

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° = ghiaccio fondente (a pressione atmosferica);
- 100° = 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 “ α ” (in $[\text{gradi C}]^{-1}$) :

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

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

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



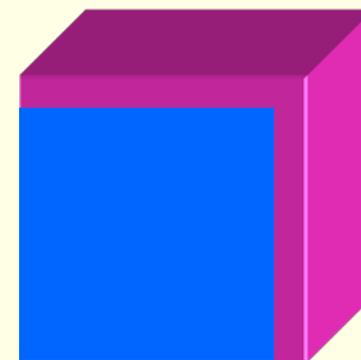
b) dilatazione di volume, parametro “ β ” :

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

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

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

[... segue ...]

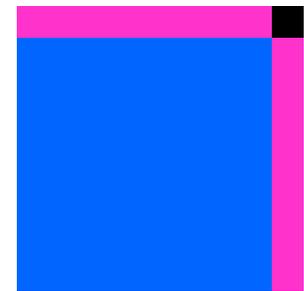
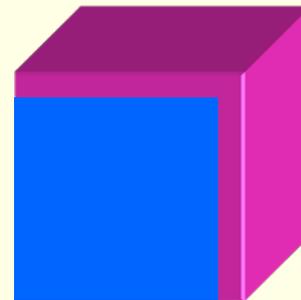


calcolo della dilatazione termica

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



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



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

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 = 6.02×10^{23} .

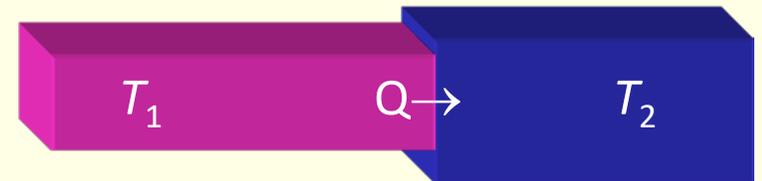
passaggi di calore

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

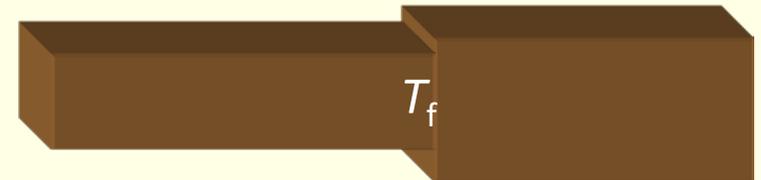
$$|Q(1 \rightarrow 2)| = |Q(2 \rightarrow 1)|;$$

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

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



$$T_1 > T_2$$



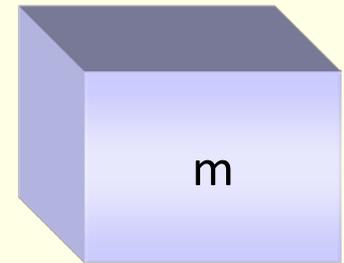
$$T_1 > T_f > T_2$$

cambiamenti di fase

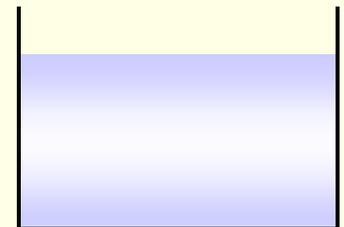
per certi valori critici dei parametri della materia (ex. ghiaccio a 0° a pressione atmosferica), una immissione di calore non provoca aumento di temperatura, ma un cambio di “fase” (stato di aggregazione della materia, ex. da solido a liquido);

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

$$Q = L m.$$



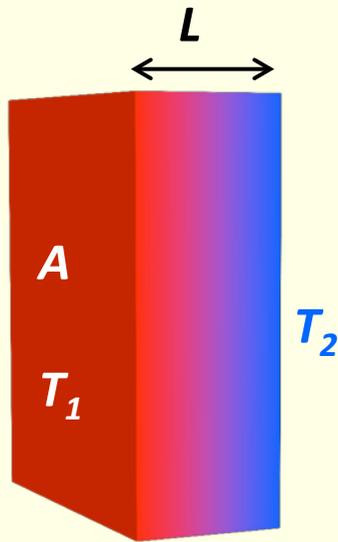
$$\downarrow Q = L m$$



trasmissione del calore : conduzione

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

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

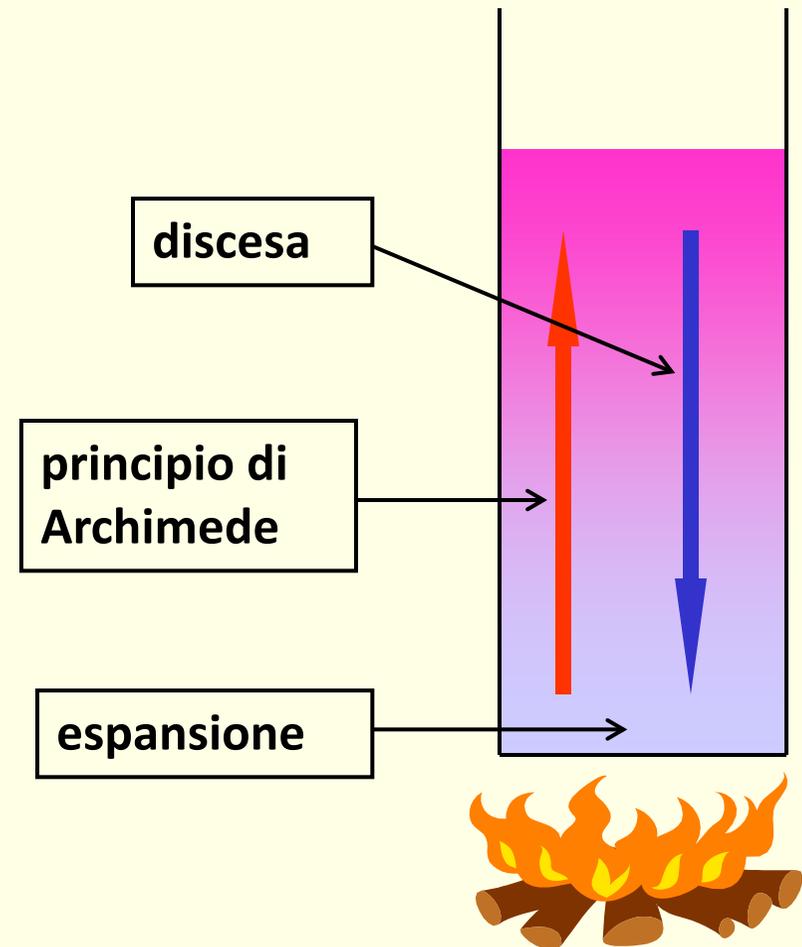


- k = coefficiente di conduzione, dipende dal materiale :
- metalli : k grande, 10÷500 W / (m K);
 - isolanti termici : k piccolo, .01÷1 W / (m K).

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 :

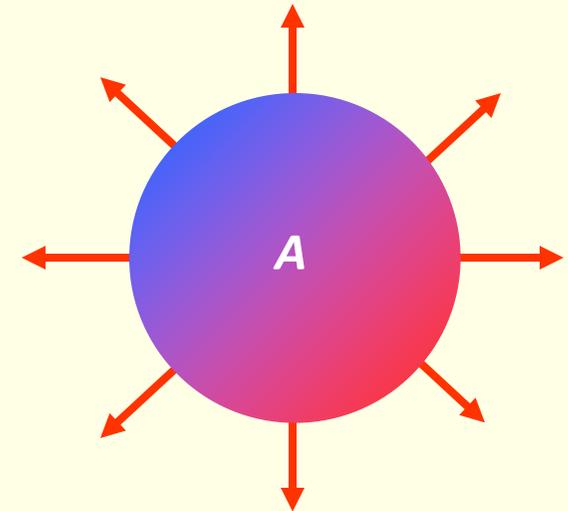
$$W_{\text{irr}} = \epsilon \sigma A T^4.$$

emittanza della
superficie (≤ 1)

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

temperatura
(Kelvin, vedi)

area del corpo
(m^2)



termodinamica

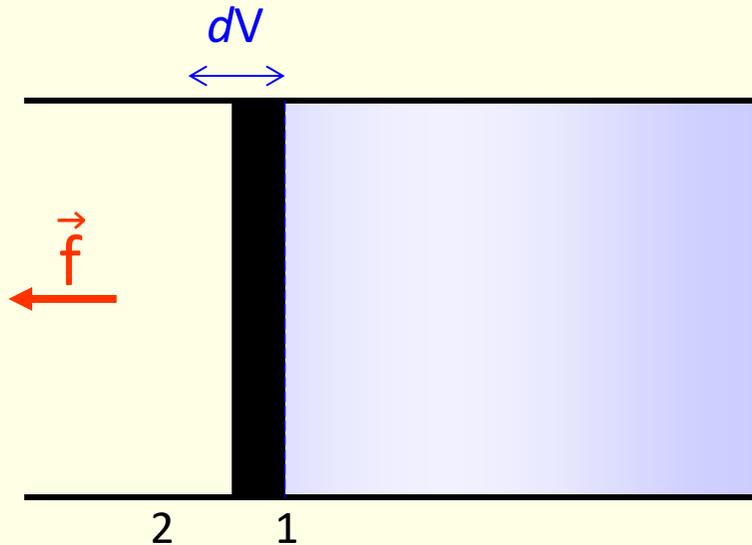
Concetti fondamentali (qui solo elenco, v. testo) :

- 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).

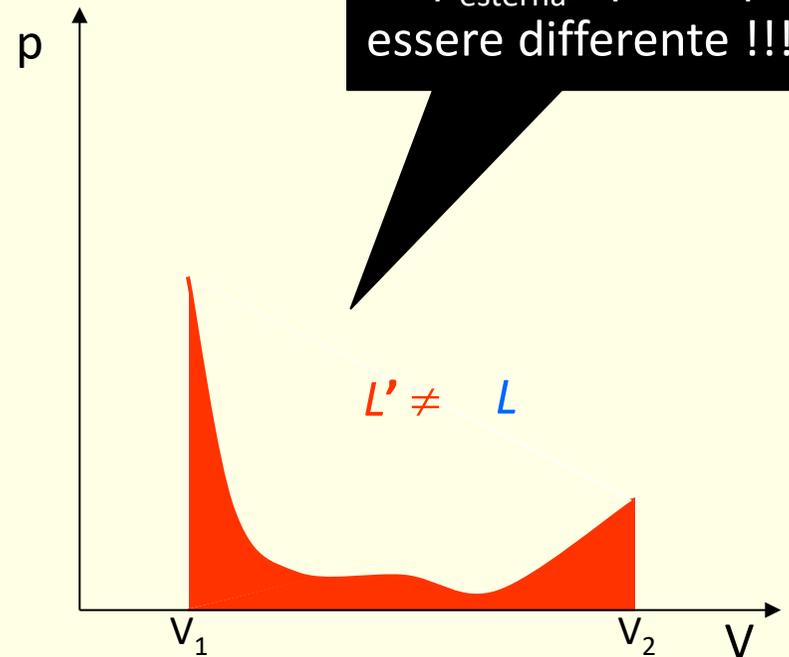
Lavoro in una trasformazione

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

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



NB : in questo esempio, $L > 0$



a parità di variazione di volume, L dipende da p_{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;

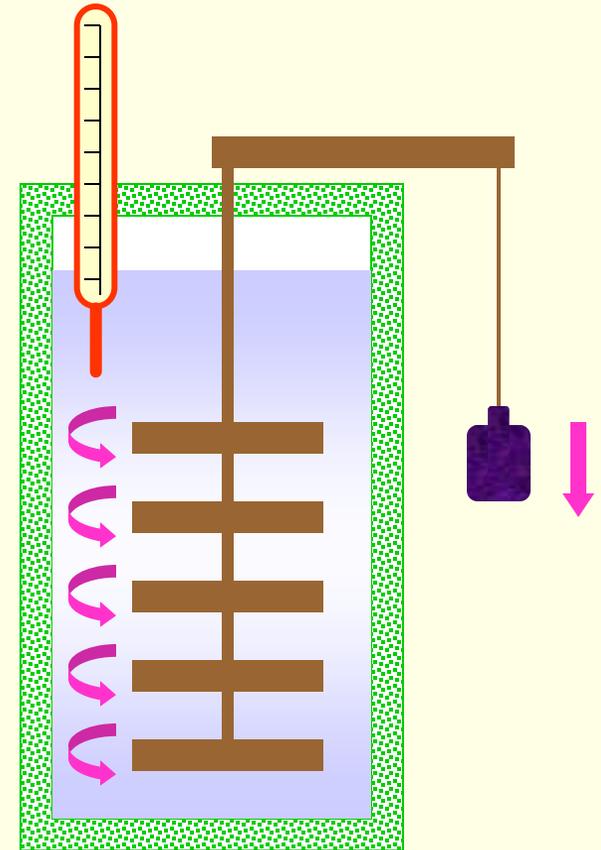
NB in letteratura, altre convenzioni :

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

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

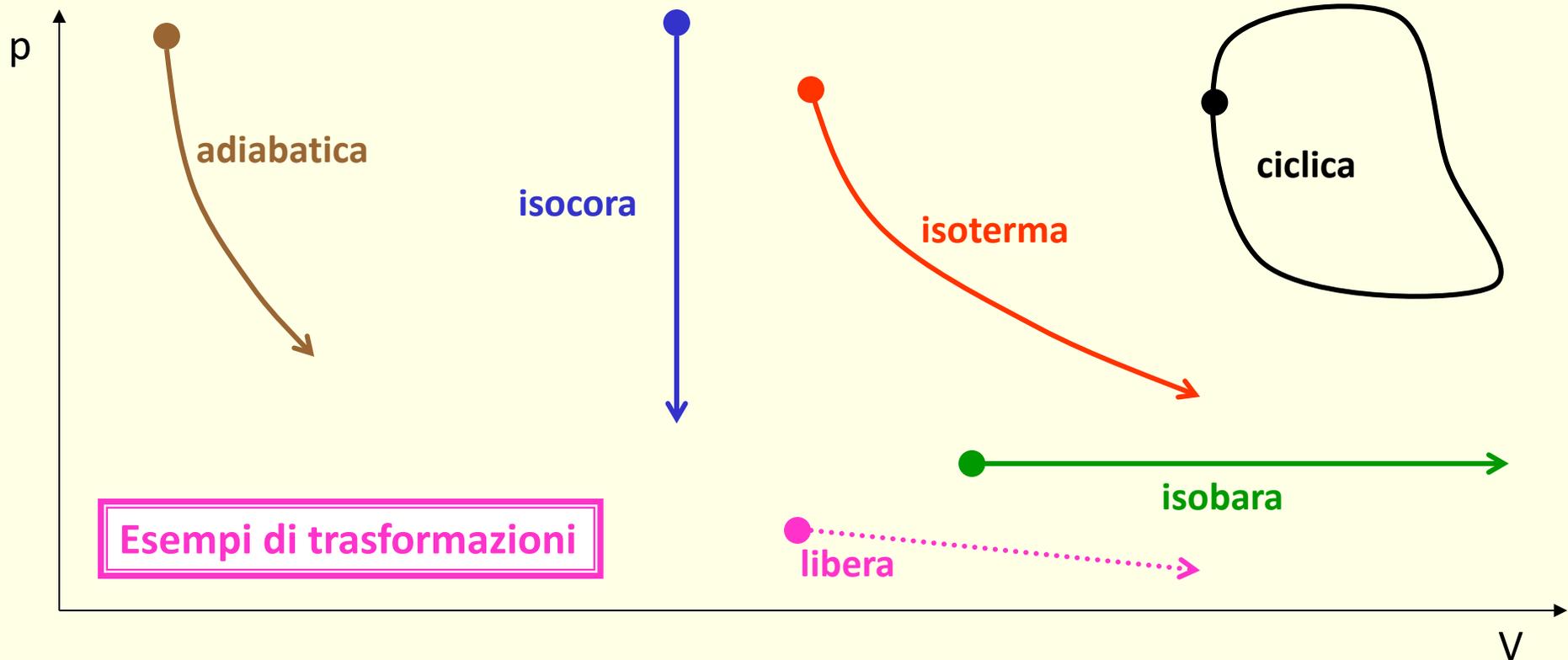
$$\underline{\Delta U = Q - L} :$$

- 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) : $p = 0$; $Q = L = 0 \rightarrow \Delta U = 0$.

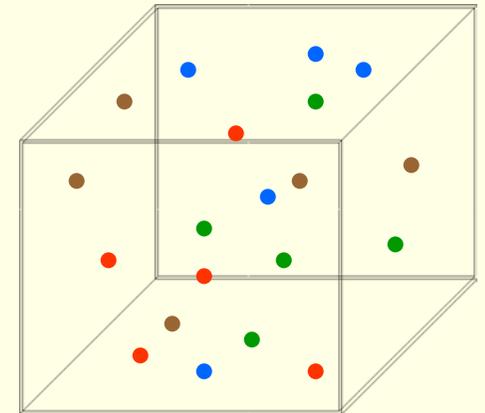
grafici di trasformazioni adiabatiche, isocore, isobare, isoterme, cicliche, libere



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, ρ 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 :

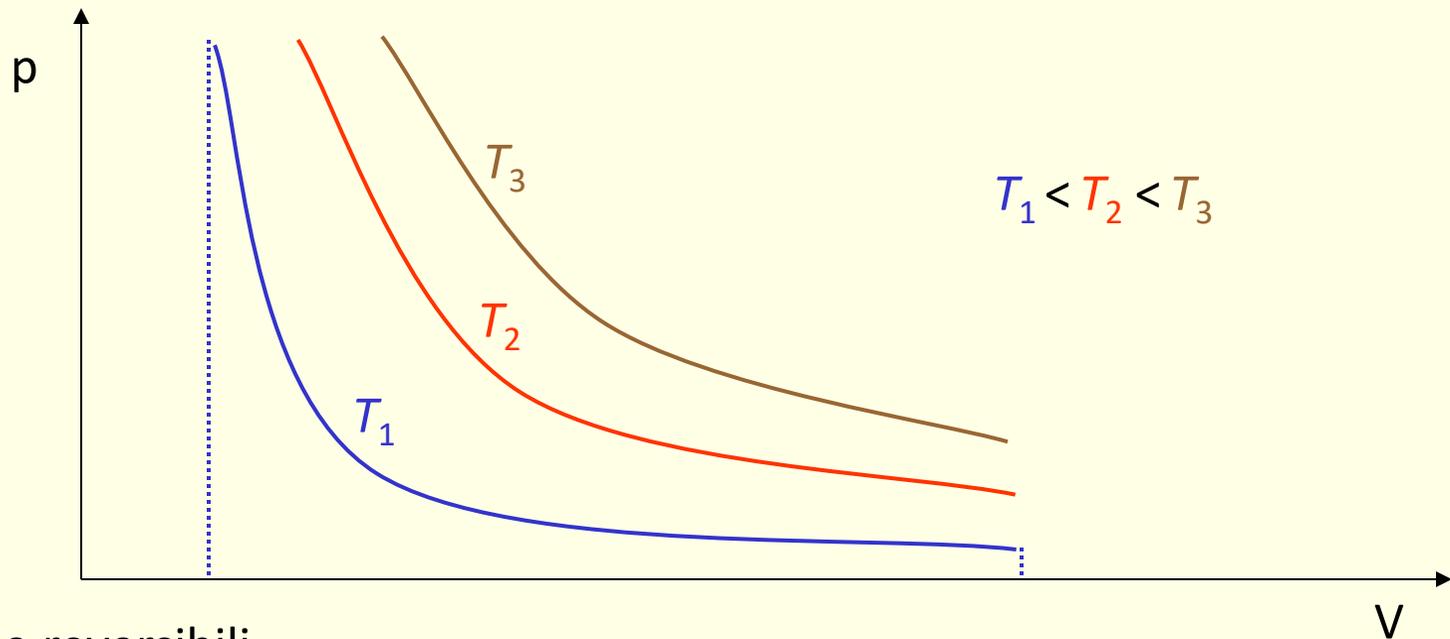
$$p V = n R T$$

- p : pressione del gas;
- V : volume occupato;
- n : numero di moli ($= n_{\text{molecole}} / N_A$, oppure m / m_{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 :

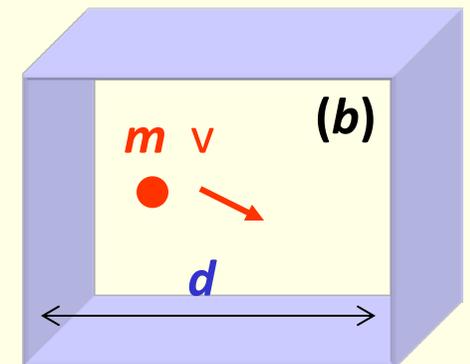
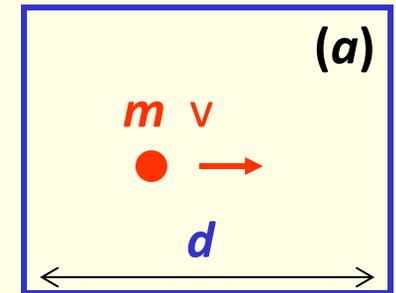
$$F_{\text{media}}^a = \Delta q / t_{2d} = 2 m v / [2 d / v] = m v^2 / d ;$$

- caso b : v con direzione qualsiasi;

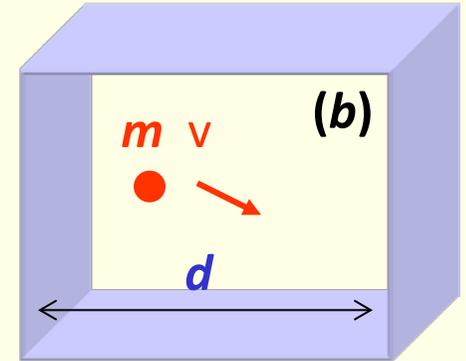
- in media, dal teorema di Pitagora :

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

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” = $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$:

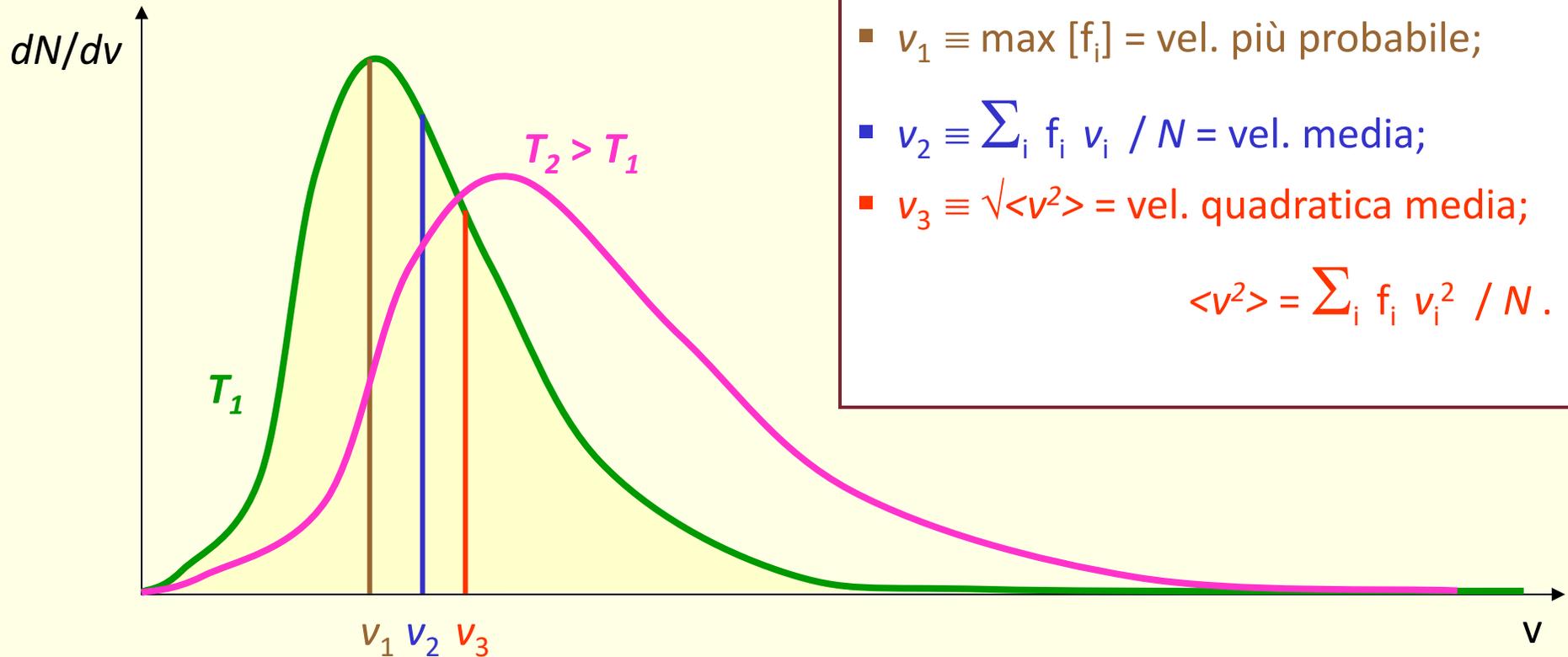
$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3pV}{nM}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

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]

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

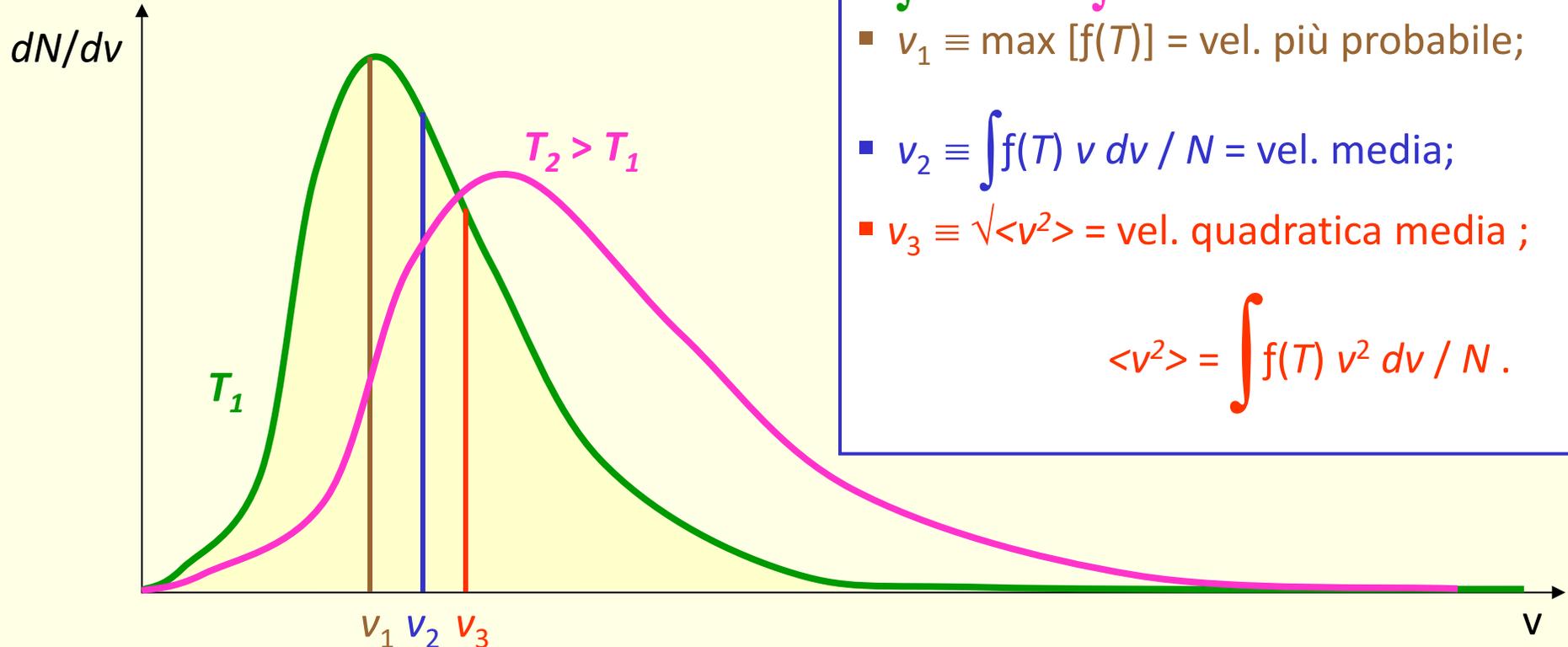


- $f_i \equiv$ numero di molecole con velocità $v_i \rightarrow f_i = f_i(T)$;
- $\sum_i f_i(T_1) = \sum_i f_i(T_2) = N$;
- $v_1 \equiv \max [f_i] =$ vel. più probabile;
- $v_2 \equiv \sum_i f_i v_i / N =$ vel. media;
- $v_3 \equiv \sqrt{\langle v^2 \rangle} =$ vel. quadratica media;

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

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* :

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

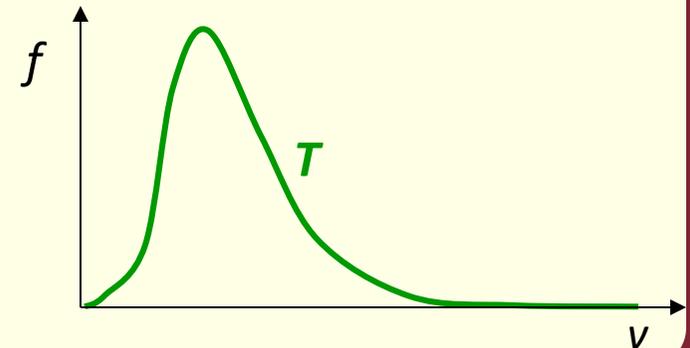
$$\begin{aligned} U &= \sum_i \frac{1}{2} m_i v_i^2 = \frac{1}{2} m \sum_i v_i^2 \times N / N = \frac{1}{2} N m \times \langle v^2 \rangle = \\ &= \frac{1}{2} N m \times 3 R T / M = 3 n R T / 2 ; \end{aligned}$$

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

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

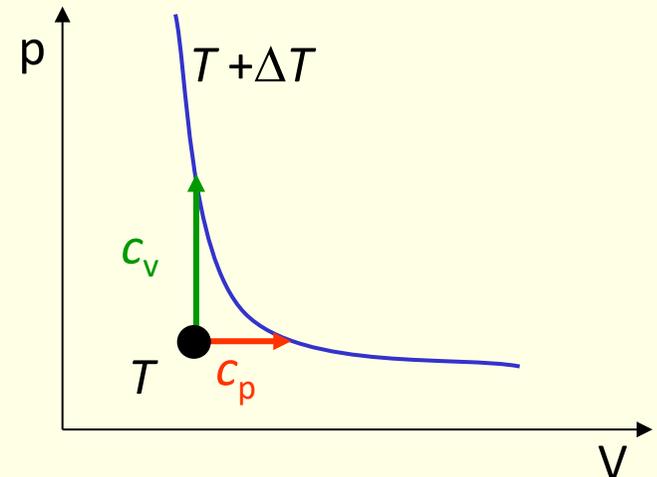
- curiosità : distribuzione di Maxwell $f(v)$:

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



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 ΔT , 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):

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

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

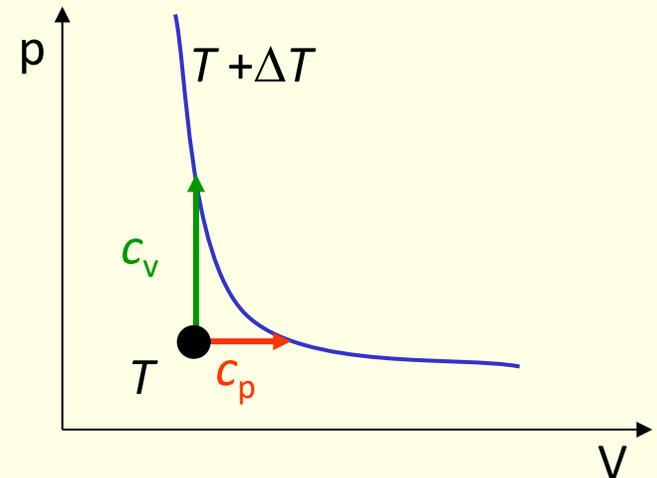
➤ $U = U(T) \rightarrow \Delta U_v = \Delta U_p$

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

$\rightarrow c_p - c_v = R$;

➤ monoatomico:

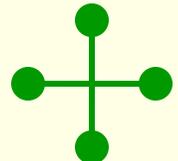
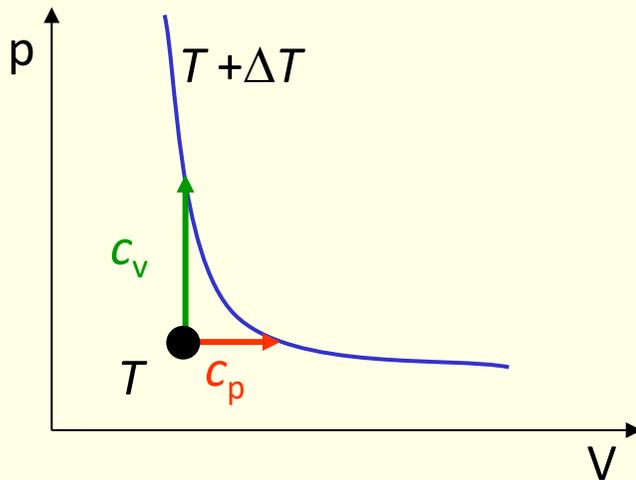
$c_p^{\text{mono}} = c_v^{\text{mono}} + R \rightarrow c_p^{\text{mono}} = 5 R / 2$.



calori specifici dei gas perfetti [3]

tabella riassuntiva per c_v , c_p , γ :

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



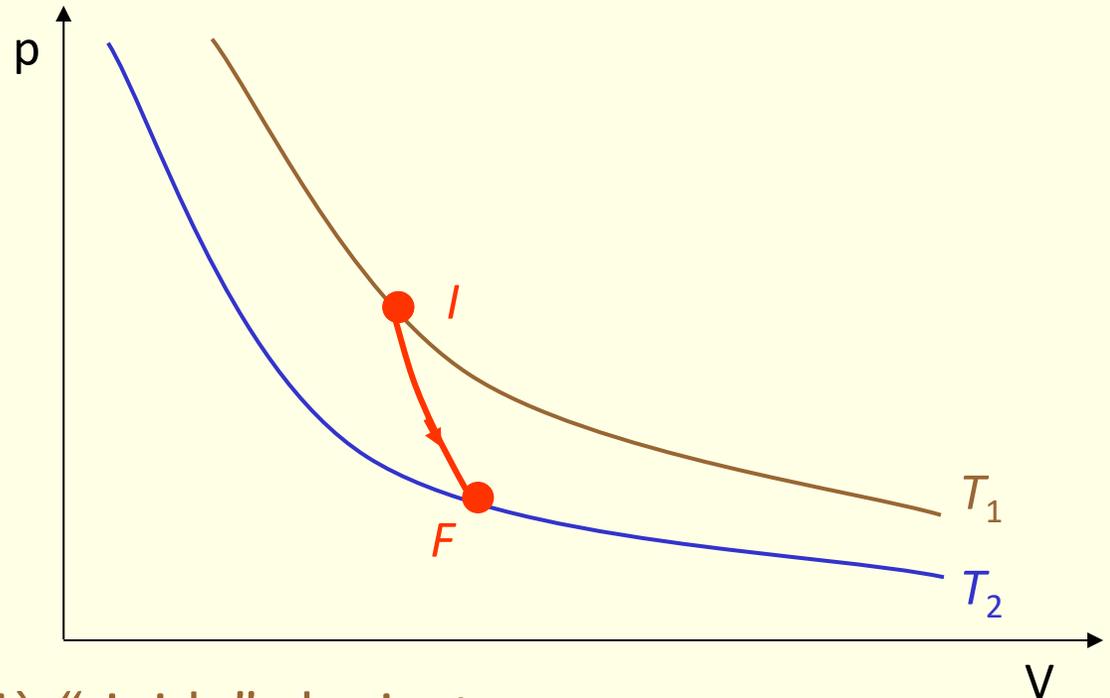
trasformazioni adiabatiche ($Q = 0$)

- 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;

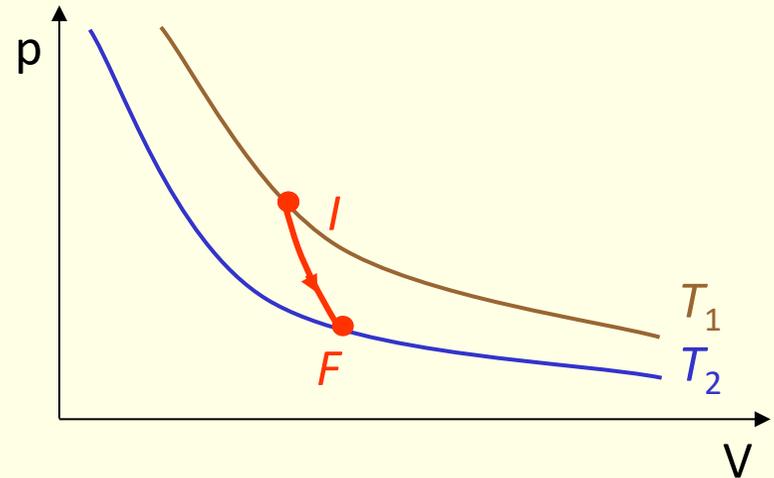
fisica : $Q = 0 \rightarrow \Delta U = -L \rightarrow$

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

legge delle adiabatiche

dimostrazione [per curiosità, non in programma] :

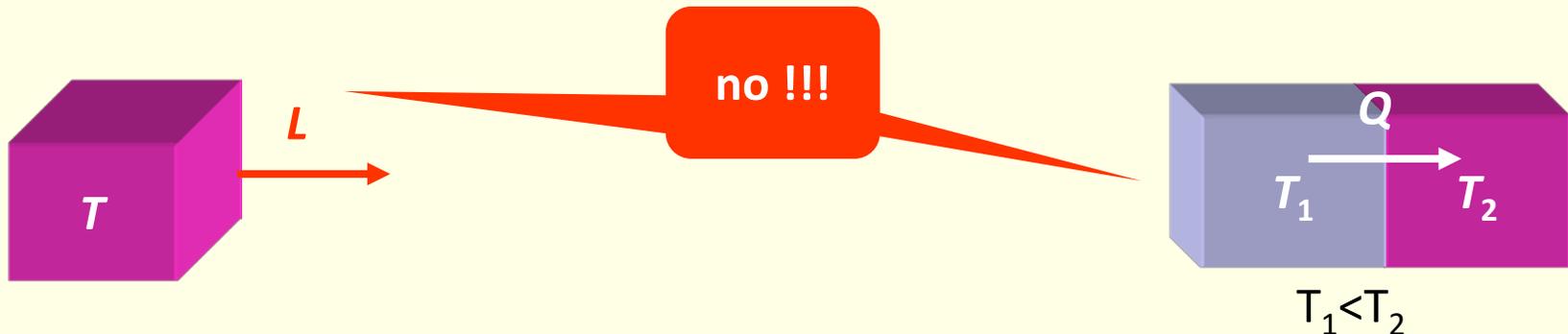
- 1° princ. $\rightarrow dU = nc_v dT = dQ - p dV = - p dV$;
- eq. gas $\rightarrow pdV + Vdp = nRdT = n(c_p - c_v)dT = nc_v dT (\gamma - 1)$;
- $- p dV (\gamma - 1) = p dV + V dp \rightarrow V dp = - \gamma p dV$;
- $dp / p = - \gamma dV / V$;
- $\ln (p_f / p_i) = - \gamma \ln (V_f / V_i) =$
 $= \ln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



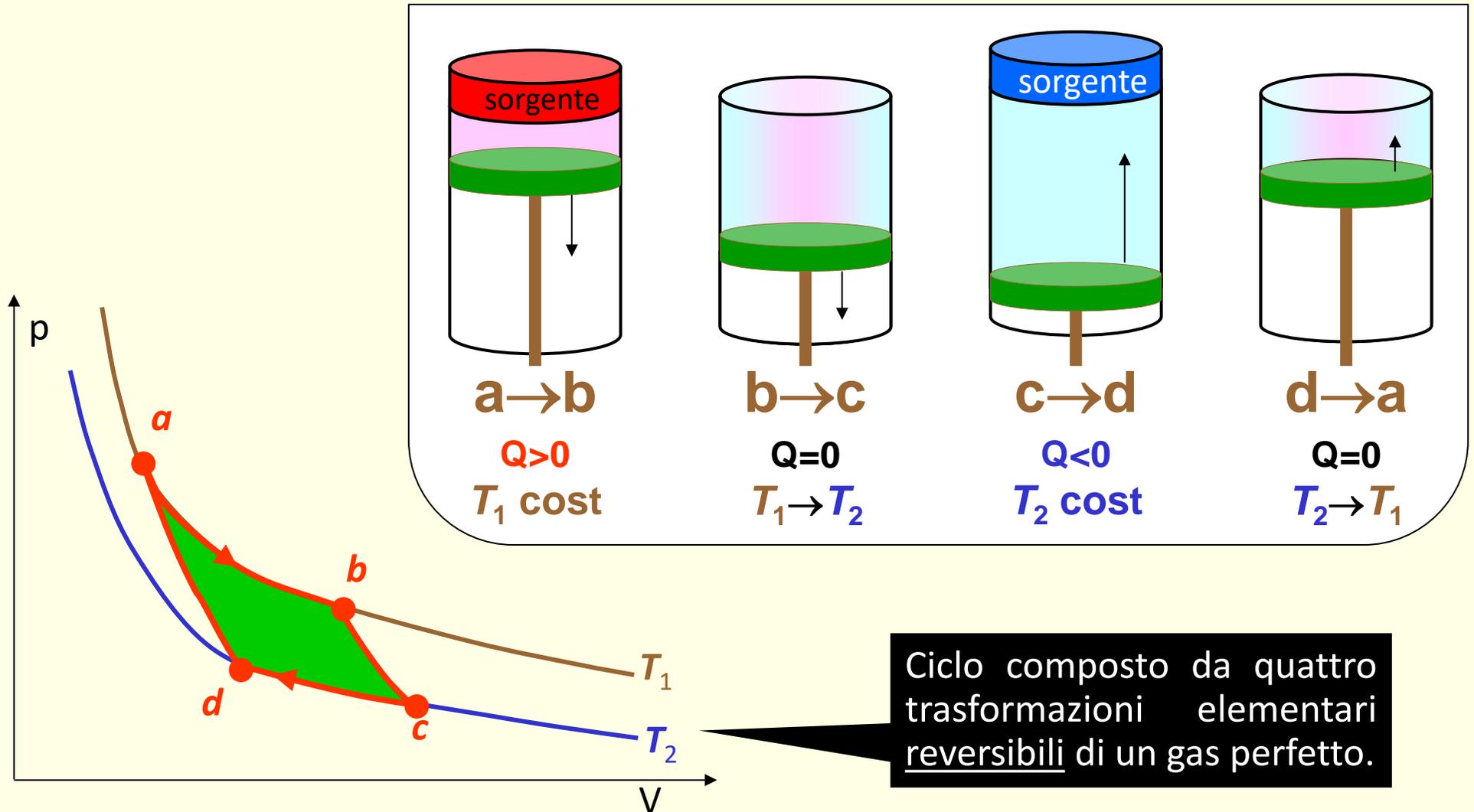
2° principio della termodinamica [2]

- 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” $\eta^{(*)}$:
$$\eta \equiv |L| / |Q_{\text{assorbito}}| = (|Q_{\text{assorbito}}| - |Q_{\text{ceduto}}|) / |Q_{\text{assorbito}}| ;$$

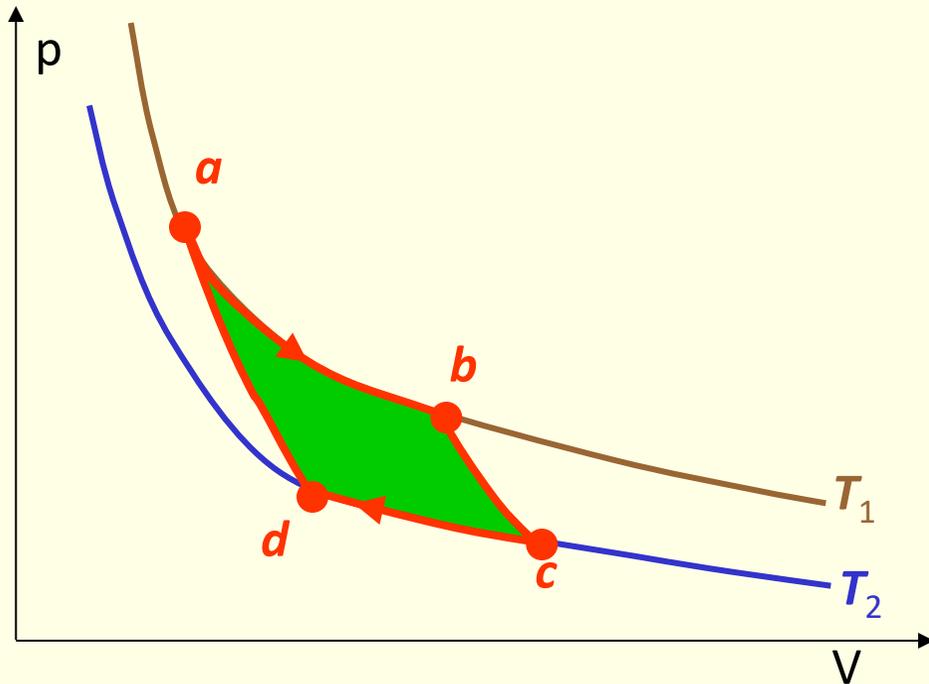
(*) • $|x|$ significa “valore assoluto” di x ;

• 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



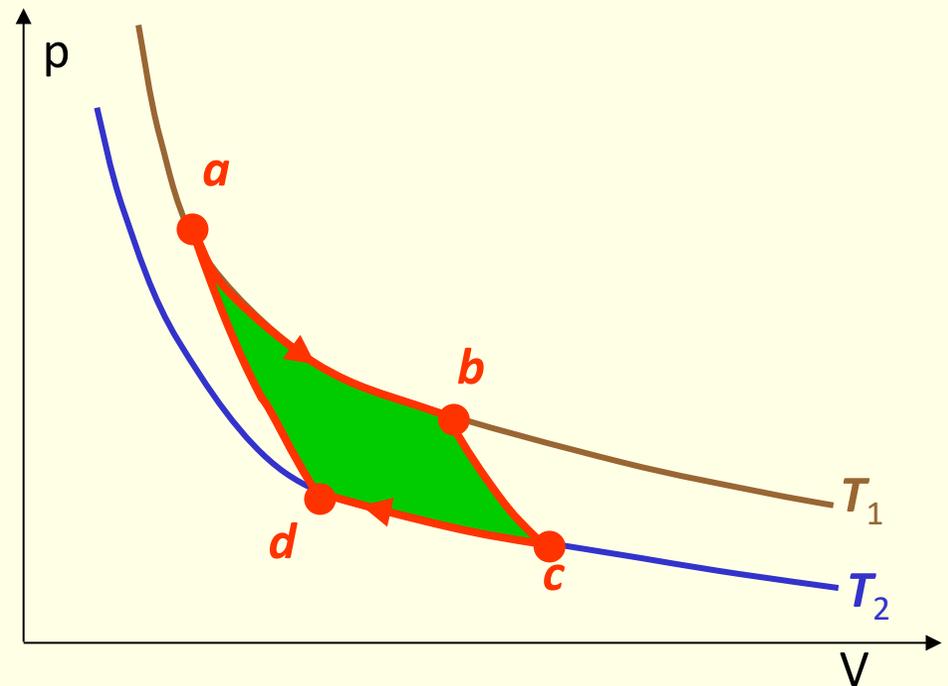
1. **ab** : isoterma a $T = T_1$;
2. **bc** : adiabatica $T_1 \rightarrow T_2$;
3. **cd** : isoterma a $T = T_2$;
4. **da** : adiabatica $T_2 \rightarrow T_1$;

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

	<i>ab</i>	<i>bc</i>	<i>cd</i>	<i>da</i>	TOT
<i>Q</i>	+	0	-	0	+
<i>L</i>	+	+	-	-	+
ΔU	0	-	0	+	0

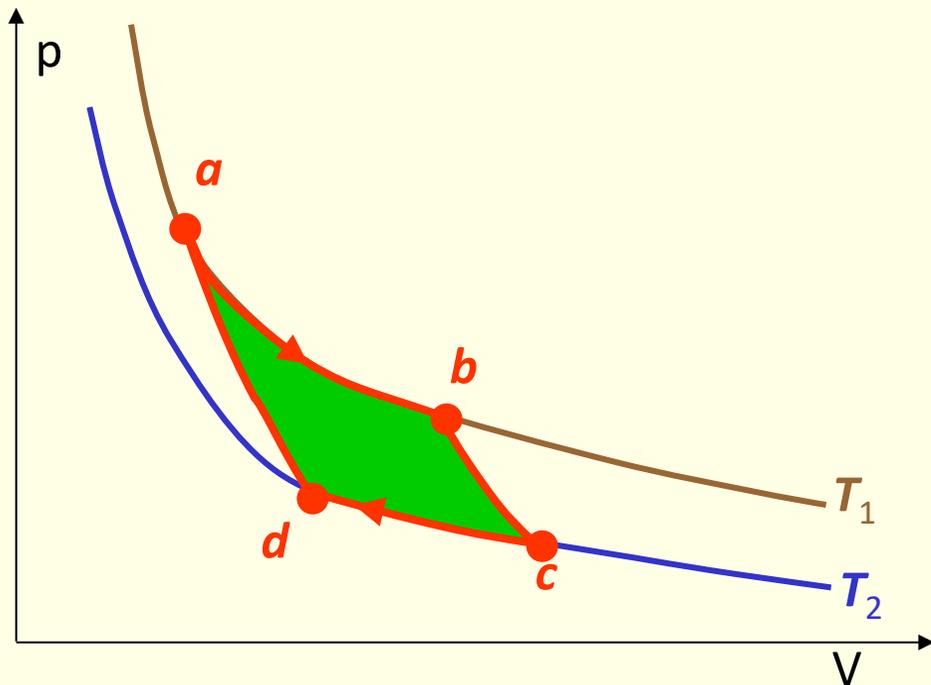
il ciclo di Carnot : rendimento

- $Q_{ab} = L_{ab} = nRT_1 \ln(V_b / V_a) ;$
- $Q_{cd} = L_{cd} = -nRT_2 \ln(V_c / V_d) ;$ [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" :

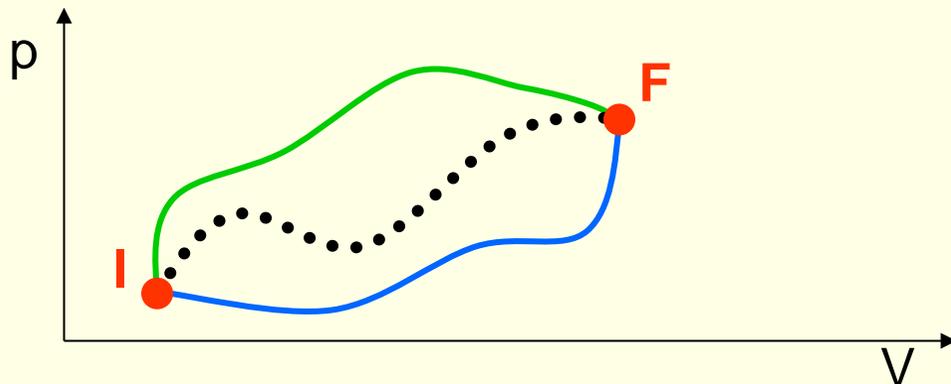
$$\eta_x \leq \eta_{\text{carnot}} = 1 - T_2 / T_1 ;$$

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



•••• IRREV. (non disegnabile)

— REV₁; $\Delta S_1 = \Delta S_2 = \Delta S_{\text{IRREV}}$

— REV₂

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 ΔS 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]

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

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

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

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

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

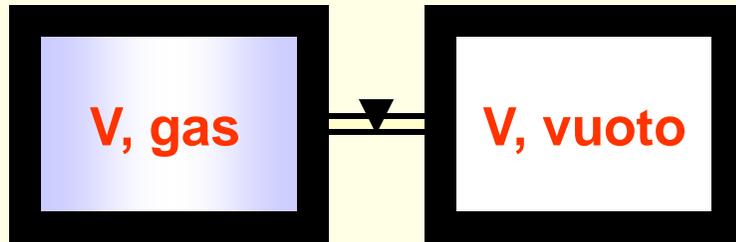
entropia : espansione libera

- 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;
- $\Delta S_1 = \int dQ / T = mc \int dT / T = mc \ln (T_F / T_i) = mc \ln [T / (T + \Delta T)]$;
- $\Delta S_2 = \int dQ / T = \dots \dots \dots = mc \ln [T / (T - \Delta T)]$;
- $\Delta S_{\text{TOT}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = mc \ln [T^2 / (T^2 - \Delta T^2)]$;

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

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 :

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

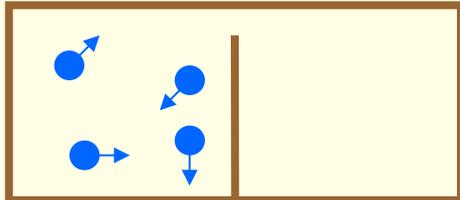
- entropia e probabilità : ogni macrostato corrisponde a molti microstati equiprobabili (ad esempio, cambiando posizione alle singole molecole, le variabili macroscopiche come p, V, T restano identiche); detto n il numero di microstati che corrispondono allo stesso macrostato, vale la relazione :

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

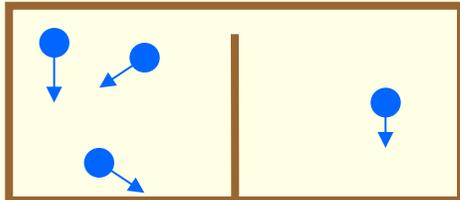
Conseguenze :

- “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].

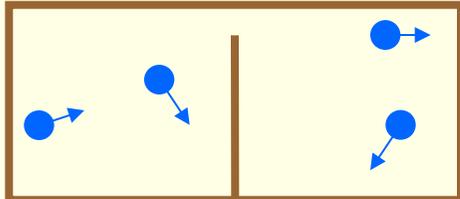
entropia e probabilità : esempio



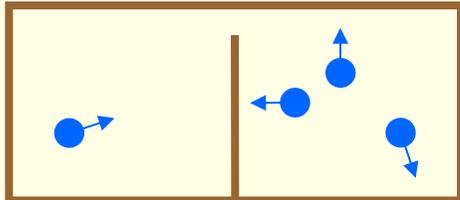
a) $n=1$



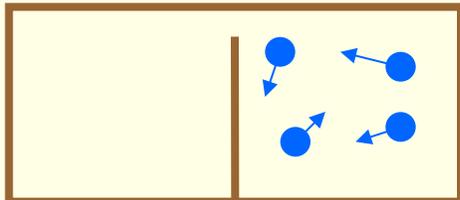
b) $n=4$



c) $n=6$



d) $n=4$

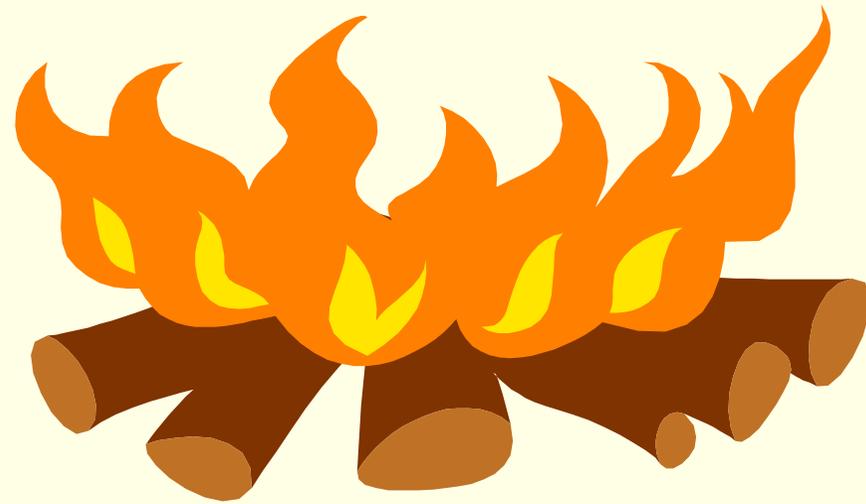


e) $n=1$

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_{molecole} grande].



Fine parte 3