

# Fenomeni termici

- calore e temperatura;
- dilatazione termica;
- calorimetria;
- passaggi di calore;
- cambiamenti di fase;
- 1° principio della termodinamica;
- trasformazioni termodinamiche;
- i gas perfetti;
- 2° principio della termodinamica;
- il ciclo di Carnot;
- l'entropia.



# Calore e temperatura

➤ calore  $\neq$  temperatura (!!!)

[molti esempi : stufe e cerini, ...]

➤ termometro : misura della temperatura;

➤ *principio 0 della termodinamica* : "due corpi, in equilibrio termico con un terzo, sono in equilibrio tra loro" [NB equilibrio termico = stessa temperatura];

➤ definizione di temperatura (poi, meglio) :

- $0^\circ$  = ghiaccio fondente (a pressione atmosferica);
- $100^\circ$  = acqua bollente (" " " ");

➤ termometro a gas (scala assoluta, vedi oltre).

# dilatazione termica

dato empirico :  $T$  aumenta  $\rightarrow$  i corpi si dilatano  
[modellini microscopici].

a) dilatazione lineare, parametro “ $\alpha$ ” (in  $[\text{gradi C}]^{-1}$ ) :

$$\Delta L = L \alpha \Delta T;$$

$$\alpha = (\Delta L / L) (1 / \Delta T);$$

$$\alpha \approx 10^{-5} \div 10^{-6} \text{ C}^{-1}$$



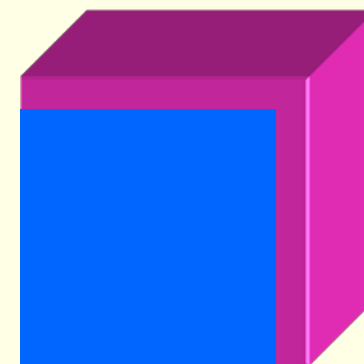
b) dilatazione di volume, parametro “ $\beta$ ” :

$$\Delta V = V \beta \Delta T;$$

$$\beta = (\Delta V / V) (1 / \Delta T);$$

$$\beta \approx 3 \alpha.$$

[... segue ...]

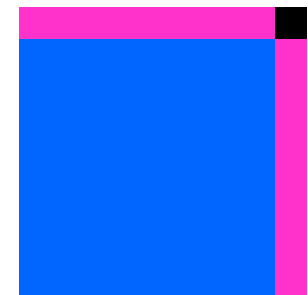
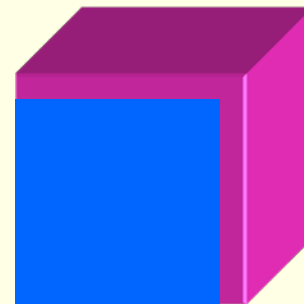


# calcolo della dilatazione termica

$$\begin{aligned}\Delta V / V &= (V' - V) / V = \\ &= [(L + \Delta L)^3 - L^3] / L^3 = \\ &= [L^3 + 3L^2 \Delta L + 3L \Delta L^2 - L^3] / L^3 = \\ &= 3L\Delta L (L + \Delta L) / L^3 \approx 3L^2 \Delta L / L^3 = 3 \Delta L / L.\end{aligned}$$



$$\begin{aligned}\beta &= (\Delta V / V) (1 / \Delta T) = \\ &\approx 3 (\Delta L / L) (1 / \Delta T) = \\ &= 3 \alpha.\end{aligned}$$



$$\begin{aligned}(L + \Delta L)^2 &= \\ &= L^2 + \Delta L^2 + 2L\Delta L = \\ &\approx L^2 + 2L\Delta L.\end{aligned}$$

# il calore

- ❖ il calore è l'energia che si trasferisce da un corpo all'altro, a causa delle differenze di temperatura;
- ❖ pertanto, si misura in J (= joule);
- ❖ altra unità (obsoleta) : caloria (= calore necessario per innalzare di 1 °C la massa di 1 g di acqua);
- ❖ conversioni :
  - 1 Joule = 0.2387 calorie;
  - 1 caloria = 4.190 Joule;
  - 1 "grande caloria" =  $10^3$  calorie.

Ex. dieta umana :

2000 "grandi calorie"/giorno

=  $(2 \times 10^3) \times (4.190 \times 10^3) / (24 \times 60 \times 60)$

=  $8.4 \times 10^6 / 86400 \approx 100$  W.

# calorimetria

- descrive i trasferimenti di calore, senza studiarne le cause [analogia : cinematica];
- definizioni :
  - capacità termica di un corpo :  $C = Q / \Delta T$ , cioè calore necessario ad innalzare di un grado la temperatura del corpo;
  - calore specifico  $c$  di una sostanza :  $c = C / m$ , cioè calore necessario ad innalzare di un grado la temperatura di una massa unitaria della sostanza [ $Q = m c \Delta T$ ];
  - calore specifico “molare”  $c_m$  di una sostanza :  $c_m = C / n_m$ , calore necessario ad innalzare di un grado la temperatura di una mole\* della sostanza, tipicamente un gas [ $Q = n_m c_m \Delta T$ ].

[\*] 1 mole :  $N_A$  molecole;  $N_A$  = numero di Avogadro =  $6.02 \times 10^{23}$ .

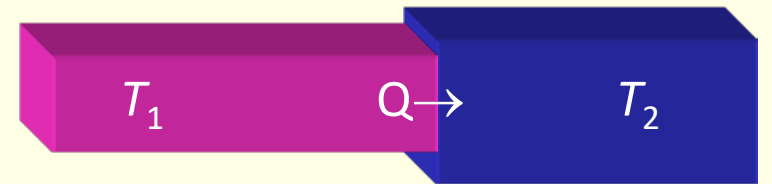
# passaggi di calore

il calore va "spontaneamente" dal corpo più caldo a quello più freddo, fino a che la temperatura dei due corpi non diventa la stessa.

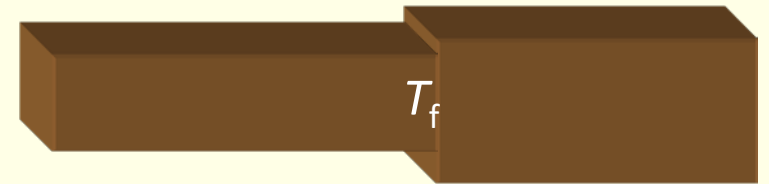
$$|Q(1 \rightarrow 2)| = |Q(2 \rightarrow 1)|;$$

$$m_1 c_1 |T_f - T_1| = m_2 c_2 |T_f - T_2|;$$

$$m_1 c_1 (T_1 - T_f) = m_2 c_2 (T_f - T_2).$$



$$T_1 > T_2$$



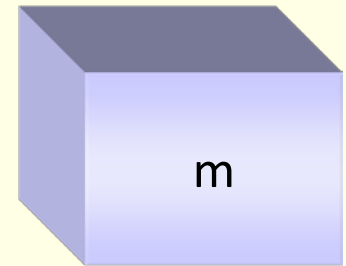
$$T_1 > T_f > T_2$$

# cambiamenti di fase

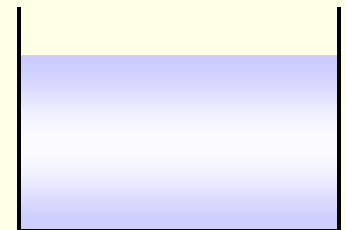
per certi valori critici dei parametri della materia (ex. ghiaccio a  $0^\circ$  a pressione atmosferica), una immissione di calore non provoca aumento di temperatura, ma un cambio di “fase” (stato di aggregazione della materia, ex. da solido a liquido );

“calore latente”  $L$  = quantità di calore necessaria per il cambiamento di fase di una quantità unitaria di massa del materiale (ex.  $L[\text{acqua} \leftrightarrow \text{ghiaccio}] = 333 \text{ KJ / Kg}$ ) :

$$Q = L m.$$



$$\downarrow Q = L m$$

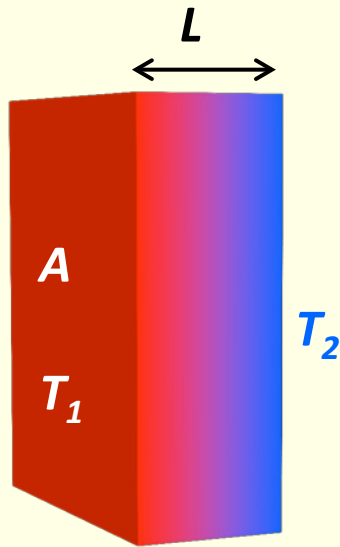




# trasmissione del calore : conduzione

- passaggio del calore tra due corpi a contatto (a livello microscopico : piccoli urti tra molecole contigue);
- legge della conduzione :

$$H = dQ/dt = k A (T_1 - T_2) / L$$

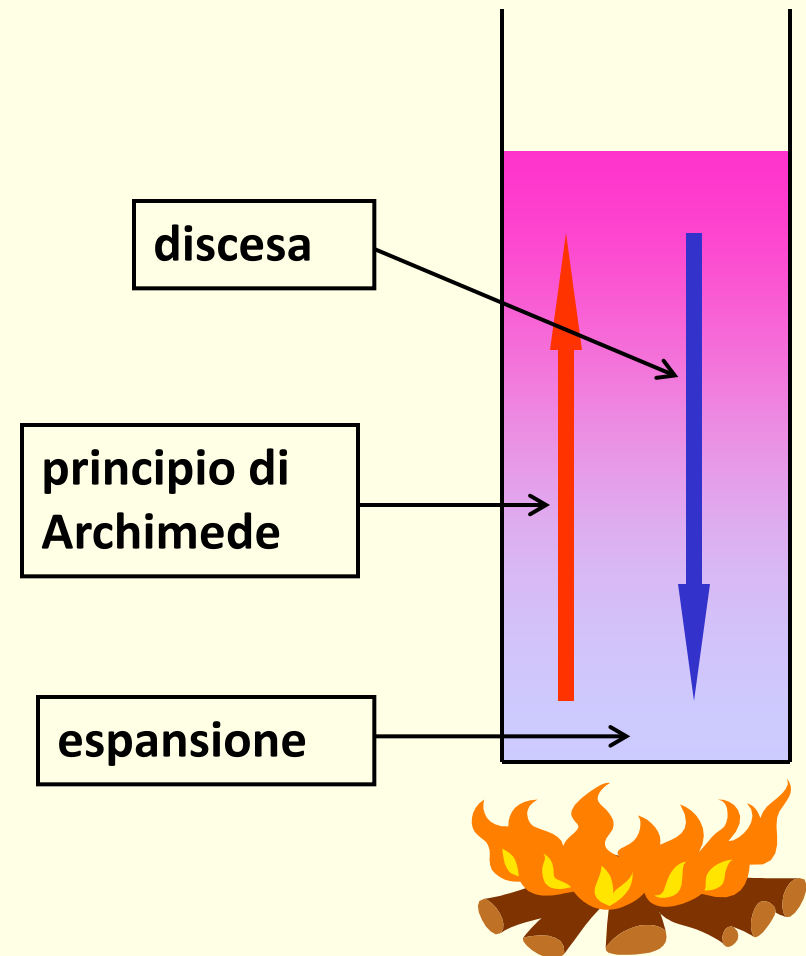


- k = coefficiente di conduzione, dipende dal materiale :
- metalli : k grande, 10÷500 W / (m K);
  - isolanti termici : k piccolo, .01÷1 W / (m K).

# trasmissione del calore : convezione

- il liquido, scaldandosi, si dilata
  - diviene meno denso;
  - risale per il principio di Archimede;
  - **in alto fluido caldo, in basso fluido freddo;**
- molto comune in natura (pentole di cucina, atmosfera terrestre, ...);

NB : la gravità gioca un ruolo : scaldare dal basso o dall'alto è differente !



# trasmissione del calore : irraggiamento

- le onde elettromagnetiche (v. oltre) trasportano energia, anche in assenza di materiali intermedi;
- la potenza irradiata è data dalla legge di Stefan-Boltzmann :

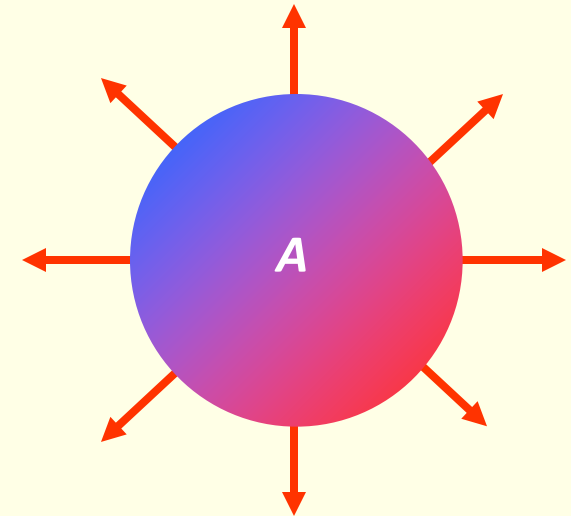
$$W_{\text{irr}} = \epsilon \sigma A T^4.$$

emittanza della  
superficie ( $\leq 1$ )

costante di S.-B.  
( $5.67 \times 10^{-8} \text{W/m}^2 \text{K}^4$ )

temperatura  
(Kelvin, vedi)

area del corpo  
( $\text{m}^2$ )



# termodinamica

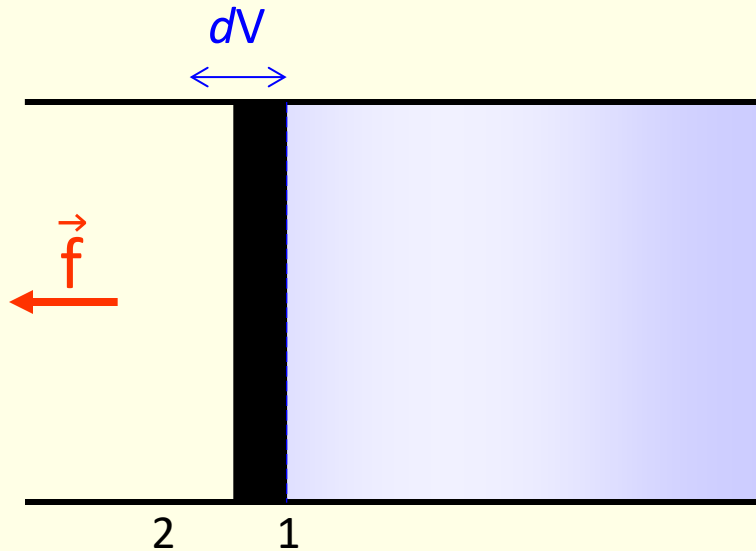
Concetti fondamentali (qui solo elenco, v. testo) :

- stati micro-scopici e macro-scopici;
- parametri micro- e macro-scopici;
- equilibrio termodinamico;
- trasformazioni termodinamiche;
- trasformazioni reversibili [quasi-statiche] (e irreversibili);
- variabili di stato (ex.  $p$   $V$   $T$   $U$   $S$  );
- variabili definite dalla trasformazione (ex.  $L$   $Q$  );
- equazioni di stato (= leggi dei materiali);
- principi della termodinamica (leggi delle trasformazioni).

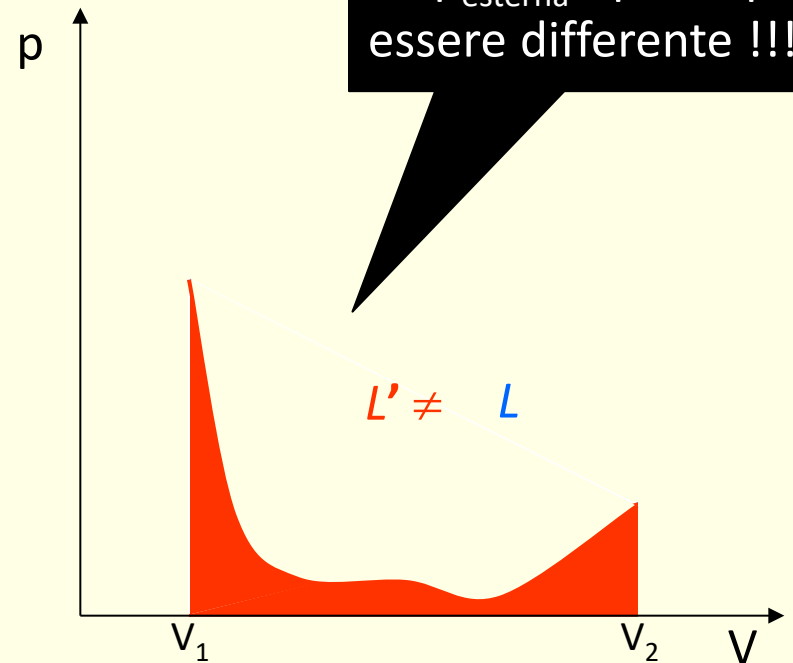
# Lavoro in una trasformazione

$$dL = f \cdot ds = (pA) ds = p dV ;$$

$$L = \int p dV; \quad [p \text{ è la pressione } \underline{\text{esterna}}]$$



NB : in questo esempio,  $L > 0$



a parità di variazione di volume,  $L$  dipende da  $p_{\text{esterna}}$ ; quindi può essere differente !!!

# definizione di calore e lavoro

secondo le nostre convenzioni :

- $L = + \int p dV$       [  $L > 0$  se il volume aumenta ];  
[  $L < 0$  " " " diminuisce ].

- $Q > 0$  se il sistema (ex. gas) assorbe calore;  
 $Q < 0$  se il sistema (ex. gas) cede calore;

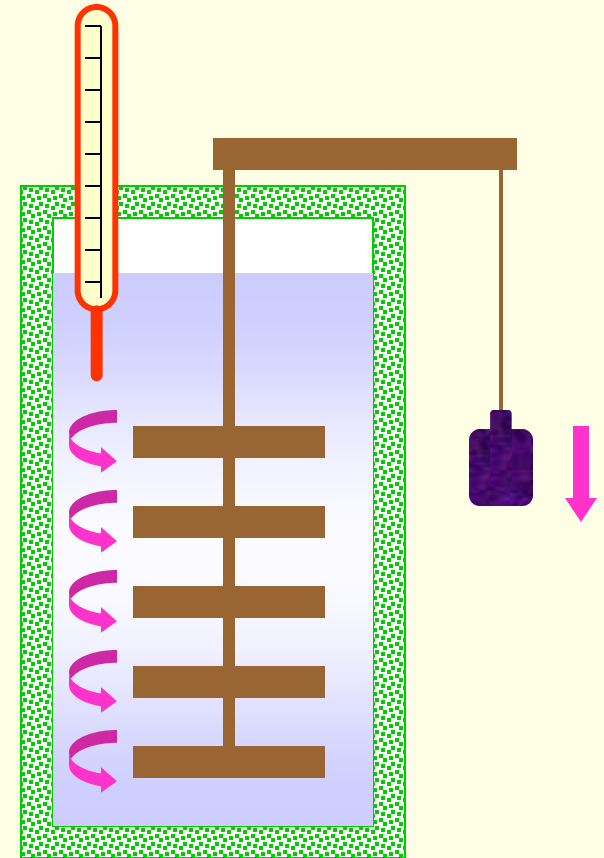
NB in letteratura, altre convenzioni :

$$Q \leftrightarrow - Q; \quad L \leftrightarrow - L$$

*controllate bene il vostro testo !!!*

# esperimento di Joule

- i processi termodinamici, in cui il lavoro si trasforma in calore, non sono conservativi :  $L$  non si trasforma in energia potenziale meccanica, ma “scompare” trasformandosi in calore;
- equivalenza calore  $\leftrightarrow$  lavoro (esperimento di Joule);  $\rightarrow$
- il lavoro non si “conserva”; forse la somma algebrica di calore e lavoro è una quantità che si conserva ...



1 caloria = 4.19 Joule

# 1° principio della termodinamica

- separatamente,  $Q$  e  $L$  dipendono dalla trasformazione (cioè non sono variabili di stato);
- si osserva sperimentalmente che, se  $Q$  e  $L$  sono espresse in unità omogenee (v.prima), la differenza  $Q - L$  è la stessa per tutte le trasformazioni con gli stessi stati iniziale e finale;
- pertanto, si definisce una variabile  $U$  (energia interna), la cui differenza tra lo stato iniziale e finale vale  $\Delta U = Q - L$ ;
- di conseguenza, *l'energia interna  $U$  è una variabile di stato* ;
- questo è il significato fisico del 1° principio della termodinamica, usualmente enunciato come :

$$\Delta U = Q - L$$



# 1° principio della termodinamica : commenti

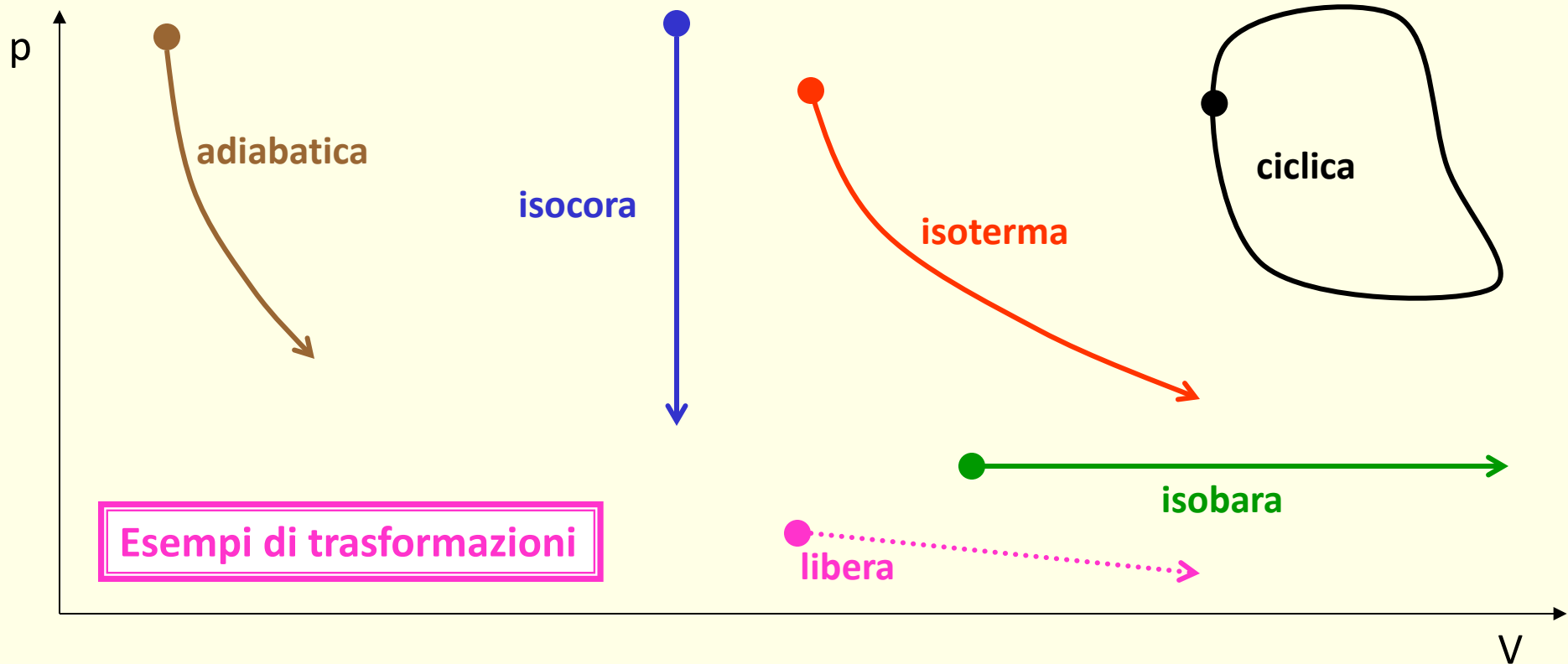
$$\underline{\Delta U = Q - L} :$$

- il principio non stabilisce una relazione tra grandezze definite operativamente a priori [cfr. ad ex. “ $pV = nRT$ ”];
- il significato fisico del principio è invece che
  - in ogni trasformazione, alcune grandezze fisiche, definite operativamente (ex.  $Q$ ,  $L$ ), dipendono dalla trasformazione stessa ;
  - invece, la differenza “ $Q - L$ ” è una variabile di stato, cioè è la stessa per tutte le trasformazioni con gli stessi stati iniziale e finale.

# Trasformazioni adiabatiche, isocore, isobare, isoterme, cicliche, libere

- adiabatiche : senza scambi di calore con l'esterno  
( $Q=0 \rightarrow \Delta U = - L$ );
- isocore : senza cambiamenti di volume della sostanza  
( $\Delta V = 0 \rightarrow L = 0 \rightarrow \Delta U = Q$ );
- isobare : senza cambiamenti di pressione sulla sostanza  
( $L = p \Delta V \rightarrow \Delta U = Q - p \Delta V$ );
- isoterme : a temperatura costante  
(dipende dalla sostanza, ex. gas perfetto  $\rightarrow \Delta U = 0 \rightarrow Q = L$ );
- cicliche : stato finale = stato iniziale  
( $\Delta U = 0 \rightarrow Q = L$ );
- libere (espansione libera) :  $p = 0$  ;  $Q = L = 0 \rightarrow \Delta U = 0$ .

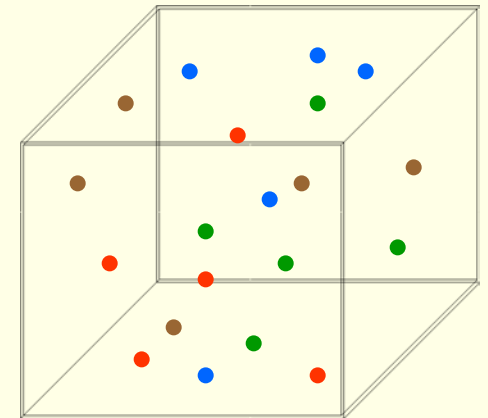
# grafici di trasformazioni adiabatiche, isocore, isobare, isoterme, cicliche, libere



NB solamente stati di equilibrio (e pertanto trasformazioni che si discostano "poco" dall'equilibrio [ reversibili ] ) possono essere disegnati nel piano  $p$ - $V$ .

# il "gas perfetto"

- semplice sistema termodinamico, su cui è facile ragionare;
- buona approssimazione per gas reali rarefatti e ad alta temperatura;
- caratteristiche :
  - numero molecole grande ( $\sim N_A$ );
  - volume (gas)  $\gg$  volume (proprio);
  - urti elastici tra molecole e con pareti;
  - uniche forze presenti : collisioni (tra molecole + pareti);
- in pratica :  $p$  piccola,  $\rho$  piccola,  $T$  grande.



# comportamento dei gas perfetti

i gas perfetti [g.p.] seguono le seguenti leggi sperimentali (\*):

1. (Avogadro) a temperatura e pressione costanti,
  - il volume occupato da un g.p. è proporzionale al suo numero di molecole;
  - a parità di numero di molecole, g.p. differenti occupano lo stesso volume;
2. (Boyle-Mariotte) a temperatura costante, la pressione di un g.p. è inversamente proporzionale al volume [ $p \times V = \text{costante}$ ];
3. (Gay-Lussac) a pressione costante, il volume di un g.p. è proporzionale alla sua temperatura assoluta (\*\*)  
[ $V = V_0 T / T_0$ ;  $V_0 = \text{volume alla temperatura } T_0$ ];
4. (Charles) a volume costante, la pressione di un g.p. è proporzionale alla sua temperatura assoluta (\*\*)  
[ $p = p_0 T / T_0$ ;  $p_0 = \text{pressione alla temperatura } T_0$ ].

---

(\*) cioè, i gas “reali” seguono queste leggi tanto meglio quanto più si avvicinano alle condizioni di gas perfetto;

(\*\*)  $T$  e  $T_0$  = temperature assolute misurate in gradi Kelvin ( $T_K = T_C + 273.16^\circ$ ).

# Equazione di stato dei gas perfetti

- le leggi precedenti equivalgono a :

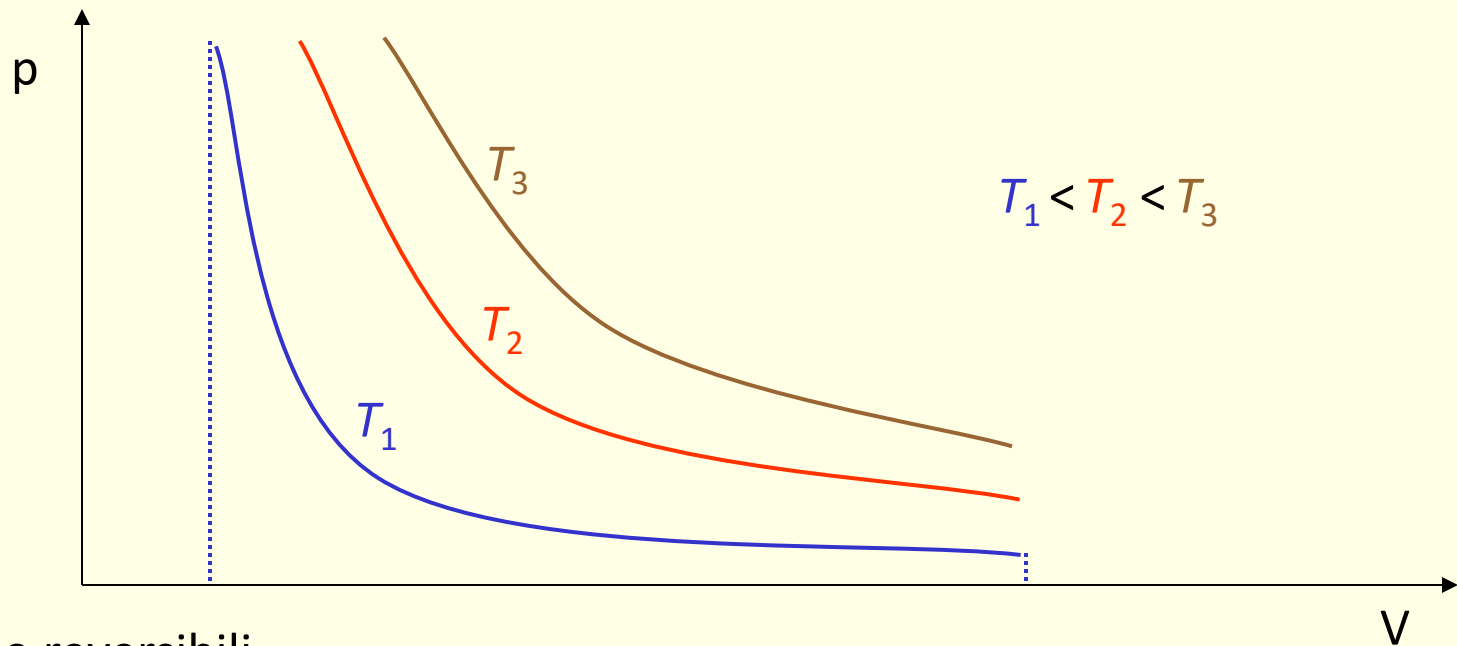
$$p V = n R T$$

- $p$  : pressione del gas;
- $V$  : volume occupato;
- $n$  : numero di moli ( $= n_{\text{molecole}} / N_A$ , oppure  $m / m_{\text{molare}}$ );
- $R = 8.31 \text{ J} / (\text{mol K})$ , costante dei gas perfetti (la stessa per tutti i gas);
- $T$  : temperatura in gradi Kelvin ( $T = C + 273.16^\circ$ ).

# Trasformazioni isoterme dei gas perfetti

- isoterme a  $T = T^*$  :

$$pV = nRT^* \rightarrow L = \int p dV = nRT^* \int dV/V = nRT^* \ln (V_F / V_I);$$



NB isoterme reversibili

# teoria cinetica dei gas [1]

- modello di gas perfetto con una scatola a forma di cubo, di lato  $d$ , una sola molecola di massa  $m$  e velocità  $v$ , parallela (caso  $a$ ) alle pareti della scatola;

- urti molecola-pareti elastici,  $m_{\text{scatola}} \gg m$  ;

- variazione di quantità di moto nell'urto :

$$\Delta q = m v_{\text{prima}} - m v_{\text{dopo}} = 2 m v ;$$

- pertanto, la forza *media* su ogni faccia è :

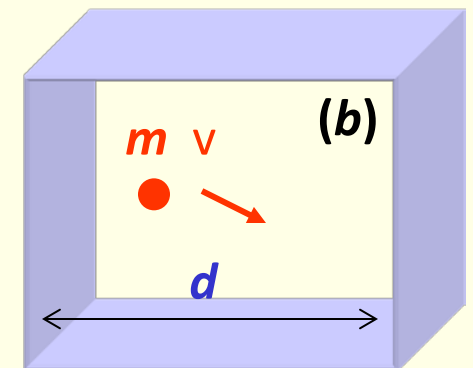
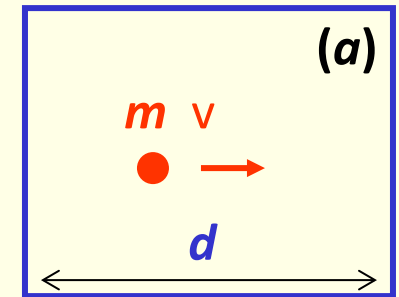
$$F_{\text{media}}^a = \Delta q / t_{2d} = 2 m v / [2 d / v] = m v^2 / d ;$$

- caso  $b$  :  $v$  con direzione qualsiasi;

- in media, dal teorema di Pitagora :

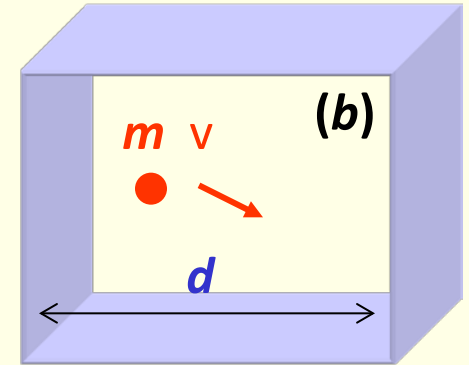
$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \langle v^2 \rangle / 3 ;$$

segue ...





# teoria cinetica dei gas [2]



- pertanto, in media :

$$F_{\text{media}}^b = m \langle v_x^2 \rangle / d = m \langle v^2 \rangle / (3 d) ;$$

- consideriamo ora il caso di  $N$  molecole :

$$[ n \equiv n_{\text{moli}} ; M \equiv m_{\text{mole}} ; N = n N_A ; N m = m_{\text{TOT}} = n M ] ;$$

$$F_{\text{TOT}} = \sum_i F_i^b = N m \langle v^2 \rangle / (3 d) = n M \langle v^2 \rangle / (3 d) ;$$

- pressione su una faccia (principio di Pascal :  $p_{\text{FACCIA}} = p_{\text{GAS}} \equiv p$ ) :

$$p = F_{\text{TOT}} / S = n M \langle v^2 \rangle / (3 d^3) = n M \langle v^2 \rangle / (3 V) = \rho \langle v^2 \rangle / 3 ;$$

- “velocità quadratica media” =  $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$  :

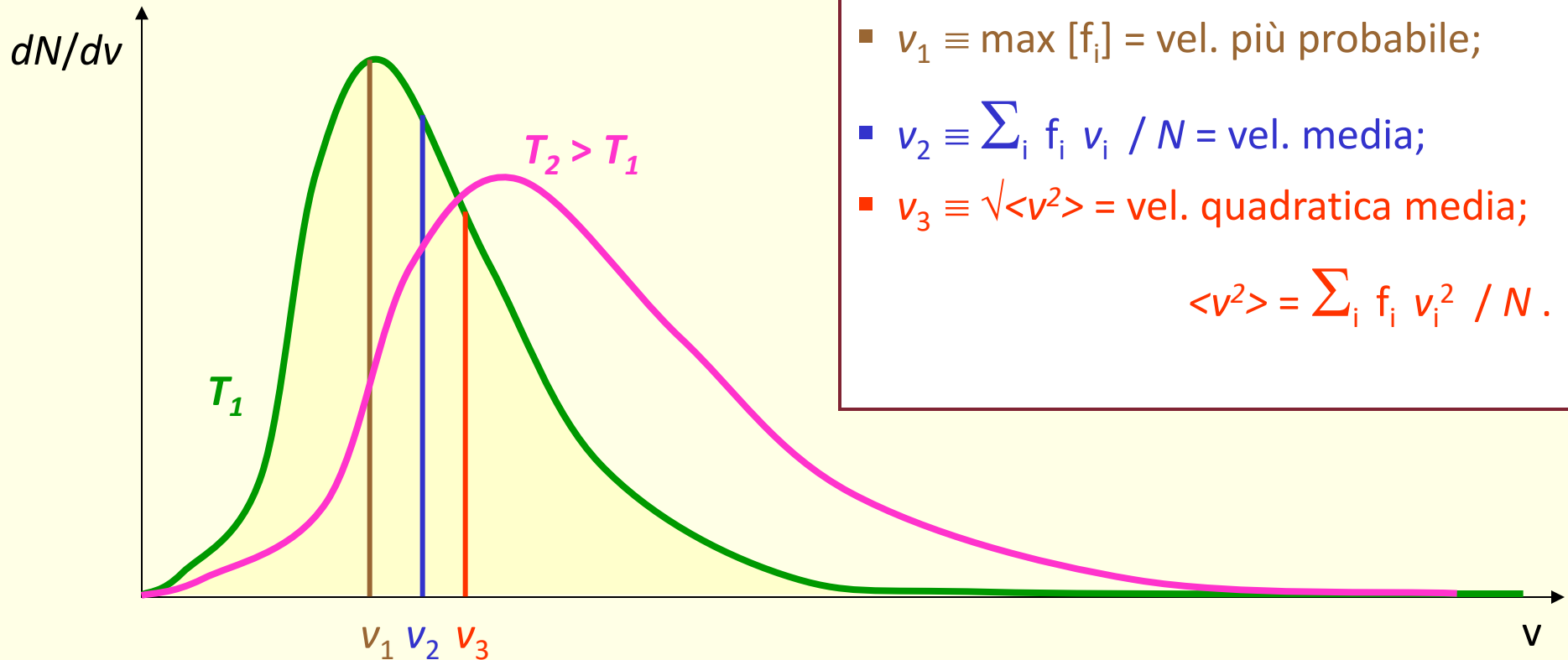
$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3pV}{nM}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

per una singola molecola :

$$\begin{aligned} \langle E_K \rangle &= \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m \frac{3RT}{M} \\ &= \frac{3RT}{2 N_A} \equiv \frac{3}{2} kT . \end{aligned}$$

# teoria cinetica dei gas [3]

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3pV}{nM}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

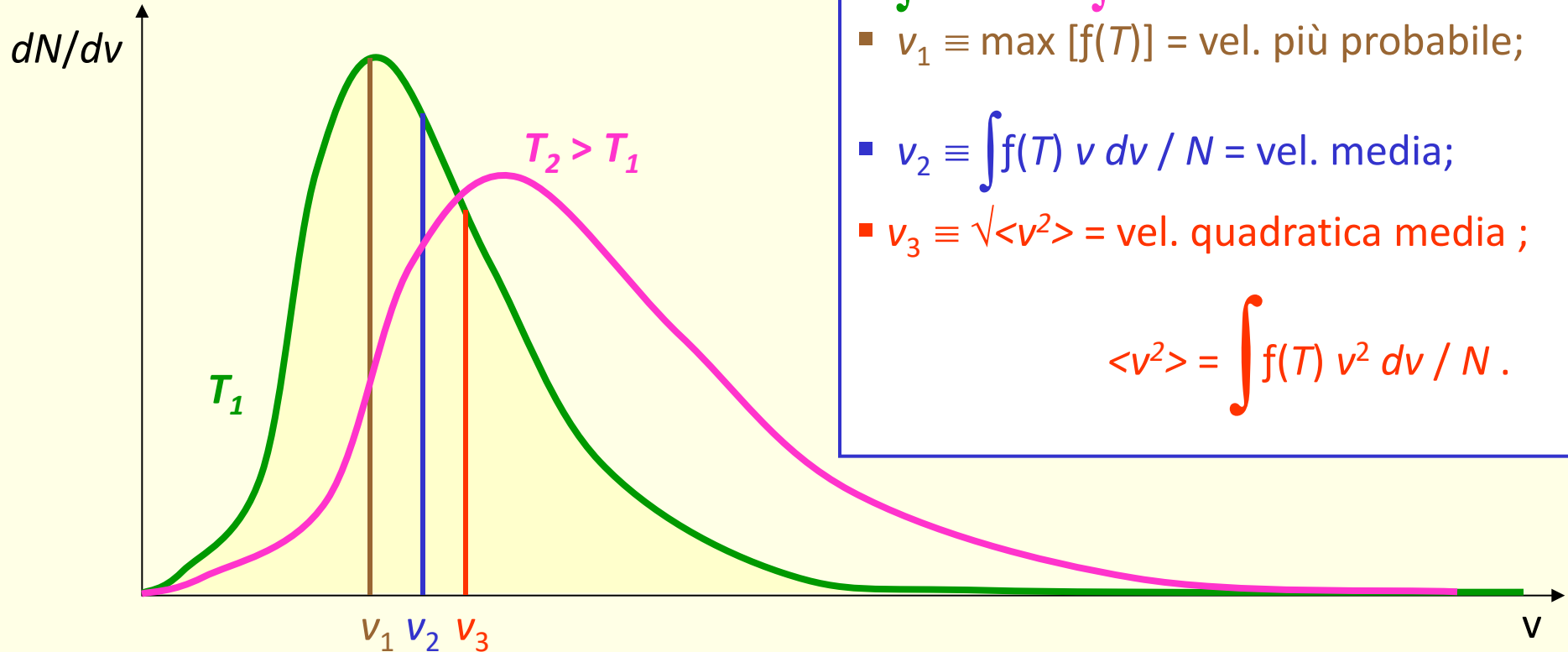


- $f_i \equiv$  numero di molecole con velocità  $v_i \rightarrow f_i = f_i(T)$ ;
- $\sum_i f_i(T_1) = \sum_i f_i(T_2) = N$ ;
- $v_1 \equiv \max [f_i] =$  vel. più probabile;
- $v_2 \equiv \sum_i f_i v_i / N =$  vel. media;
- $v_3 \equiv \sqrt{\langle v^2 \rangle} =$  vel. quadratica media;

$$\langle v^2 \rangle = \sum_i f_i v_i^2 / N .$$

# teoria cinetica dei gas [4]

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3pV}{nM}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$



- $f(T) \equiv$  distribuzione di Maxwell delle velocità (calcolabile) ;
- $\int f(T_1) dv = \int f(T_2) dv = N$ ;
- $v_1 \equiv \max [f(T)] =$  vel. più probabile;
- $v_2 \equiv \int f(T) v dv / N =$  vel. media;
- $v_3 \equiv \sqrt{\langle v^2 \rangle} =$  vel. quadratica media ;

$$\langle v^2 \rangle = \int f(T) v^2 dv / N .$$

# teoria cinetica dei gas [5]

- per gas reali a T ambiente (controllare, facile) :

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} \approx 100 \div 1000 \text{ m/s};$$

- per un gas perfetto *monoatomico* :

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3pV}{nM}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

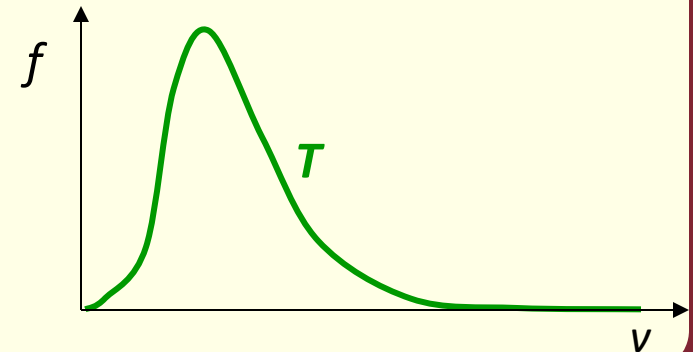
$$\begin{aligned} U &= \sum_i \frac{1}{2} m_i v_i^2 = \frac{1}{2} m \sum_i v_i^2 \times N / N = \frac{1}{2} N m \times \langle v^2 \rangle = \\ &= \frac{1}{2} N m \times 3 R T / M = 3 n R T / 2 ; \end{aligned}$$

- cioè  $U$  (= energia interna) è solo funzione di  $T$  (= temperatura)

[ quest'ultimo risultato è vero per tutti i gas perfetti, anche non monoatomici ] ;

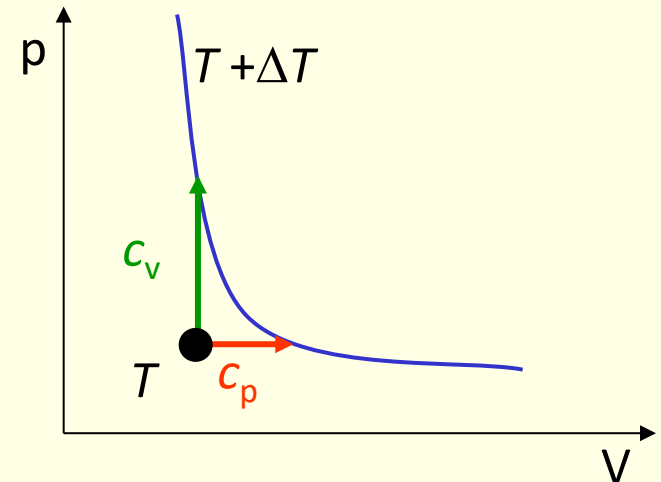
- curiosità : distribuzione di Maxwell  $f(v)$  :

$$f(v) = 4\pi \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 \exp\left( \frac{-Mv^2}{2RT} \right)$$



# calori specifici dei gas perfetti [1]

- definizione di calore specifico molare :  $c_x = Q / ( n \Delta T )$  ;
- [differente dal calore specifico “di massa”, più usato per solidi e liquidi :  $c = Q / ( m \Delta T )$  ] ;
- problema : a parità di  $\Delta T$ ,  $Q$  (e quindi  $c_x$ ) dipendono dalla trasformazione che porta il gas da  $T$  a  $T+\Delta T$  ;
- l’indice “x” in  $c_x$  indica la trasformazione prescelta;
- i calori specifici più comunemente studiati sono :
  - $c_p$  (a “pressione costante”);
  - $c_v$  (a “volume costante”).



# calori specifici dei gas perfetti [2]

## ■ isocora ( $c_v$ ):

➤  $L = 0 \rightarrow Q = \Delta U = n c_v \Delta T \rightarrow c_v = \Delta U / (n \Delta T)$ ;

➤ monoatomico:  $U = 3 n R T / 2 \rightarrow \Delta U = 3 n R \Delta T / 2$ ;

$c_v^{\text{mono}} = \Delta U / (n \Delta T) \rightarrow c_v^{\text{mono}} = 3 R / 2$ ;

## ■ isobara ( $c_p$ ):

➤  $L = p (V_F - V_I) = n R (T_F - T_I) = n R \Delta T$

$\rightarrow \Delta U = Q - L = n c_p \Delta T - n R \Delta T$ ;

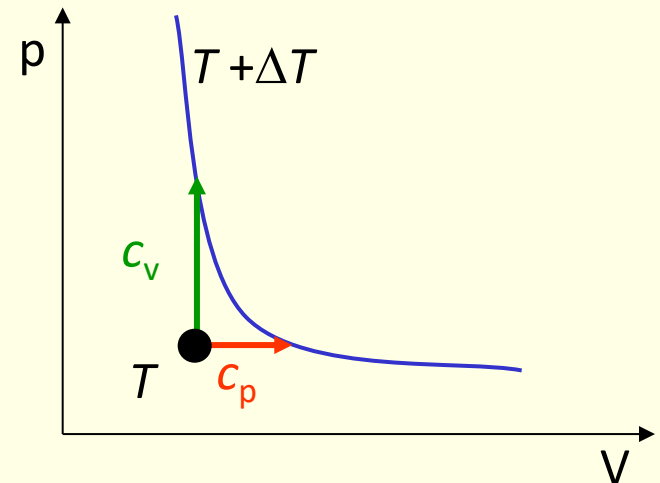
➤  $U = U(T) \rightarrow \Delta U_v = \Delta U_p$

$\rightarrow n c_v \Delta T = n c_p \Delta T - n R \Delta T$

$\rightarrow c_p - c_v = R$ ;

## ➤ monoatomico:

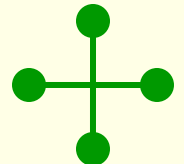
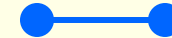
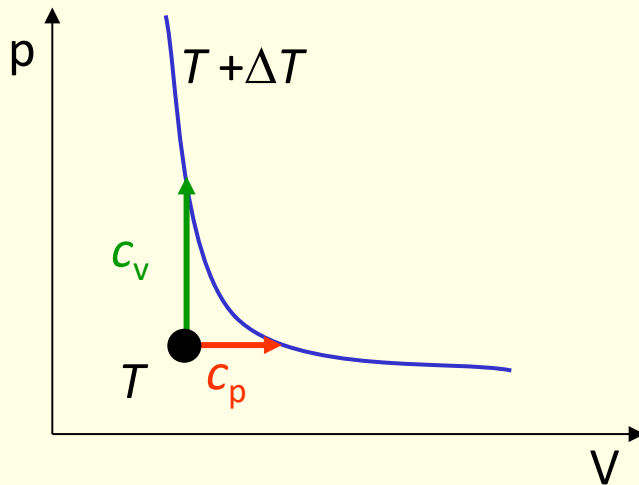
$c_p^{\text{mono}} = c_v^{\text{mono}} + R \rightarrow c_p^{\text{mono}} = 5 R / 2$ .



# calori specifici dei gas perfetti [3]

tabella riassuntiva per  $c_v$ ,  $c_p$ ,  $\gamma$  :

	mono-	bi-	poli-
$c_v$	$3R/2$	$5R/2$	$6R/2$
$c_p$	$5R/2$	$7R/2$	$8R/2$
$\gamma =$ $c_p / c_v$	$5/3$	$7/5$	$8/6$



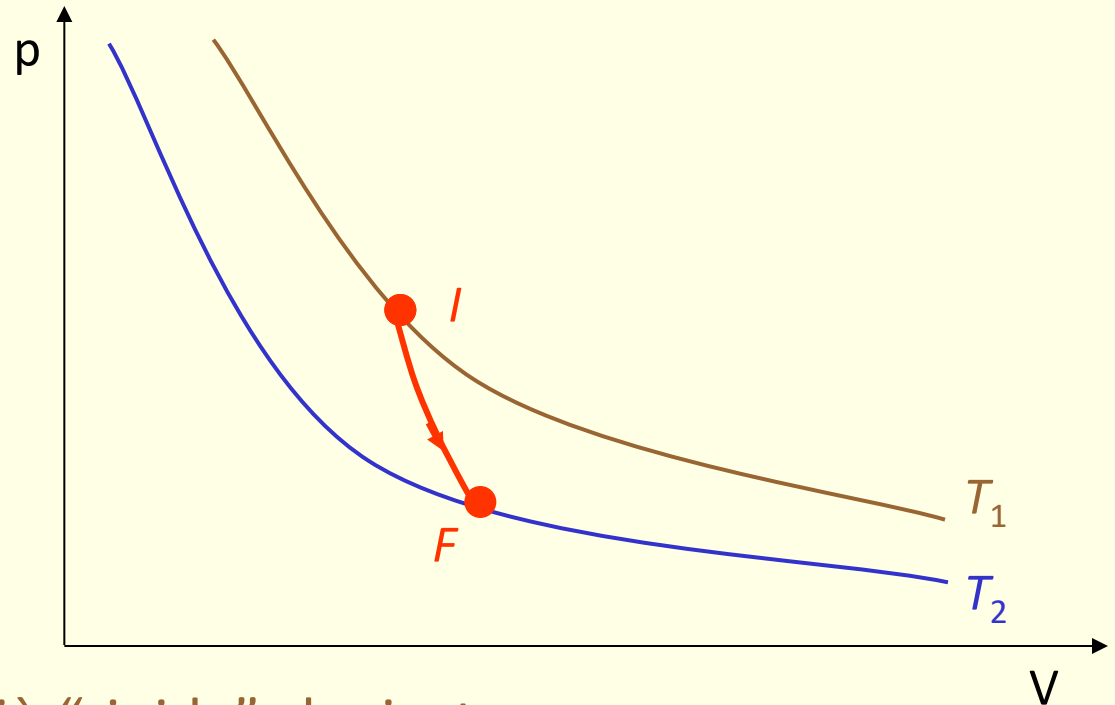
# trasformazioni adiabatiche ( $Q = 0$ )

- Legge delle adiabatiche :

[ NB facile, ma non dimostrare ]

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1};$$

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma;$$



mat. :  $\gamma > 1 \rightarrow$  adiabatica più “ripida” che isoterma;

fisica :  $Q = 0 \rightarrow \Delta U = -L \rightarrow$

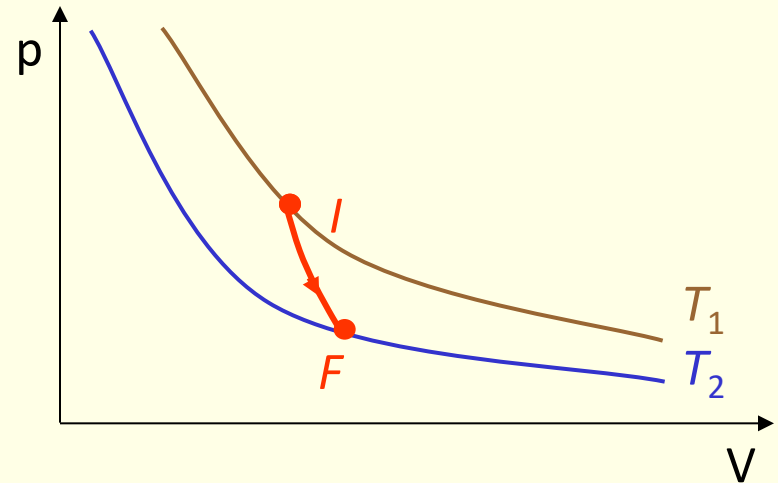
$$\Delta V > 0 \rightarrow L > 0 \rightarrow \Delta U < 0 \rightarrow \Delta T < 0.$$



# legge delle adiabatiche

dimostrazione [per curiosità, non in programma] :

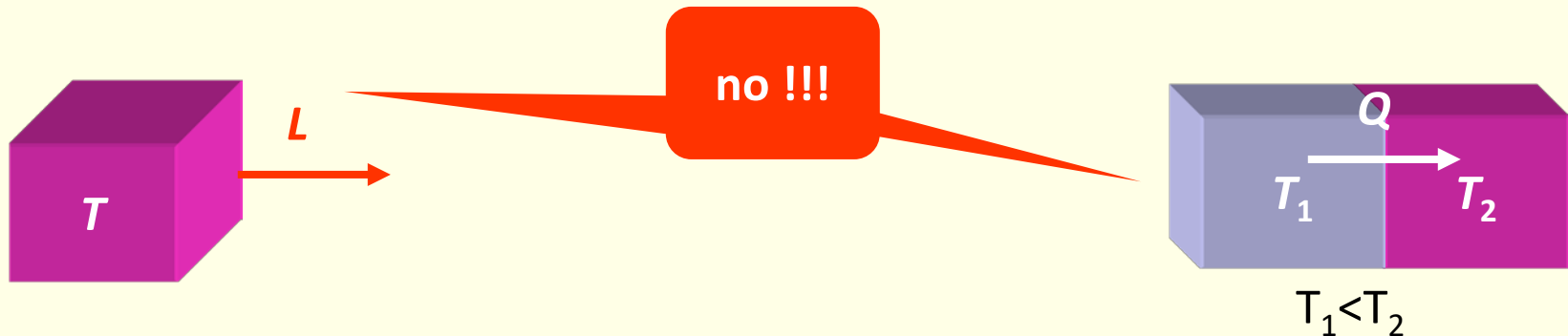
- 1° princ.  $\rightarrow dU = nc_v dT = dQ - p dV = - p dV$  ;
- eq. gas  $\rightarrow pdV + Vdp = nRdT = n(c_p - c_v)dT = nc_v dT (\gamma - 1)$  ;
- $- p dV (\gamma - 1) = p dV + V dp \rightarrow V dp = - \gamma p dV$  ;
- $dp / p = - \gamma dV / V$  ;
- $\ln (p_f / p_i) = - \gamma \ln (V_f / V_i) =$   
 $= \ln [ (V_i / V_f)^\gamma ]$  ;
- $p_f V_f^\gamma = p_i V_i^\gamma$  [QED].



# 2° principio della termodinamica [1]

[elenco di fatti sperimentali che sarebbero permessi dal 1° principio, ma non avvengono nel mondo reale ...]

- [Kelvin] **non esiste** una trasformazione, il cui unico risultato sia trasformare integralmente calore in lavoro da una sorgente ad un'unica temperatura;
- [Clausius] **non esiste** una trasformazione, il cui unico risultato sia trasferire calore da un corpo più freddo ad uno più caldo.



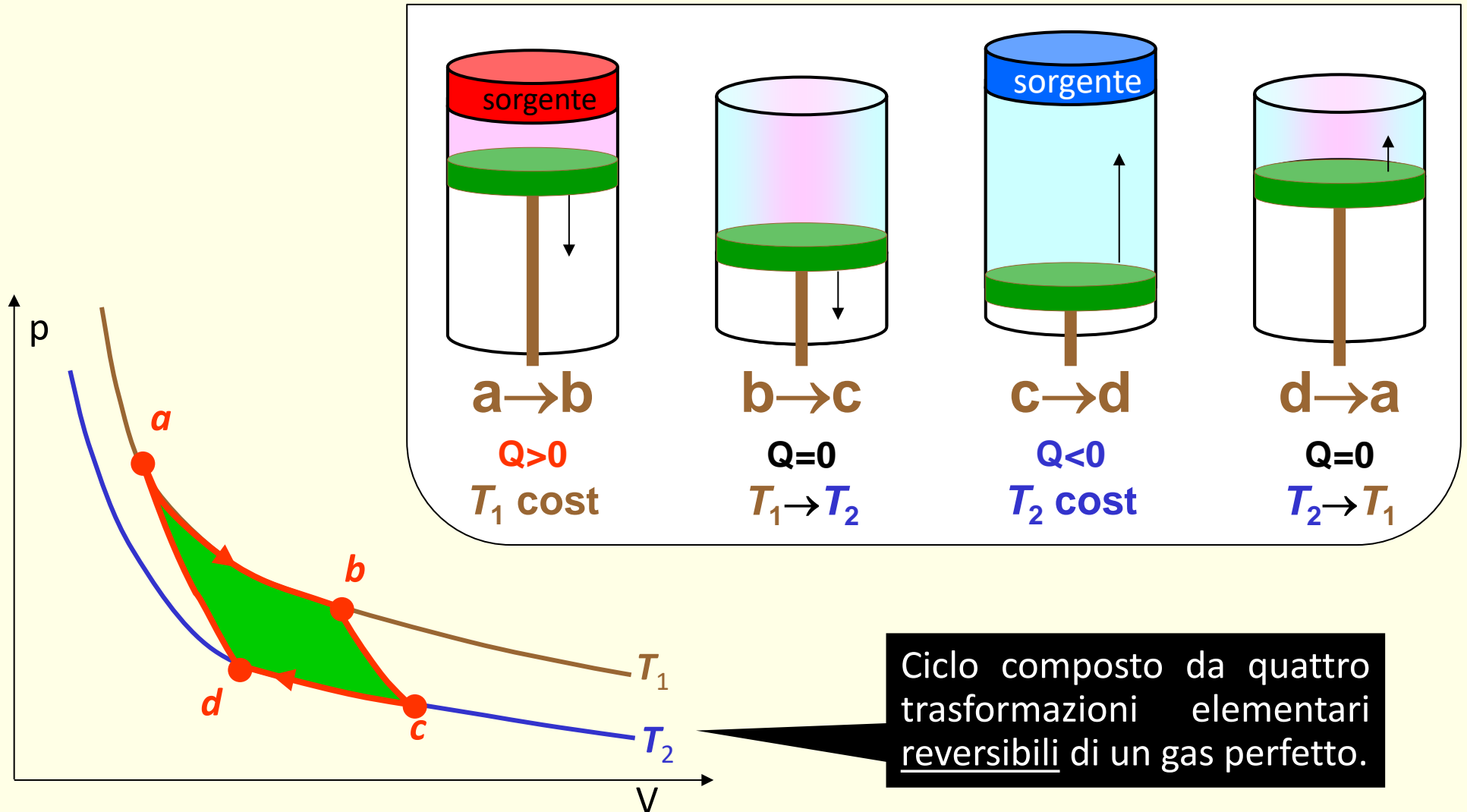
## 2° principio della termodinamica [2]

- due enunciati non indipendenti, ciascuno dimostrabile a partire dall'altro [facile, ma un po' artificioso, non lo facciamo ...] ;
- importanza della richiesta di “unico risultato”;
- quindi, occorre definire trasformazioni, in cui lo stato iniziale coincida con quello finale ( cicli ), e discutere  $Q$  e  $L$  in queste trasformazioni;
- definizione di “rendimento termodinamico di un ciclo”  $\eta^{(*)}$  :  
$$\eta \equiv |L| / |Q_{\text{assorbito}}| = ( |Q_{\text{assorbito}}| - |Q_{\text{ceduto}}| ) / |Q_{\text{assorbito}}| ;$$

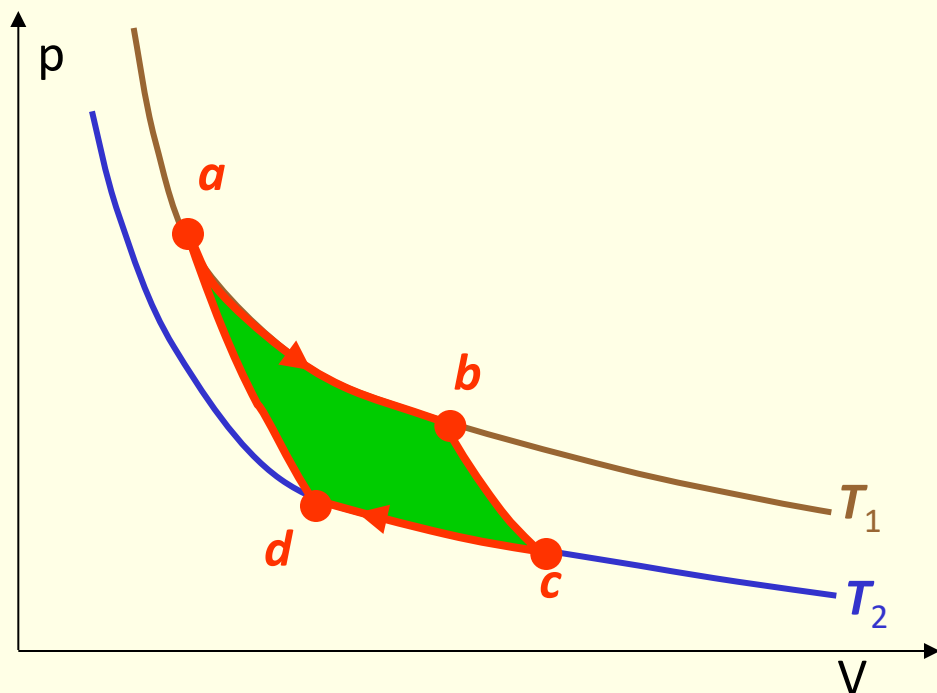
(\*) •  $|x|$  significa “valore assoluto” di  $x$ ;

• per il 1° principio, in un ciclo  $\Delta U = 0 \rightarrow L = Q_{\text{TOT}} = |Q_{\text{assorbito}}| - |Q_{\text{ceduto}}|$ .

# il ciclo di Carnot : definizione



# il ciclo di Carnot : bilancio



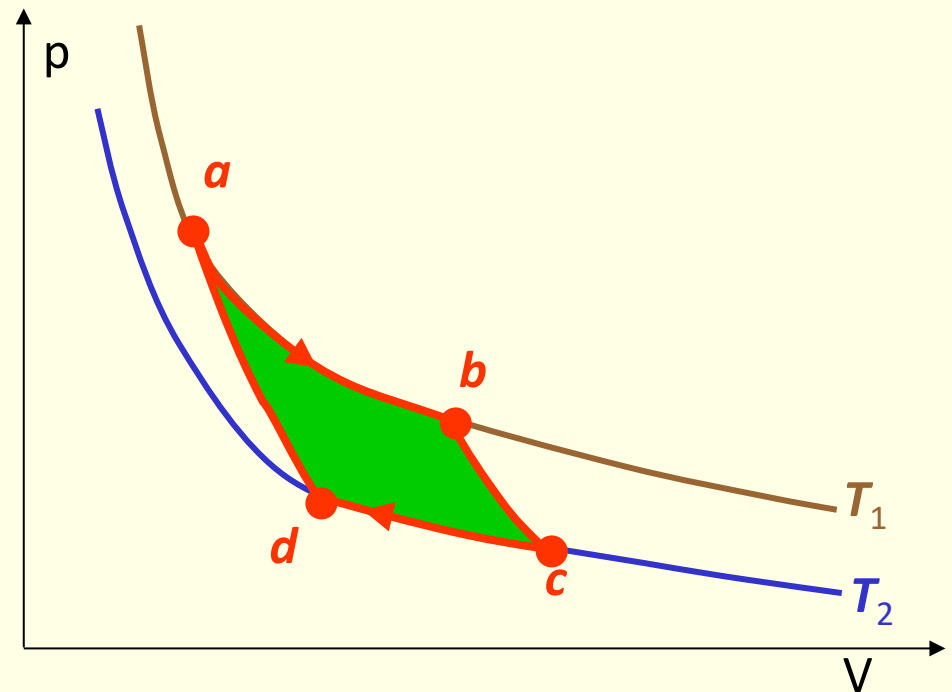
1. **ab** : isoterma a  $T = T_1$ ;
2. **bc** : adiabatica  $T_1 \rightarrow T_2$ ;
3. **cd** : isoterma a  $T = T_2$ ;
4. **da** : adiabatica  $T_2 \rightarrow T_1$ ;

$$L_{\text{TOT}} = \blacklozenge$$

	<i>ab</i>	<i>bc</i>	<i>cd</i>	<i>da</i>	TOT
<i>Q</i>	+	0	-	0	+
<i>L</i>	+	+	-	-	+
$\Delta U$	0	-	0	+	0

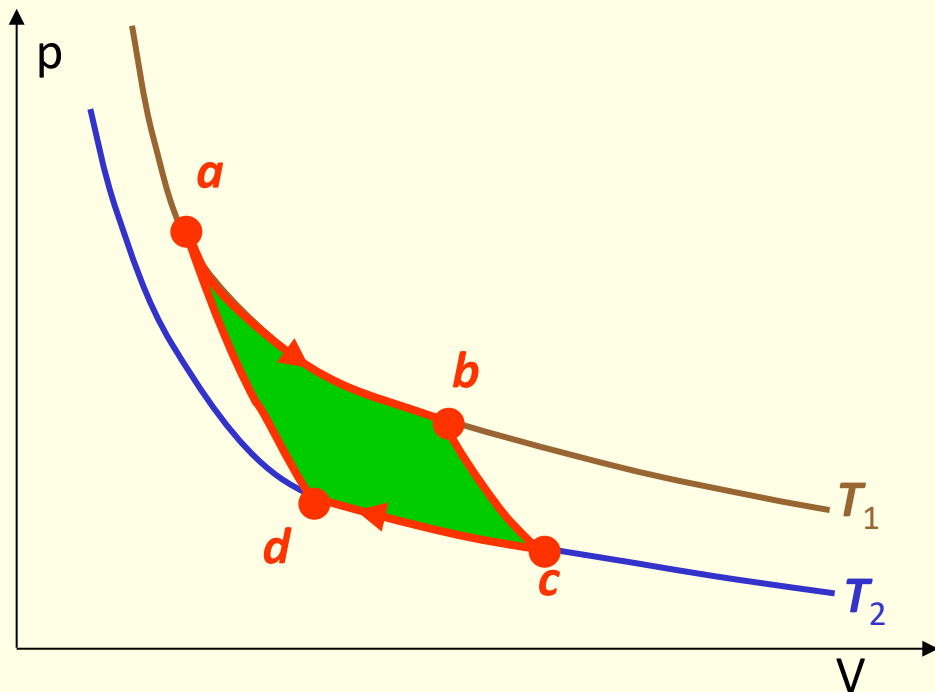
# il ciclo di Carnot : rendimento

- $Q_{ab} = L_{ab} = nRT_1 \ln(V_b / V_a) ;$
- $Q_{cd} = L_{cd} = -nRT_2 \ln(V_c / V_d) ;$  [NB :  $\ln(a/b) = -\ln(b/a)$  ]
- $|Q_{ab} / Q_{cd}| = T_1 / T_2 [ \ln(V_b / V_a) / \ln(V_c / V_d) ] ;$
- $T_1 V_b^{\gamma-1} = T_2 V_c^{\gamma-1} ;$
- $T_1 V_a^{\gamma-1} = T_2 V_d^{\gamma-1} ;$
- $(V_b / V_a)^{\gamma-1} = (V_c / V_d)^{\gamma-1} ;$
- $V_b / V_a = V_c / V_d ;$
- $|Q_{ab} / Q_{cd}| = T_1 / T_2 ;$
- $\eta = (|Q_{ab}| - |Q_{cd}|) / |Q_{ab}| =$   
 $= 1 - T_2 / T_1 .$



# ciclo di Carnot : conclusioni

- il ciclo di Carnot è reversibile : pertanto, possiamo pensare di percorrerlo in senso inverso ( $L < 0$ , "frigorifero");



- teorema di Carnot : "nessuna macchina termica operante tra le temperature  $T_1$  e  $T_2$  ( $T_2 < T_1$ ) può avere rendimento superiore al ciclo di Carnot" :

$$\eta_x \leq \eta_{\text{carnot}} = 1 - T_2 / T_1 ;$$



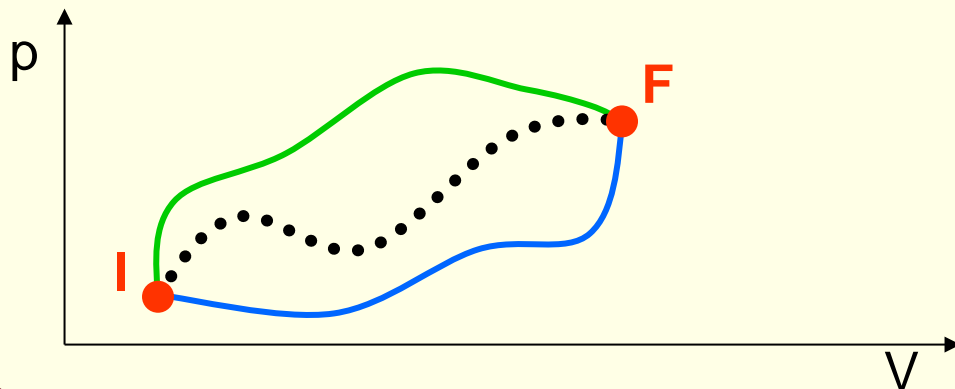


# entropia $S$ : trasf. irreversibili

- in una trasf. irreversibile,  $\Delta S = \int_I^F dQ / T$   
non è definita !!!

- soluzione :  $S$  è una funzione di stato ;

→ per calcolare  $\Delta S$  in una trasf. irreversibile, si sceglie una trasf. reversibile con gli stessi stati iniziale e finale, si calcola  $\Delta S_{\text{REV}}$  e si utilizza  $\Delta S_{\text{IRREV}} = \Delta S_{\text{REV}}$  ;



•••• IRREV. (non disegnabile)

— REV<sub>1</sub>;  $\Delta S_1 = \Delta S_2 = \Delta S_{\text{IRREV}}$

— REV<sub>2</sub>

# entropia di un gas perfetto

- consideriamo una qualsiasi trasformazione di un gas perfetto, tra uno stato  $I [p_I V_I T_I]$  e uno stato  $F [p_F V_F T_F]$  ;

- ricordiamo  $\Delta S$  lungo una qualsiasi trasf. reversibile tra  $I$  e  $F$  [vedi pag. prec.]:

- $dU = dQ - dL \rightarrow dQ = dU + dL$  ; [ tr. reversibile ]

- $dQ = n c_v dT + p dV = n c_v dT + n R T dV / V$  ; [ gas perfetto ]

- $dQ / T = n c_v dT / T + n R dV / V$  ;

- $\Delta S = \int dQ / T = n c_v \ln ( T_F / T_I ) + n R \ln ( V_F / V_I )$  ; [ TV ]

$$= n ( c_v + R ) \ln ( V_F / V_I ) + n c_v \ln ( p_F / p_I ) ; \quad [ T_F / T_I = p_F V_F / p_I V_I ]$$

- $\Delta S = n c_p \ln ( V_F / V_I ) + n c_v \ln ( p_F / p_I )$  ; [ pV ]

$$= n c_p \ln ( T_F / T_I ) + n ( c_v - c_p ) \ln ( p_F / p_I ) ; \quad [ V_F / V_I = T_F p_I / T_I p_F ]$$

- $\Delta S = n c_p \ln ( T_F / T_I ) - n R \ln ( p_F / p_I )$  ; [ pT ]

- le formule precedenti possono essere utilizzate per tutte le trasformazioni dei gas perfetti, reversibili e non.

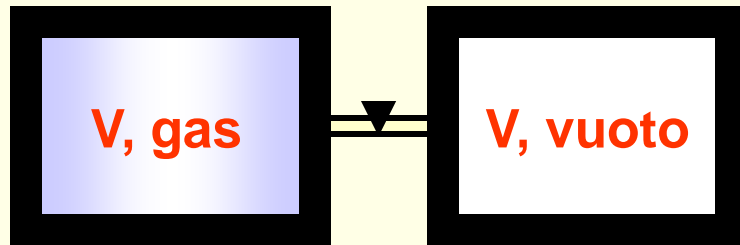
# entropia : espansione libera

- espansione libera  $V \rightarrow 2V$  :

$$Q = 0, L = 0 \rightarrow \Delta U = 0 \rightarrow T = \text{cost.}$$

~~$$\Delta S = \int dQ / T = 1/T \times \int dQ = Q / T = 0$$~~

no !!!

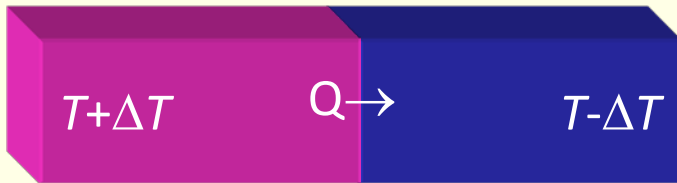


- calcoliamo lungo l'isoterma reversibile ( $\Delta U = 0$ ) :

$$\Delta S = \int dQ / T = 1/T \int dQ = 1/T \int dL =$$

$$= (1/T) nRT \ln ( V_F / V_I ) = nR \ln ( V_F / V_I ) = nR \ln 2 .$$

# entropia : riscaldamento irreversibile



- due corpi, entrambi di massa  $m$  e calore specifico  $c$ , posti a contatto, raggiungono l'equilibrio termico con una trasformazione non reversibile;
- calcoliamo le due variazioni di entropia utilizzando due trasformazioni reversibili, e.g. ottenute ponendo entrambi i corpi a contatto con termostati, e poi diminuendo lentamente la temperatura del termostato;
- $\Delta S_1 = \int dQ / T = mc \int dT / T = mc \ln (T_F / T_i) = mc \ln [ T / (T + \Delta T) ]$ ;
- $\Delta S_2 = \int dQ / T = \dots \dots \dots = mc \ln [ T / (T - \Delta T) ]$ ;
- $\Delta S_{TOT} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = mc \ln [ T^2 / ( T^2 - \Delta T^2 ) ]$ ;

NB  $\Delta S_{TOT} > 0$ .

# entropia : conclusioni

- “freccia del tempo” : in ogni trasformazione di un sistema isolato [cioè *trasf. spontanea*], l'entropia  $S$  aumenta o resta costante;  $S$  resta costante se (e solo se) la trasformazione è reversibile :

$$\text{sistema(1)} \rightarrow \text{sistema(2)} \Rightarrow \Delta S_{1 \rightarrow 2} \geq 0;$$

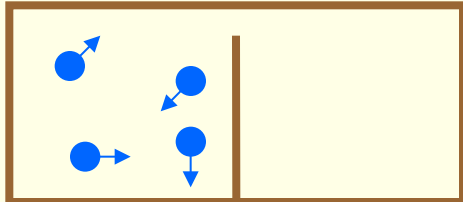
- entropia e probabilità : ogni macrostato corrisponde a molti microstati equiprobabili (ad esempio, cambiando posizione alle singole molecole, le variabili macroscopiche come  $p, V, T$  restano identiche); detto  $n$  il numero di microstati che corrispondono allo stesso macrostato, vale la relazione :

$$S = R/N_A \ln n = k \ln n \quad [k = R/N_A = \text{“costante di Boltzmann”}].$$

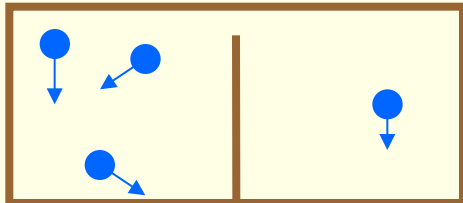
Conseguenze :

- “l'entropia dell'universo aumenta sempre” [vedi legge n. 1];
- i sistemi isolati (ad es. l'universo) evolvono *spontaneamente* verso (macro-)stati più probabili [ex. mescolamento di caffè e latte, espansione libera di un gas].

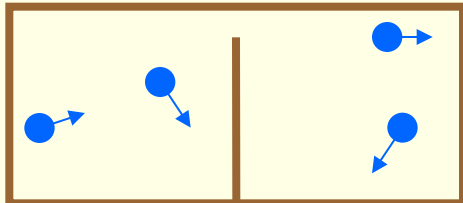
# entropia e probabilità : esempio



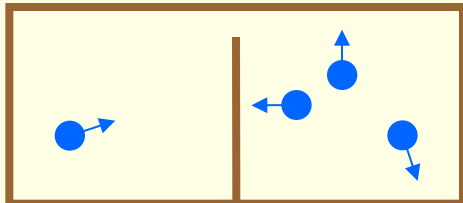
a)  $n=1$



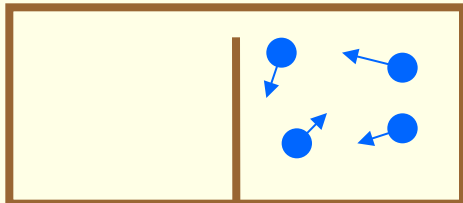
b)  $n=4$



c)  $n=6$



d)  $n=4$

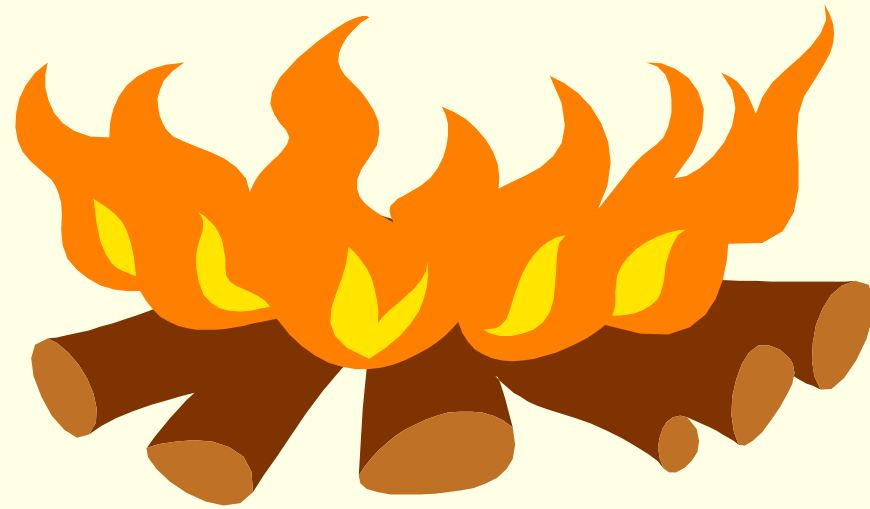


e)  $n=1$

Quattro molecole in una doppia cavità; dati  $p, V, T$  ci sono 5 macrostati, ciascuno con un numero di microstati (ex. lo stato c ha 6 microstati 12/34, 13/24, 14/23, 23/14, 24/13, 34/12).

$S (= k \ln n)$  è più alta nello stato c; pertanto, se ad es. il sistema si trova inizialmente nello stato a, esso evolverà spontaneamente verso lo stato c (cfr. espansione libera).

[NB l'esempio non è completamente corretto : le leggi termodinamiche valgono per  $N_{\text{molecole}}$  grande].



**Fine parte 3**