’energia termica fluisca da un corpo freddo ad uno caldo e così determina la direzione del trasferimento di calore. Tale direzione è invertibile solo a spese del lavoro esterno. Un’altra formulazione del secondo principio è l’enunciato di Kelvin – Planck: “*È impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia quello di assorbire una quantità di calore  $Q$  da un’unica sorgente e trasformarla completamente in lavoro*”. Quest’affermazione implica che non si può produrre lavoro meccanico estraendo calore da un’unica sorgente, senza restituirne una certa quantità ad un’altra sorgente a temperatura più bassa. Per mostrare l’equivalenza tra le due formulazioni del secondo principio della termodinamica basta far vedere che, se una delle sue formulazioni è falsa, anche l’altra è errata e viceversa.

#### 4.4 Equivalenza tra gli enunciati di Kelvin – Planck e Clausius

Le due formulazioni date del secondo principio della termodinamica sembrano, a prima vista, molto diverse tra loro se non addirittura inconciliabili. Ora al contrario vogliamo stabilire l’assoluta equivalenza tra le due formulazioni. Per fare questo dovremmo dimostrare che l’enunciato del secondo principio nella formulazione di Kelvin–Planck implica l’enunciato di Clausius e viceversa. Non seguiremo questa strada, ma stabiliremo l’equivalenza tra i due enunciati mostrando che se uno dei due è falso allora risulta falso anche l’altro e viceversa (la correttezza di questo modo di procedere è garantito dai principi della logica).

1. Cominciamo col supporre falso l’enunciato di Kelvin–Planck. In questa ipotesi è possibile allora trasformare integralmente in lavoro il calore estratto da un’unica sorgente per esempio a temperatura  $T_1$ . Il lavoro così ottenuto potrebbe a questo punto essere nuovamente trasformato in calore (ad esempio per attrito) e poi ceduto ad una sorgente a temperatura  $T_2 > T_1$ . L’effetto complessivo sarebbe dunque quello di trasferire calore dalla sorgente a temperatura  $T_1$ , alla sorgente a temperatura  $T_2 > T_1$ . Questo contraddice l’enunciato di Clausius.

2. Supponiamo ora che sia falso l'enunciato di Clausius. In tale ipotesi è allora possibile trasferire una quantità di calore  $Q_1$ , da una sorgente alla temperatura  $T_1$ , ad un'altra alla temperatura  $T_2 > T_1$ . Dalla sorgente a temperatura  $T_2$  è ora possibile prelevare, mediante una macchina termica (ideale) una quantità di calore  $Q_2 > Q_1$  in modo da poter restituire la quantità di calore  $Q_1$ , alla sorgente fredda e compiere un lavoro meccanico

$$L = Q_2 - Q_1$$

verso l'esterno.

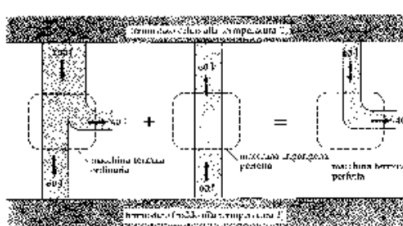


Figura 3: Esempio di due macchine termiche che lavorando insieme realizzano una macchina termica perfetta che viola l'enunciato di Kelvin-Planck.

L'effetto complessivo è in questo caso quello di aver trasformato integralmente in lavoro la quantità di calore  $Q_2 - Q_1$  sottratto alla sorgente a più alta temperatura. Questo contraddice l'enunciato di Kelvin - Planck. È così dimostrata la perfetta equivalenza dei due enunciati.

#### 4.5 Il ciclo di Carnot

Consideriamo un sistema (per esempio un gas reale) in uno stato di equilibrio, contenuto in un cilindro chiuso da un pistone. Poiché siamo in grado di variare le condizioni ambientali del sistema, possiamo provocare, a nostro piacere, una gran varietà di trasformazioni. Possiamo lasciar espandere il gas o comprimerlo; possiamo immettere o sottrarre energia sotto forma di calore. Tutte queste trasformazioni possono essere eseguite sia reversibilmente sia irreversibilmente. Possiamo anche far avvenire una serie di trasformazioni tali che il sistema ritorni al suo stato originario di equilibrio; ciò si chiama ciclo. Se le trasformazioni che costituiscono un ciclo sono tutte reversibili, esso si chiama ciclo reversibile.

È composto di quattro trasformazioni reversibili: due isoterme e due adiabatiche. Il gas perfetto che compie la trasformazione è contenuto in un cilindro con una base conduttrice di calore e le pareti isolanti. Il ciclo avviene in quattro stadi:



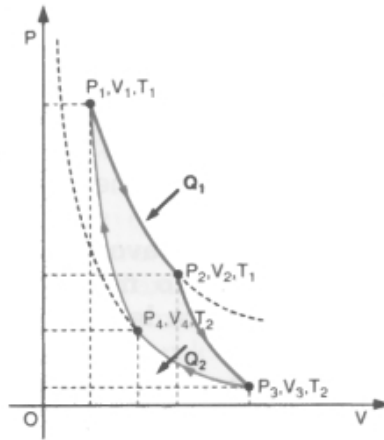


Figura 4: *Ciclo di Carnot.*

1. Il gas è in uno stato iniziale d'equilibrio descritto dalle coordinate termodinamiche  $P_1, V_1, T_1$ . Il cilindro è posto sul termostato a temperatura  $T_1$  ed il gas può espandersi isotericamente sino a  $P_2, V_2, T_1$ . Durante tale processo, è stata assorbita una quantità di calore  $Q_1$  ed il gas compie lavoro nell'innalzare il pistone ed il suo carico.
2. Il cilindro è posto su un sostegno isolante e si continua l'espansione del gas fino a  $P_3, V_3, T_2$  (con  $T_2 < T_1$ ) l'espansione è adiabatica perché non può entrare ed uscire calore dal sistema. Il gas compie lavoro e la sua temperatura si abbassa a  $T_2$ .
3. Il cilindro è posto su un termostato (più freddo) alla temperatura  $T_2$  ed il gas viene compresso molto lentamente sino a  $P_4, V_4, T_2$ . La compressione è isoterma alla temperatura  $T_2$ , mentre il lavoro è fatto sul gas.
4. Il cilindro viene posto su un sostegno isolante ed il gas viene compresso molto lentamente sino a raggiungere le condizioni iniziali  $P_1, V_1, T_1$ . La compressione è adiabatica poiché il calore non può entrare né uscire dal sistema. Il lavoro è fatto sul gas e la temperatura sale sino al valore  $T_1$ .

La quantità totale di energia termica ricevuta dal sistema nel ciclo è  $Q_1 - Q_2$ , dove  $Q_1$  è il calore assorbito durante lo stadio I e  $Q_2$  è il calore ceduto nella fase III. Gli stati iniziale e finale coincidono pertanto non vi è nessuna variazione dell'energia interna  $U$  del sistema. Quindi per il primo principio della termodinamica:

$$W = Q_1 - Q_2 \quad (4.1)$$



Figura 5: *N. L. Sadi Carnot (1796–1832)*.

Risultato del ciclo e che del calore è stato convertito in lavoro. Si può ottenere una qualunque quantità di lavoro ripetendo il ciclo più volte. Sebbene i motori termici reali non operino con cicli reversibili, tuttavia il ciclo di Carnot, sebbene sia reversibile, ci dà utili informazioni sul comportamento di un qualunque motore termico.

#### 4.6 Rendimento delle macchine termiche.

Il rendimento  $\eta$  di una qualunque macchina termica è definito come il rapporto tra il lavoro fatto dalla macchina durante un ciclo ed il calore assorbito dal termostato a temperatura maggiore:

$$\eta = \frac{W}{Q_1}$$

che per la 4.1 diventa:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad (5.1)$$

La legge 5.1 mostra che il rendimento di una macchina termica è minore di 1 fino a quando il calore  $Q_2$ , ceduto al termostato a temperatura più bassa non è zero. L'esperienza mostra che ogni macchina termica restituisce una certa quantità di calore durante il processo. Questo rappresenta il calore assorbito dalla macchina che non è convertito in lavoro durante il processo.

*Teorema di Carnot* “*Il rendimento di una macchina termica reversibile non è mai inferiore a quello di qualunque altra macchina funzionante fra le stesse temperature*”. Ossia:

$$\eta_R \geq \eta_S$$

dove il segno di uguale vale quando e solo quando anche la macchina  $S$  è reversibile. Questo teorema è importante, perché stabilisce che tutte le macchine termiche reversibili, che funzionano tra le stesse temperature  $T_2$  e  $T_1$ , hanno il medesimo rendimento. Questo comporta che anche il rapporto  $Q_1/Q_2$ , il cui inverso compare nella 5.1, dipenda solo dalle temperature  $T_1$  e  $T_2$ ; esso non può dipendere da nessun'altra grandezza né dalle caratteristiche costruttive o funzionali della macchina reversibile prescelta. Pertanto:

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

Allora si avrà:

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

## 5 L'entropia

### 5.1 Ordine e disordine

In questo paragrafo cercheremo di capire qual è il significato del secondo principio della termodinamica dal punto di vista molecolare. Per quale ragione è possibile convertire integralmente energia meccanica in calore mentre, la conversione di energia termica in lavoro meccanico è sempre parziale? La probabilità che un certo evento si verifichi aumenta se l'evento può avvenire in più modi diversi. Per esempio se cinque monete identiche vengono lanciate su un tavolo dopo essere state opportunamente mescolate possono verificarsi soltanto sei eventi (tabella 1).

**Tabella 1.**

<b>Evento</b>	<b>Testa</b>	<b>Croce</b>
1	0	5
2	1	4
3	2	3
4	3	2
5	4	1
6	5	0

In un primo momento si potrebbe pensare che ogni evento elencato nella tabella 1 abbia la stessa probabilità di accadere. Invece ciò non è vero. Esiste, infatti, un'unica modalità secondo la quale può avvenire l'evento 1 o l'evento 6. L'evento 2, invece, può verificarsi in cinque modi diversi: se chiamiamo le monetine A, B, C, D, E, i modi possibili sono quelli elencati nella tabella 2. Dal momento che l'evento 2 può avvenire in cinque modalità diverse, tale evento è 5 volte più probabile degli eventi 1 e 6. Anche l'evento 5 può avvenire in cinque modi diversi; di conseguenza gli eventi 2 e 5 hanno la medesima probabilità di accadere e ambedue gli eventi sono cinque volte più probabili degli eventi 1 e 6.

Quando definiamo ogni evento elencato nella tabella 1 consideriamo le singole monetine equivalenti, nel senso che non è importante *quale tra esse* mostri la testa e quale la croce. Definiamo ogni evento un **macrostato** delle possibili disposizioni delle monetine. Nella tabella 2, invece, definiamo le varie modalità secondo le quali le singole monetine possono formare un certo macrostato, come quello relativo all'evento 2 della tabella 1. Definiamo un **microstato** ogni singolo modo in cui può verificarsi un certo evento.

**Tabella 2.** *Diverse modalità secondo cui può verificarsi l'evento 2*

<b>Modo</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>
1	T	C	C	C	C
1	C	T	C	C	C
1	C	C	T	C	C
1	C	C	C	T	C
1	C	C	C	C	T

La probabilità che un certo macrostato possa esistere si basa sull'assunzione che:

**ogni microstato ha la medesima probabilità di verificarsi.**

Quindi, la probabilità che un certo macrostato (evento) si verifichi è data dal rapporto tra il numero di microstati che compongono tale evento e il numero totale di microstati possibili. Per esempio, il numero totale di microstati disponibili per cinque monetine è  $2^5 = 32$ , essendo due i casi possibili per ognuna di esse. Di conseguenza la probabilità che si verifichi l'evento 2 è pari a  $5/32 = 15,6\%$ . Nella tabella 3 è riportata la probabilità relativa ad ognuna dei sei eventi citati nella tabella 1.

**Tabella 3.**

<b>Macrostato (evento)</b>	<b>Microstati (n. di modi)</b>	<b>Probabilità del macrostato</b>
1	1	$1/32 = 0.03$
2	5	$5/32 = 0.16$
3	10	$10/32 = 0.31$
4	10	$10/32 = 0.31$
5	5	$5/32 = 0.16$
6	1	$1/32 = 0.03$

Estendiamo questo ragionamento a situazioni in cui compare un numero elevato di monetine. Immaginiamo di lanciare 100 monete: in questo caso il numero totale di microstati disponibili è  $2^{100} = 1,26 \times 10^{30}$ . Soltanto uno di questi microstati corrisponde al macrostato formato da tutte le teste, e soltanto uno corrisponde a quello formato da tutte le croci; sono, invece, all'incirca  $10 \times 10^{28}$  i microstati che vanno a costituire il macrostato formato da 50 teste e 50 croci. *Il microstato con 100 teste ha la stessa probabilità di accadere esattamente come qualsiasi altro singolo microstato*, ma la probabilità di trovare il macrostato con 100 teste è  $10^{-29}$  volte minore della probabilità di incontrare il macrostato con 50 teste e 50 croci. Questi risultati possono essere riassunti semplicemente considerando che nella figura 6 il grafico decresce, fino a circa un decimo del suo valore massimo, in corrispondenza di 40 e 60 teste, rispettivamente. Per cercare di stimare la larghezza del picco, possiamo dire che quest'ultimo si estende da  $(50 - 10)$  a  $(50 + 10)$ ; in altre

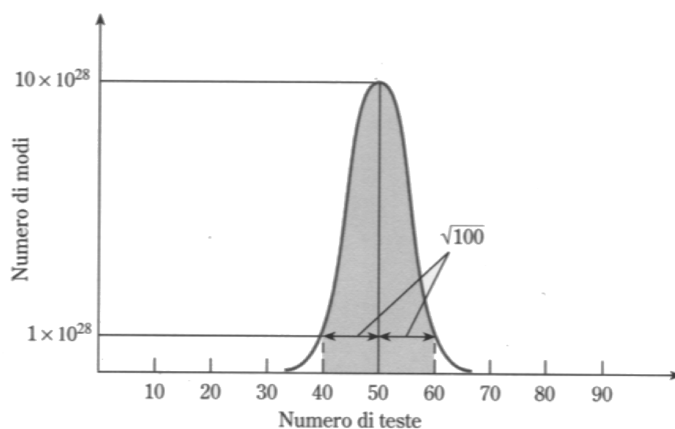


Figura 6: *Numero di modi nei quali può uscire testa quando vengono lanciate 100 monete.*

parole, lanciando 100 monete il risultato che ci aspettiamo è che compaiano  $(50 \pm 10)$  teste. Generalizzando questo risultato si ha che:

**lanciando  $N$  monete, il valore atteso per il numero di teste è  $\frac{1}{2}N \pm \sqrt{N}$ .**

Se lanciamo un milione ( $10^6$ ) di monete ci aspettiamo, perciò, la comparsa di  $500000 \pm 1000$  teste. si noti la precisione del risultato: da esso sappiamo che il numero di teste è compreso tra 499000 e 501000. Quando il numero di monete diventa molto grande, la deviazione dal valore atteso diventa estremamente piccola, se rapportata al numero di lanci.

L'esempio delle monete si può estendere all'universo in generale. Se un fenomeno avviene spontaneamente, il risultato è controllato dalla legge delle probabilità. Per esempio supponiamo di avere un scatola contenente  $10^{20}$  molecole di gas e chiediamoci quale sia la probabilità di trovare tutte le molecole raggruppate in una metà della scatola. Per rispondere alla domanda ricorriamo al risultato ottenuto con i lanci delle monete: le due metà della scatola rappresentano, infatti, due identiche possibilità per ogni singola molecola del gas (come testa e croce nel caso della moneta). Il risultato precedente ci permette di affermare che il numero di molecole in ciascuna metà della scatola sarà:

$$\frac{1}{2}(10^{20} \pm \sqrt{10^{20}} = 5 \times 10^{19} \pm 10^{10} = (5000000000 \pm 1) \times 10^{10} \quad (23)$$

L'errore è soltanto di uno su cinque miliardi! Inoltre è evidente che non è realisticamente possibile che tutte le monete si vengano a trovare, spontaneamente, in una sola metà della scatola, dal momento che tale macrostato è determinato da un solo microstato (un microstato su  $2^{10^{20}}$  microstati totali).

**Se si permette ad un sistema, composto da più parti, di compiere una trasformazione spontanea, il sistema si trasformerà in modo tale da aumentare il suo disordine o almeno da non diminuirlo.**

Questa legge della natura, applicabile a grandi numeri di molecole, è una ulteriore formulazione del secondo principio della termodinamica. Essa fornisce una spiegazione della tendenza, propria dei sistemi, a raggiungere un equilibrio termodinamico: *lo stato di equilibrio, nel quale i sistemi tendono a rimanere, è lo stato di massima probabilità e, quindi, lo stato di massimo disordine.* Dal punto di vista molecolare l'energia termica è disordinata mentre l'energia meccanica è ordinata. Consideriamo, ad esempio, un pendolo chiuso dentro una scatola in cui è contenuto un gas perfetto, e le cui pareti sono perfettamente isolanti. Inizialmente l'energia interna del sistema è data da

$$U_1 = U_{1gas} + U_{1pendolo} + E_{Ppendolo} \quad (24)$$

dove  $U_{1gas}$  è l'energia interna del gas  $U_{1pendolo}$  è l'energia interna del materiale di cui è fatto il pendolo  $E_{Ppendolo}$  è l'energia potenziale del pendolo (di massa  $m$ ) Il pendolo, che oscilla nel gas, urtando contro le molecole perde gradualmente la sua energia meccanica, fino a ridursi in quiete. Il sistema (gas + pendolo) è in uno stato in cui l'energia meccanica del pendolo è scomparsa mentre il gas ed il pendolo si sono riscaldati. Poiché le pareti della scatola sono perfette isolanti per il calore ed il volume della scatola è costante, la trasformazione subita dal sistema è adiabatica ( $Q = 0$ ) senza lavoro esterno ( $W = 0$ ); per essa il primo principio della termodinamica si riduce a

$$U_2 = U_1$$

dove  $U_1$  è dato dall'equazione (24) e  $U_2 = U_{2gas} + U_{2pendolo}$  L'energia ordinata  $E_{Ppendolo}$  si è trasformata integralmente in energia disordinata. Ci si può chiedere se non sia possibile che una parte dell'energia disordinata si trasformi in energia ordinata, ossia che il pendolo inizialmente fermo cominci ad oscillare. La risposta è che ciò non accade non perché sia impossibile, ma perché è talmente improbabile che in pratica non accade mai.

## 5.2 Entropia e disordine

Esiste una funzione termodinamica, chiamata entropia  $S$ , che misura il disordine di un sistema. Come la pressione  $p$ , il volume  $V$ , la temperatura  $T$  e l'energia interna  $U$ , l'entropia è una funzione dello stato del sistema. Come nel caso dell'energia interna, è la variazione di entropia del sistema che è importante. La variazione di entropia  $S$  di un sistema, quando esso passa da uno stato ad un altro, è definita dalla relazione:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q_{rev}}{T}$$

dove  $\Delta Q_{rev}$  è il calore che bisogna introdurre nel sistema in un *processo reversibile* per portarlo da uno stato iniziale ad uno finale. Se si sottrae calore al sistema,  $\Delta Q_{rev}$  è negativa e la variazione di entropia del sistema è negativa. L'entropia di un sistema dato può aumentare o diminuire, ma l'energia dell'universo, cioè l'entropia del sistema sommata a quella dell'ambiente esterno non diminuisce mai. Questo è in effetti un enunciato del secondo principio della termodinamica che è equivalente agli enunciati di Kelvin – Planck e Clausius.

### 5.3 Entropia e probabilità

Il fisico austriaco Ludwig Boltzmann scoprì che esiste un collegamento tra entropia e grado di disordine di un sistema e ciò contribuì a rendere ancora più stretto il legame tra la teoria microscopica e quella macroscopica del calore. Come abbiamo già detto in precedenza, ogni macrostato di un sistema può comprendere un numero definito di sistemazioni (microstati) delle sue molecole. Indichiamo con  $\Omega$  il numero di microstati che formano un certo stato macroscopico; più elevato è il valore di  $\Omega$  maggiore è la probabilità di poter osservare tale macrostato. Lo stato di equilibrio (e cioè lo stato più probabile) è quello stato per il quale  $\Omega$  ha il massimo valore. Boltzmann dimostrò che la relazione tra entropia  $S$  e  $\Omega$  è:

$$S = k \ln \Omega \quad (25)$$

dove  $k$  è la costante di Boltzmann. Per un macrostato costituito da un solo microstato,  $\Omega = 1$ ; essendo  $\ln 1 = 0$ , l'equazione 25 permette di affermare che l'entropia di un tale improbabile stato, altamente ordinato, è pari a zero. Nel caso di stati più probabili e quindi più disordinati,  $\ln \Omega$  ed  $S$  hanno valori più elevati. In conclusione l'approccio di Boltzmann permette di affermare che *l'entropia misura il disordine* del macrostato di un sistema.





## Indice analitico

- Boltzmann
  - costante di, 8
  - equazione di, 31
- Calore
  - equivalente meccanico del, 16
- Carnot
  - ciclo di, 23
  - teorema di, 26
- Distribuzione
  - di Maxwell, 13
- Energia
  - cinetica, 10
  - equipartizione dell', 11
  - interna, 17
  - principio di conservazione dell', 16
- Entropia
  - disordine, 30
  - ordine e disordine, 27
  - probabilità, 30
- Enunciato di
  - Clausius, 22
  - Kelvin – Planck, 22
- Equivalenza degli enunciati di
  - Kelvin – Planck e Clausius, 22
- Funzione di stato, 16
- Gas
  - perfetto
    - costante dei gas, 8
    - descrizione macroscopica, 5
    - descrizione microscopica, 8
    - equazione caratteristica dei, 8
  - Teoria cinetica dei, 5
- Impulso
  - teorema dell', 10
- Legge di
  - Boyle, 5
  - Gay-Lussac, 5
  - Libero cammino medio, 12
- Macchine termiche
  - rendimento delle, 25
- Macrostato, 27
- Meccanica statistica, 5
- Microstato, 27
- Pressione
  - calcolo cinetico della, 9
- Scale termometriche
  - Celsius, 2
  - Fahrenheit, 3
  - Kelvin, 4
  - Réaumur, 3
- Temperatura
  - del punto fisso del ghiaccio, 2
  - vapor acqueo, 2
  - interpretazione cinetica della, 10
- Termodinamica
  - primo principio della, 17
  - secondo principio della, 21
- Termometro, 2
- Termoscopio, 2
- Trasformazioni
  - adiabatiche., 18
  - reversibili, 21
  - senza lavoro esterno, 19