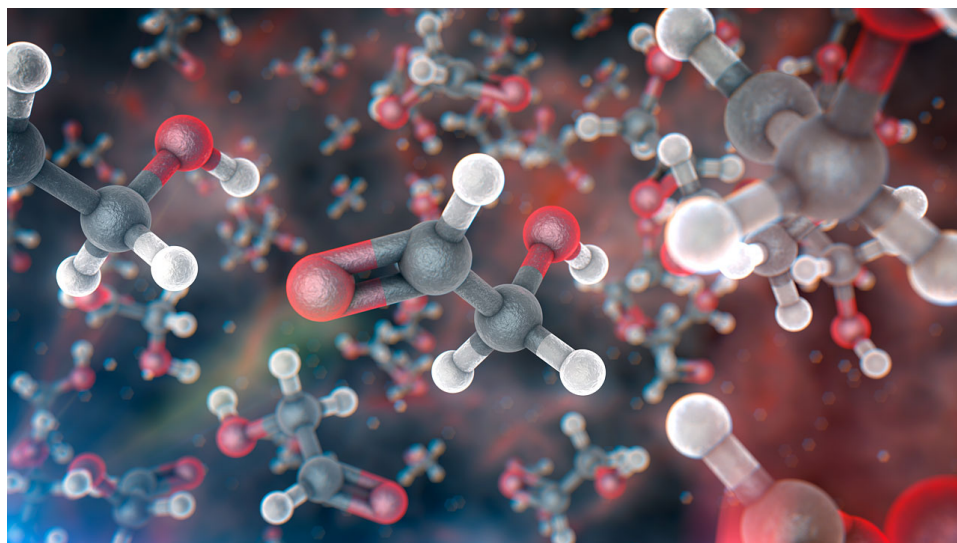


# Appunti di Termodinamica

Lorenzo Monacelli

13 febbraio 2013



# Indice

<b>1</b>	<b>La termodinamica</b>	<b>4</b>
1.1	Studiare un sistema complesso . . . . .	4
1.1.1	Il calore . . . . .	5
1.1.2	Capacità termica . . . . .	6
1.2	Trasformazioni termodinamiche . . . . .	6
1.2.1	Stati di un sistema . . . . .	6
1.2.2	Trasformazione reversibili o irreversibili . . . . .	6
1.2.3	Primo e secondo principio . . . . .	8
1.3	Lavoro . . . . .	8
1.4	Volume, pressione e temperatura . . . . .	10
1.4.1	Dilatazione volumica . . . . .	10
1.4.2	Dilatazione lineare . . . . .	11
1.4.3	Temperatura . . . . .	11
1.4.4	Gas perfetti . . . . .	11
<b>2</b>	<b>L'equazione di stato dei gas</b>	<b>13</b>
2.1	Il gas ideale . . . . .	13
2.1.1	Termometro a gas ideale . . . . .	14
2.2	Gas reali . . . . .	15
2.2.1	Approssimazione di Viriale . . . . .	16
2.3	Equazione di Van Der Waals . . . . .	17
2.3.1	Ricaviamo l'equazione . . . . .	19
2.3.2	Analisi dell'equazione di Van der Waals . . . . .	21
2.4	Prospetto PVT . . . . .	23
2.4.1	Solidi amorfi e trasformazioni del secondo ordine . . . . .	24
2.5	Evaporazione e Ebollizione . . . . .	25
2.5.1	Evaporazione . . . . .	25
2.6	Ebollizione . . . . .	26
2.7	Scambi di calore . . . . .	27
2.7.1	Conduzione . . . . .	27
2.7.2	Soluzione generale . . . . .	28
2.7.3	Convezione . . . . .	29
2.7.4	Irraggiamento . . . . .	29

<b>3</b>	<b>Primo principio della Termodinamica</b>	<b>30</b>
3.1	Calore . . . . .	30
3.1.1	Calore latente . . . . .	30
3.2	Esperimenti di Joule . . . . .	31
3.2.1	Il calorimetro . . . . .	33
3.3	Primo principio della termodinamica . . . . .	33
3.4	Seconda Esperienza Di Joule . . . . .	34
3.4.1	Calore specifico a volume costante e a pressione costante	35
<b>4</b>	<b>Adiabatica</b>	<b>37</b>
4.1	Adiabatica reversibile . . . . .	37
4.2	Adiabatica irreversibile . . . . .	39
4.2.1	Risoluzione quasistatica . . . . .	39
4.2.2	Risoluzione non quasistatica . . . . .	40
4.3	Limite di quasistaticità . . . . .	41
4.4	Differenze tra adiabatica reversibile e irreversibile . . . . .	42
4.4.1	Paradosso del volume . . . . .	43
<b>5</b>	<b>Teoria cinetica dei gas</b>	<b>44</b>
5.1	Gas microscopico . . . . .	44
5.2	Distribuzione delle velocità . . . . .	47
5.3	Pistone Adiabatico . . . . .	50
5.3.1	Approccio quasistatico . . . . .	52
5.3.2	Un nuovo modello cinetico per il pistone adiabatico . .	53
5.4	Entropia: definizione microscopica . . . . .	58
5.4.1	Distinguibilità e paradosso di Gibbs . . . . .	60
5.4.2	Effetti quantistici in Termodinamica . . . . .	61
<b>6</b>	<b>Secondo Principio della Termodinamica</b>	<b>62</b>
6.1	Enunciato di Kelvin . . . . .	62
6.2	Ciclo di Carnot . . . . .	63
6.2.1	Trasformazioni politropiche . . . . .	64
6.2.2	Rendimento di Carnot . . . . .	65
6.2.3	Teorema di Carnot . . . . .	66
6.3	Integrale di Clausius e Entropia . . . . .	67
6.3.1	L'entropia nei sistemi isolati . . . . .	70
6.4	Legge di Clausius-Capleyron . . . . .	71
<b>7</b>	<b>Potenziali termodinamici e Relazioni di Maxwell</b>	<b>74</b>
7.1	Energia interna, prima relazione di Maxwell . . . . .	74
7.2	Entalpia, seconda relazione di Maxwell . . . . .	75
7.2.1	Seconda relazione di Maxwell . . . . .	76
7.3	Energia libera di Helmholtz, terza relazione di Maxwell . . .	76
7.3.1	Terza relazione di Maxwell . . . . .	77

7.4	Energia libera di Gibbs . . . . .	78
7.4.1	Quarta relazione di Maxwell . . . . .	79
7.5	Transizioni di fase . . . . .	79
7.5.1	Transizioni di fase del second'ordine . . . . .	80
7.6	Relazione di Hayer . . . . .	82
<b>8</b>	<b>Esempi notevoli</b>	<b>84</b>
8.1	Paradosso della ruota dentata . . . . .	84
8.1.1	Problemi col dente d'arresto . . . . .	85
8.1.2	Macchina termica con la ruota dentata . . . . .	86
8.2	Elastomero reale . . . . .	88
8.2.1	Analisi statica . . . . .	88
8.2.2	Dinamica dell'elastomero . . . . .	91

# Capitolo 1

## La termodinamica

### 1.1 Studiare un sistema complesso

Iniziamo ad introdurre la termodinamica partendo da un esempio molto istruttivo: il pendolo.

Il pendolo è un sistema conservativo, in cui cioè si conserva l'energia meccanica, che può essere scritta come la somma di due componenti: l'energia cinetica, e un altro valore creato *ad hoc*: l'energia potenziale. Graficando la funzione nello spazio delle fasi otteniamo un'ellisse, come si vede in Figura 1.1. Se però consideriamo un pendolo nell'aria, le oscillazioni si smorzano sempre di più fino ad arrivare a fermare il pendolo.

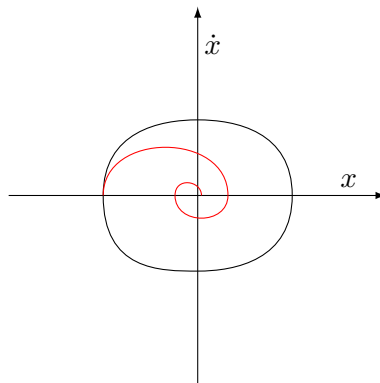


Figura 1.1: La figura mostra lo spazio delle fasi, l'ellisse in nero rappresenta il pendolo senza attrito, mentre la spirale rossa evidenzia il caso del pendolo con attrito. La dimensione dell'ellisse dipende dall'energia cinetica iniziale.

Il problema quindi resta da capire come studiare quello che succede durante l'interazione tra pendolo e aria. L'aria è un gas formato da tante molecole, potremmo studiare il risultato dell'interazione tra tutte le molecole del gas (nell'ordine di  $10^{23}$ ) e il pendolo, ma già nel corso di meccanica si

è visto l'impossibilità di risolvere analiticamente un sistema a 3 corpi. Figuriamocene uno con  $10^{23}$ . Per poter studiare il sistema occorre quindi fare delle approssimazioni di tipo statistico. Inoltre bisogna considerare che per corpi molto piccoli, come gli atomi o le molecole di un gas non valgono le leggi della meccanica classica, ma bisogna utilizzare le regole della meccanica statistica. Questa è basata sui principi della meccanica quantistica, sicuramente una base più precaria che non l'esperienza diretta.

Possiamo tuttavia scegliere un altro modo di affrontare il problema. Possiamo definire delle grandezze macroscopiche, facilmente misurabili empiricamente che ci diano informazioni su tutto il sistema.

La prima cosa che possiamo notare dopo che il pendolo si è fermato all'interno del nostro recipiente pieno d'aria è che la temperatura dell'aria si è scaldata un pochino. Possiamo suddividere concettualmente l'esperimento in due fasi, una molto veloce (il pendolo si ferma e l'aria si riscalda), e una più lenta (l'aria calda cede calore al pendolo, fin quando i due oggetti si portano alla stessa temperatura).

Schematizzando:

$$\begin{aligned} \text{FASE 1:} & \left\{ \begin{array}{ll} \textit{Pendolo} & T_0 \rightarrow T_o \\ \textit{Aria} & T_0 \rightarrow T_1 \end{array} \right. \\ \text{FASE 2:} & \left\{ \begin{array}{ll} \textit{Pendolo} & T_0 \rightarrow T_2 \\ \textit{Aria} & T_1 \rightarrow T_2 \end{array} \right. \end{aligned}$$

### 1.1.1 Il calore

Nella prima fase il pendolo compie un lavoro meccanico sul sistema, questo lavoro produce un aumento della temperatura dell'aria. Nella seconda fase il sistema è fermo. Come si può giustificare l'aumento di temperatura del pendolo? Non c'è nulla che fa un lavoro.

Possiamo affrontare il problema da un'altra ottica. Mentre nella prima fase si può parlare di uno squilibrio dinamico, nella seconda parliamo di **equilibrio termico**. Immaginatoci il pendolo<sup>1</sup> fatto come delle palline (atomi) legati tra loro con delle molle, gli urti con le molecole d'aria metteranno in moto queste palline che cominceranno ad oscillare.

Durante lo squilibrio termico abbiamo un trasferimento di **calore** tra il corpo più freddo e quello più caldo. Da questo possiamo intuire che la temperatura è in qualche modo collegata all'energia interna del sistema, e quindi l'energia meccanica che il pendolo possedeva all'inizio non è sparita, ma ha comportato un aumento della temperatura del gas, quindi un aumento della sua energia intera.

---

<sup>1</sup>O la massa del pendolo

Unendo le due fasi dell'esperimento possiamo passare a una formulazione intuitiva del primo principio della termodinamica: la variazione dell'energia interna di un gas è data dalla somma di lavoro fatto sul sistema e calore scambiato dal sistema:

$$\Delta U = L + Q$$

In realtà il primo principio della termodinamica usa segni differenti, a cui poi daremo l'opportuna spiegazione.

### 1.1.2 Capacità termica

Sorge una nuova domanda: qual è la temperatura finale  $T_2$ ? Dopo quanto tempo viene raggiunta?

Risposta: dipende dagli oggetti. Tra il pendolo e l'aria si stabilisce un flusso di calore, la temperatura finale dipende da una caratteristica dei due oggetti chiamata *capacità termica*, mentre la velocità con cui questa viene raggiunta è regolata dalla *conducibilità termica*.

## 1.2 Trasformazioni termodinamiche

### 1.2.1 Stati di un sistema

Un sistema termodinamico può essere analizzato macroscopicamente studiando alcune grandezze, in particolare *Pressione*, *Temperatura*, *Volume*.

Esiste sempre un'equazione che vincola queste tre grandezze. Questa equazione prende il nome di **legge di stato**, e può essere genericamente scritta in questo modo:

$$f(P, V, T) = 0$$

In alcuni casi particolari è possibile esplicitarla. La forma particolare di questa equazione dipende dallo Stato del sistema. Lo stato di un sistema è definito dalle tre grandezze di Pressione, Volume e Temperatura in una situazione di equilibrio termico.

### 1.2.2 Trasformazione reversibili o irreversibili

Adesso affronteremo quattro differenti esempi che ci serviranno per capire tutta la termodinamica. Nel primo caso prendiamo un recipiente pieno di aria contenuto in un isolante con un pistone, e comprimiamo velocemente il sistema (Figura 1.2).

Alla compressione notiamo intuitivamente che aumenta la temperatura e la pressione, mentre il volume diminuisce. Bisogna notare che se la compressione è repentina non abbiamo alcuna informazione dello stato del sistema tra l'inizio e la fine. Questo perché non è proprio possibile definire lo stato del gas, poiché lo stato è definito in una situazione di equilibrio termico, quindi non esistono valori intermedi di temperatura, pressione o volume.

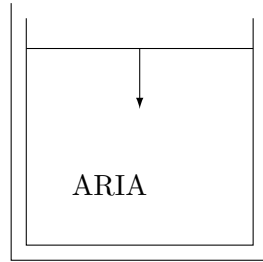


Figura 1.2: Esperimento A: gas sottoposto ad un pistone che viene compresso.

In questo caso si può graficare la pressione in funzione del volume specificando la non esistenza di stati interni con una linea spezzata (Figura 1.3

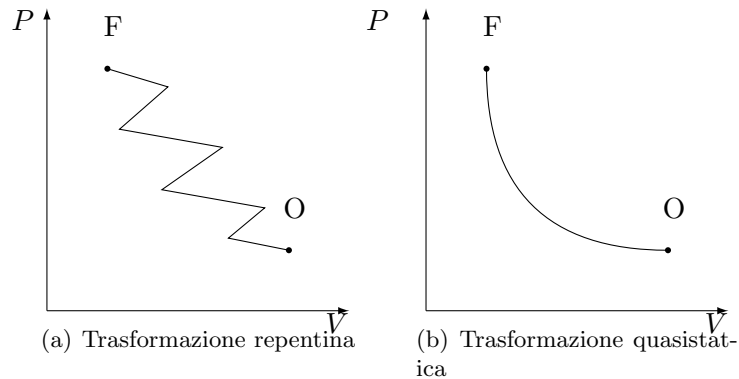


Figura 1.3: Esperimento A: Sono rappresentate sia la trasformazioni repentine che quella quasistatica.

Questo risultato che può sembrare deludente è dovuta all'estrema semplificazione della termodinamica. Abbiamo infatti rappresentato con appena tre grandezze un sistema di circa  $10^{23}$  molecole, è naturale che queste tre grandezze non bastino a descrivere la dinamica del sistema per passare da uno stato ad un altro.

Possiamo però risolvere questo problema se abbiamo l'accortezza di comprimere il pistone con grande lentezza, in maniera tale da far raggiungere, passettino per passettino, un equilibrio al sistema (e quindi uno stato con pressione, temperatura e volume definiti). In questo caso si parla di trasformazioni **quasistatiche**.

È chiaro che una trasformazione repentina<sup>2</sup> non può essere reversibile, poiché non esistono gli stati intermedi. Vice versa non è detto che una trasformazione quasistatica sia reversibile.

<sup>2</sup>E quindi non quasistatica



Prendiamo ad esempio un esperimento in cui in una cassa di aria isolata termicamente viene posta una bicicletta in rotazione frenata da un freno. Se facciamo avvenire la trasformazione in maniera molto lenta, una volta raggiunto lo stato finale, non sarà più possibile tornare indietro alle condizioni iniziali, anche se noi abbiamo proceduto con una trasformazione quasistatica.

### 1.2.3 Primo e secondo principio

Il primo principio della termodinamica regola gli scambi di calore e lavoro, e come questi fanno variare l'energia interna dei gas, può essere visto dentro uno qualunque degli esperimenti fatti. Ma il principio che regola effettivamente se una trasformazione è o meno reversibile è il secondo principio.

In poche parole il secondo principio della dinamica afferma che se una trasformazione è quasistatica, e c'è uno scambio di lavoro tra i sistemi, la trasformazione è reversibile, altrimenti no.

Tutti questi argomenti saranno trattati in maniera molto più approfondita nei capitoli successivi.

## 1.3 Lavoro

Immaginiamo di gonfiare un palloncino soffiandoci dentro. Quanto vale il lavoro che facciamo per far aumentare il volume del palloncino? Ignoriamo per un attimo la resistenza elastica del palloncino, e supponiamo che la pressione interna e quella esterna debbano essere uguali perché il sistema si trovi in equilibrio. Quindi immaginiamo di introdurre aria nel palloncino molto lentamente in modo da procedere in maniera quasistatica.

Calcoliamoci il lavoro infinitesimale fatto dalla forza di pressione:

$$dL = d\vec{F} \cdot dl \hat{n}$$

Come si nota dalla Figura 1.4 il prodotto scalare può essere inteso come il prodotto dei moduli, perché lo spostamento  $dl$  è parallelo alla forza<sup>3</sup>.

Ma  $dF = PdS$ , quindi:

$$dL = P dS dl$$

Ora integriamo lungo tutta la superficie, sfruttando il fatto che la Pressione è costante all'interno di tutto il palloncino.

$$dL = P \cdot S \cdot dl = P dV$$

---

<sup>3</sup>La forza di cui stiamo parlando è una forza di pressione, questo significa che è sempre diretta ortogonalmente alla superficie.

Questa è la generica relazione di lavoro infinitesimale, per le trasformazioni quasistatiche. Il segno del lavoro dipende da una scelta convenzionale. Si sceglie come positivo il lavoro fatto dal sistema verso l'esterno (come in questo caso, che si tratta di un'espansione), negativo quello fatto dall'ambiente sul sistema (come ad esempio una compressione).

In generale il lavoro fatto per andare da uno stato iniziale  $i$ , ad uno stato finale  $f$  dobbiamo conoscere la relazione che lega  $P$  a  $v$ :

$$L = \int_i^f P dV$$

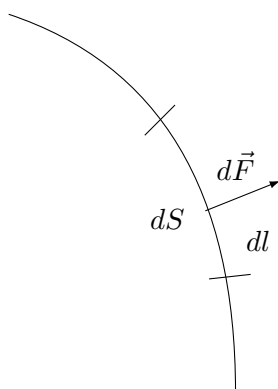


Figura 1.4: Ingrandimento della superficie di palloncino, dove l'elementino di superficie  $dS$  è sottoposto ad una forza  $d\vec{F}$  che lo fa spostare di un tratto  $dl$

Questo ci dice che in termodinamica il lavoro è l'aria sotto la curva nel grafico Pressione-Volume.

Questo implica che **il lavoro non è una funzione di stato**, in quanto dipende strettamente dal percorso fatto per spostarsi da uno stato  $A$  ad un altro stato  $B$ .

In particolare non è affatto detto che il lavoro fatto durante un percorso chiuso è nullo, sulla base di questo principio si sviluppano i cosiddetti *cicli* termodinamici, in cui viene prodotto lavoro tornando sempre alle condizioni iniziali.

Al contrario l'energia interna di un sistema è una funzione che dipende esclusivamente dai valori di pressione-volume-temperatura. **l'energia interna è una funzione di stato**, in quanto non dipende dal particolare percorso che facciamo.

È naturale riprendere la relazione vista poco fa:

$$\Delta U = Q + L$$

Vediamo come due relazioni che non sono funzioni di stato se sommate danno una funzione di stato.

Nel caso generico in cui non ci troviamo nell'ipotesi di quasistaticità possiamo considerare la pressione esterna al posto di quella interna:

$$dL = P^{ext} dV \rightarrow \text{SEMPRE}$$

## 1.4 Volume, pressione e temperatura

### 1.4.1 Dilatazione volumica

Vogliamo calcolare la variazione del volume, al variare di temperatura e pressione, questo possiamo facilmente calcolarlo analiticamente considerando il differenziale totale della funzione  $V(T, P)$ .

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$$

Allo stesso modo possiamo approssimare ai polinomi di Taylor del primo ordine:

$$V(T) = V(T_0) \cdot (1 + \beta \Delta T)$$

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

$$\frac{\Delta V}{\Delta T} = \beta V$$

Il che vuol dire che in prima approssimazione vale la seguente relazione:

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \beta V \tag{1.1}$$

Analogamente può essere fatto il calcolo per l'altra derivata parziale, avendo l'accortezza di scegliere opportunamente la costante  $k$  definita in questo modo:

$$\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{k} V \tag{1.2}$$

Il coefficiente  $\beta$  è detto coefficiente di dilatazione termica,  $k$  è detto coefficiente di compressibilità. Il segno negativo serve per non avere nelle tabelle valori di  $k$  minori di zero, e tanto più  $k$  è grande meno si deve comprimere il volume. A questo punto la formula finale di compressione del volume:

$$dV = \beta V dT - \frac{1}{k} V dP \tag{1.3}$$

### 1.4.2 Dilatazione lineare

Allo stesso modo possiamo in prima approssimazione considerare la dilatazione di una sbarretta di solido lineare in  $\Delta T$ .

$$L = L(T_0) (1 + \alpha \Delta T)$$

Qual è la relazione tra  $\alpha$  e  $\beta$ ? Semplice consideriamo la dilatazione del volume:

$$V = L^3 = L_0^3 (1 + \alpha \Delta T)^3$$

Scartiamo tutti i termini in cui compaiono le potenze di  $\Delta T$  e otteniamo:

$$V = V_0 + 3\alpha V_0 \Delta T$$

Che se la confrontiamo con la formula (1.3) risulta subito che  $\beta = 3\alpha$ .

### 1.4.3 Temperatura

Una volta studiato il fenomeno di dilatazione volumica è possibile tarare un termometro. Il primo sistema termometrico usato è quello di Celsius, che mette allo 0 la temperatura di fusione del ghiaccio a pressione atmosferica, e al 100 la temperatura di ebollizione dell'acqua alla stessa pressione.

Tuttavia può essere usato un metodo più comodo per definire la temperatura, per farlo dobbiamo studiare il comportamento di alcuni gas, con uno stato di aggregazione molto particolare: i gas perfetti

### 1.4.4 Gas perfetti

Il gas perfetto è uno stato di aggregazione molto particolare, in cui le particelle non hanno interazioni tra di loro. In questo stato è possibile scrivere una legge di stato molto semplice, trovata empiricamente.

Si trova che

$$P \propto \frac{1}{V}$$

Allo stesso modo possiamo trovare una legge  $V(t)$  (dove  $t$  è la temperatura in Celsius):

$$V(t) = V_0 (1 + \beta \Delta t)$$

Questa ci dice che  $V_0$  è il volume del gas a 0 gradi centigradi, la particolarità dei gas perfetti è che il valore di  $\beta$  è costante per tutti i gas.

$$\beta = \frac{1}{273.15}$$

A questo punto posso definire un nuovo sistema di coordinate più comodo, scegliendo l'origine che coincida con lo zero di volume.

$$T = t + \frac{1}{\beta}$$

Sostituiamo nel testo:

$$V = V_0 \left[ 1 + \beta \left( T - \frac{1}{\beta} \right) \right] = V_0 + \beta T - V_0$$
$$V = \beta T$$

Questa scala che abbiamo scelto si chiama scala Kelvin, e si indica con la  $T$  maiuscola. Allo stesso modo del volume, l'altra relazione che lega i gas perfetti è quella della pressione:

$$p(t) = P_0 (1 + \beta t) = P_0 \beta T$$

Con la stessa differenza tra la scala Celsius e la più comoda Kelvin.

## Capitolo 2

# L'equazione di stato dei gas

Nello scorso capitolo abbiamo visto che per descrivere l'evoluzione di pressione volume e temperatura è possibile di norma ricorrere ad una particolare equazione, nota come equazione di stato, che fissato un parametro, obbliga gli altri due ad avere una dipendenza univoca del tipo:

$$f(P, V, T) = 0$$

Possiamo studiare questa equazione in un caso molto semplice, per poi estenderla in linee più generali.

### 2.1 Il gas ideale

Un caso molto semplice in cui abbiamo già parlato è quello in cui abbiamo volumi grandi, alte temperature e pressioni basse, in questo stato le molecole hanno poche interazioni tra loro, ed è possibile schematizzare la cosa come se gli atomi che compongono il gas non interagissero tra loro.

In queste condizioni, che sono un caso limite inesistente in natura, si può osservare in laboratorio che valgono le seguenti leggi di proporzionalità (dedotte sperimentalmente).

$$P \propto \frac{1}{V} \quad (T = \text{cost}) \quad (2.1)$$

$$V \propto \beta T \quad (P = \text{cost}) \quad (2.2)$$

$$P \propto \beta T \quad (V = \text{cost}) \quad (2.3)$$

$$V \propto n \quad (P, T = \text{cost})$$

Questa serie di equazioni possono essere combinate tra loro: partiamo da uno stato  $A$  in cui abbiamo le condizioni iniziali  $P_0, V_0, T_0$ . E procediamo con una trasformazione isobara (2.2).

$$P_0 V_0 T_0 \rightarrow P_0 V T^*$$

Dove vale la relazione:

$$\frac{V}{V_0} = \frac{T^*}{T_0} \quad (2.4)$$

Ora procediamo con una trasformazione isocora (2.3):

$$P_0 V T^* \rightarrow P V T$$

Dove vale la relazione:

$$\frac{P}{P_0} = \frac{T}{T^*} \quad (2.5)$$

Se moltiplichiamo tra loro le equazioni (2.4) e (2.5) otteniamo che:

$$\frac{PV}{P_0 V_0} = \frac{T}{T_0}$$
$$\frac{PV}{T} = \text{cost}$$

A questo punto fissata pressione e temperatura, il volume varia in funzione del numero di moli:

$$\frac{PV}{T} = n \cdot \text{cost}'$$

La costante che compare viene detta costante dei gas, ed è indicata con il simbolo  $R$ . La nuova equazione che otteniamo è la funzione di stato dei gas perfetti!

$$PV = nRT \quad (2.6)$$

Può essere scritta anche in funzione del numero di molecole:

$$PV = N \frac{R}{\mathcal{N}_a} T$$

Dove  $\mathcal{N}_a$  è il numero di Avogadro, e  $N$  è il numero di molecole. A questo punto introduciamo la costante  $K_b = \frac{R}{\mathcal{N}_a}$  detta costante di Boltzmann, e riscriviamo l'equazione dei gas perfetti:

$$PV = NK_b T$$

### 2.1.1 Termometro a gas ideale

Possiamo ideare un termometro a gas ideale come un contenitore che abbia volume fisso dentro il quale sia presente un gas rarefatto, e misurarne la pressione grazie ad un barometro a mercurio ad esempio.

Poiché pressione e temperature sono direttamente proporzionali e abbiamo scelto il sistema kelvin, la nostra retta dell'isocora passa per l'origine. Ci basta quindi un solo punto per tararla, scegliamo un punto che non dipenda da altri fattori atmosferici (come l'ebollizione o la fusione dell'acqua).

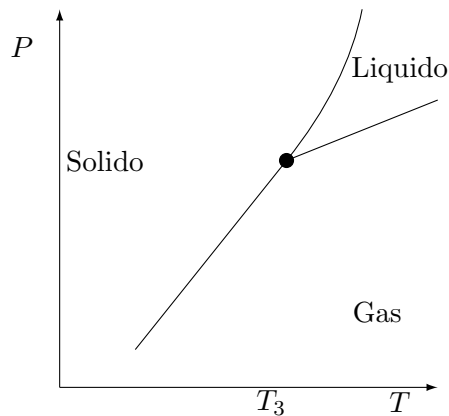


Figura 2.1: La temperatura  $T_3$  indica il punto triplo dell'acqua, è fissa e non dipende da altri parametri esterni, ma solo dalla sostanza che si considera

Questo punto è il cosiddetto punto triplo, raffigurato in questo diagramma (Figura 2.1) e su cui torneremo in seguito.

La pressione che lo strumento misura varia ovviamente al variare del volume e del numero di moli di gas che noi abbiamo nel nostro contenitore, chiamiamo questa pressione corrispondente al punto triplo il temperatura  $P_3$  (questa  $P_3$  è variabile, ed è quella misurata dallo strumento). A questo punto da ogni nuova misura della pressione possiamo ricavare la misura della temperatura rispetto questa semplice legge:

$$T = \frac{T_3}{P_3} P \quad (2.7)$$

Dove  $P$  è la pressione misurata dal barometro.

## 2.2 Gas reali

Torniamo al problema del termometro discusso nella sezione 2.1.1, e proviamo a studiare secondo la legge dei gas perfetti come varia la temperatura al variare della densità del nostro gas:

$$\frac{PV}{nRT} = 1$$

Il modello teorico quindi ci dice che se noi usiamo un gas più denso da usare come termometro, il risultato nella temperatura non dovrebbe variare. In realtà si vede sperimentalmente l'aumento di densità del gas influisce sul comportamento delle temperature misurate in maniera lineare. E le dipendenze dal numero di moli della misura di una determinata temperatura segue un andamento del tipo mostrato in Figura 2.2.



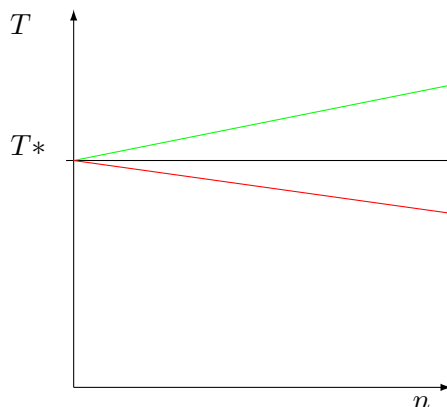


Figura 2.2: Andamento delle temperature misurate in funzione del numero di moli del gas interno, in nero l'andamento teorico aspettato, in rosso e verde quello sperimentale, dove il coefficiente angolare della retta dipende dal tipo di gas.

### 2.2.1 Approssimazione di Viriale

Siccome l'andamento osservato è lineare, possiamo supporre che le approssimazioni fatte nel caso di gas perfetti (ovvero facendo tendere a zero gli effetti delle interazioni tra le particelle) siano troppo limitative per descrivere il comportamento in questo caso del gas.

È naturalissimo provare a risolvere lo stesso problema usando la stessa equazione procedendo con lo sviluppo in serie in funzione della densità:

$$\frac{PV}{nRT} = 1 + B_2(T) \frac{n}{V} + B_3(T) \frac{n^2}{V^2} + \dots$$

Questo scritto è lo sviluppo fino al secondo ordine, dove  $B_2$  e  $B_3$  sono due coefficienti che genericamente dipenderanno dalla temperatura che moltiplico ai termini quadrati e cubici.

Va notato immediatamente che nel caso di gas perfetto siamo nell'ipotesi di volumi molto grandi e pressioni molto piccole, per cui il valore:

$$\lim_{\substack{n \rightarrow 0 \\ V \rightarrow \infty}} \frac{n}{V} = 0$$

Quindi tutti i valori successivi al primo del polinomio tendono a 0, e torniamo all'equazione di stato dei gas perfetti. Nel nostro caso è sufficiente un'approssimazione al polinomio del primo grado, in quanto l'andamento osservato sperimentalmente è sufficientemente simile a quello di una retta. Questi polinomi che descrivono molto bene il comportamento dei gas quando sono in condizioni di quasi-perfetti sono detti polinomi di Viriale.

Calcoliamo la temperatura apparente registrata dal termometro

$$T_{app} = \frac{T_3 P}{P_3}$$

Calcoliamo la pressione usando l'approssimazione del primo ordine del Viriale:

$$P = \frac{nRT}{V} \left[ 1 + B_2(T) \frac{n}{V} \right]$$

Calcoliamo la  $T_{app}$ :

$$T_{app} = T_3 \cdot \frac{\frac{nRT}{V} \left[ 1 + B_2(T) \frac{n}{V} \right]}{\frac{nRT_3}{V} \left[ 1 + B_2(T_3) \frac{n}{V} \right]}$$

$$T_{app} = \frac{1 + B_2(T) \frac{n}{V}}{1 + B_2(T_3) \frac{n}{V}} \cdot T$$

Possiamo calcolare lo scarto termometrico:

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{T_{app} - T}{T}$$

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{1 + B_2(T) \frac{n}{V} - 1 - B_2(T_3) \frac{n}{V}}{1 + B_2(T_3) \frac{n}{V}}$$

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{[B_2(T) - B_2(T_3)] \frac{n}{V}}{1 + B_2(T_3) \frac{n}{V}}$$

Prendiamo un caso particolare, per rendere concreto questo esempio: l'azoto. Possiamo controllare la tabulatura del coefficiente  $B_2$  dell'azoto a varie temperature, che segue come quasi tutti i coefficienti  $B_2$  dei gas un andamento simile a quello mostrato in Figura 2.3.

Nel caso dell'azoto abbiamo un valore  $B_2(T_3) = -30 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$ . Vediamo subito che il valore  $\frac{\Delta T}{T}$  è positivo se scegliamo  $T > T_3$ .

## 2.3 Equazione di Van Der Waals

Se noi osserviamo il comportamento di un gas in un piano V,P lungo delle isoterme ci accorgiamo che l'equazione dei gas perfetti è rispettata solo per pressioni molto basse e volumi alte, per situazioni più standard il gas mostra un comportamento strano, in cui diminuisce il volume, ma la pressione rimane costante. In questa situazione ci troviamo di fronte ad un

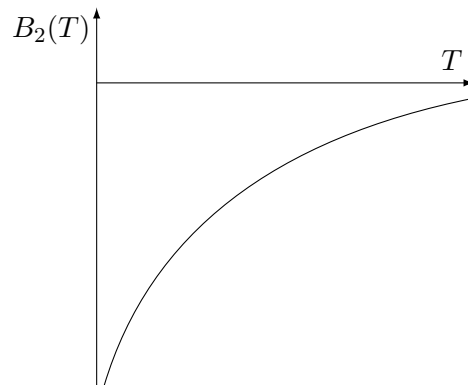


Figura 2.3: Dipendenza del parametro  $B_2$  dalla temperatura, nel caso del gas  $N_2$  di azoto.

cambiamento di stato, in cui nel nostro sistema coesistono contemporaneamente sia liquido che gas. Finita la trasformazione ci ritroviamo solo con liquido, e la curva schizzata in alto non rispettando ovviamente l'equazione di gas (si tratta di un fluido), come mostra la Figura 2.4.

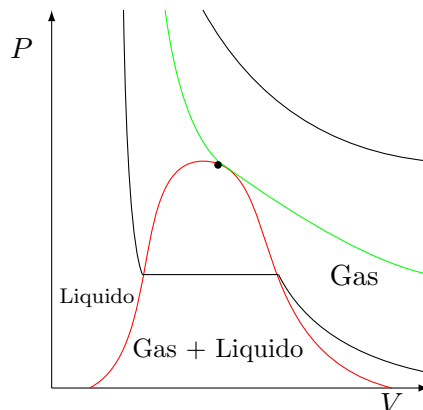


Figura 2.4: Comportamento isoterma del gas reale. All'interno della campana rossa avviene un cambiamento di fase, in cui coesistono gas e liquido, e alle variazioni di volume non corrispondono variazioni di pressione. Aumentando la temperatura le variazioni di volume tra una fase e l'altra diminuiscono, fino ad una curva, detta isoterma critica, rappresentata in verde, in cui questo passaggio avviene in maniera continua. La temperatura  $T_c$  associata a questa isoterma viene detta temperatura critica, e varia da sostanza a sostanza.

Esiste una temperatura critica al di sopra del quale non si può liquefare un gas, e ritroviamo una buona approssimazione della equazione di stato dei gas perfetti per temperature molto superiori a  $T_c$  e per pressioni basse e volumi ampi.

### 2.3.1 Ricaviamo l'equazione

Per poter scrivere una equazione che approssimi bene il comportamento del gas anche a temperature inferiori di  $T_c$  occorre considerare l'interazione tra le varie molecole del gas, e il volume che occupano.

Infatti lo spazio a disposizione del gas non è propriamente il volume del contenitore, ma il volume del contenitore meno il volume di tutte le molecole di gas!

Chiamiamo  $b$  il volume di una mole di molecole del nostro gas, l'espressione del volume diventa:

$$V_{reale} = V_{misurato} - nb$$

$$P(V - nb) = nRT$$

Studiamo ora la variazione della pressione. Se prendiamo in esame una particella situata al centro, essa risentirà delle interazioni di tutte le particelle vicine, che si trovano statisticamente alla stessa distanza in ogni direzione, quindi la risultante delle forze è nulla.

Ben diverso è il caso di una particella che si trova sul bordo, la quale risente dell'influenza di tutte le particelle vicine che però si trovano solo da una parte.

La forza che le particelle esercitano tra di loro è attrattiva o repulsiva? Dipende dalla distanza che c'è tra loro, in generale potremo dire che le forze di tipo elettrico repulsive sono molto forti nel caso in cui le molecole si trovino molto vicine, e il potenziale tende all'infinito. Nel caso in cui le molecole sono distanti le forze sono di tipo attrattive, e il potenziale tende a zero. Possiamo fare un grafico qualitativo del potenziale di interazione delle particelle che non dimostreremo quantitativamente in questo corso (Figura 2.5).

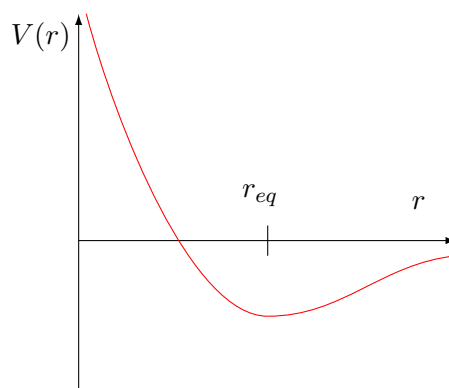


Figura 2.5: Figura del potenziale d'interazione tra due particelle.

Poiché l'equazione a cui vogliamo arrivare deriva direttamente da quella dei gas perfetti, la nostra situazione è con  $r > r_0$  perché veniamo dall'ipotesi

dei gas perfetti in cui la distanza tra una molecola e un'altra sia tale da rendere nulle le loro interazioni.

Da questo deduciamo che le forze sono di tipo attrattivo. Quindi le molecole che si trovano sul bordo del contenitore sono attratte verso l'interno dal gas, questo ha chiaramente l'azione di diminuire la pressione, questo vuol dire che la pressione letta con uno strumento dall'esterno è **minore** della pressione reale del gas, per ottenere la pressione reale dovremo aggiungere una quantità alla pressione misurata:

$$P_{reale} = P_{misurata} + a'$$

Ora dobbiamo capire da quali grandezze dipende questo  $a'$ . Facciamo qualche esperimento virtuale: teniamo fisso il volume e aumentiamo il numero di moli. L'azione attrattiva del gas sulle molecole periferiche aumenterà linearmente con l'aumento del numero delle molecole, ma allo stesso tempo aumenta linearmente anche il numero di molecole sulla superficie. Mettendo insieme i due effetti notiamo una dipendenza da  $n^2$ .

Allo stesso modo dopo aver raddoppiato il numero di moli a volume costante e aver visto che il termine  $a'$  aumenta con  $n^2$  raddoppiamo il volume. Avendo raddoppiato il volume e il numero di moli non cambia la densità molare del gas, quindi rimane costante rispetto all'inizio sia il numero di molecole periferiche sia quelle che agiscono con la loro forza attrattiva sulle molecole periferiche. Quindi vediamo che  $a'$  ha una dipendenza che va con:

$$a' \propto \left(\frac{n}{V}\right)^2$$

Riscriviamo l'espressione della pressione:

$$P_{reale} = P + a \left(\frac{n}{V}\right)^2$$

Sostituendo questa espressione della pressione e del volume a quella dei gas perfetti otteniamo l'equazione di stato di Van der Waals:

$$\left(P + a \frac{n^2}{V^2}\right) (V - nb) = nRT \quad (2.8)$$

La nuova equazione a cui siamo giunti approssima abbastanza bene il comportamento del gas anche durante il cambiamento di stato. Si può vedere sperimentalmente che se si comprime il gas molto lentamente si riesce a non entrare subito nel cambiamento di stato, e in quel caso il gas continua a seguire la curva dell'equazione di Van der Waals anche all'interno della campana di cambiamento di fase (Figura 2.6).

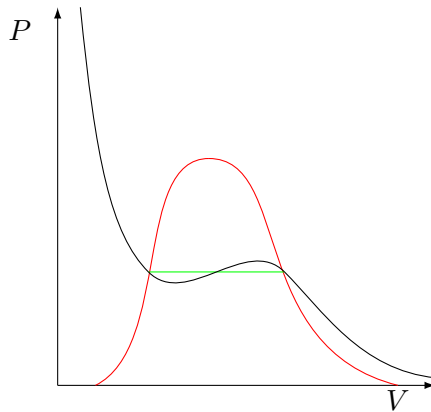


Figura 2.6: Comportamento del gas secondo l'equazione di Van der Waals.

### 2.3.2 Analisi dell'equazione di Van der Waals

Sviluppiamo il prodotto dell'equazione di Van der Waals (2.8), e otteniamo:

$$PV^3 - PV^2nb + an^2V - abn^3 = nrTV^2$$

Ordiniamo il polinomio rispetto a  $V$ , e otteniamo un'equazione del terzo grado:

$$PV^3 - (Pnb + nRT)V^2 + an^2V - abn^3 = 0 \quad (2.9)$$

Tenendo presente i grafici di Figura 2.6 e di Figura 2.4 deduciamo che se procediamo su un isoterma critica le tre radici del polinomio coincidono in un valore del volume  $V_c$ . In questo punto, il punto critico, corrispondono una unica terna di valori,  $P_c$ ,  $V_c$  e  $T_c$ . Quindi poiché il polinomio (2.9) ha tre radici coincidenti in  $V_c$  possiamo scriverlo anche:

$$(V - V_c)^3$$

Uguagliando queste espressioni possiamo ottenere tre equazioni che ci possono permettere di esprimere i parametri  $a$  e  $b$  in funzione delle variabili di stato al punto critico.

$$V^3 - 3V^2V_c + 3VV_c^2 - V_c^3 = 0$$

Dividiamo tutta la (2.9) per  $P_c$  per poter uguagliare le espressioni, e otteniamo:

$$V^3 - \left( nb + \frac{nRT_c}{P_c} \right) V^2 + \frac{an^2}{P_c} V - \frac{abn^3}{P_c} = 0$$

Per uguagliare le due espressioni basta uguagliare i coefficienti dei volumi:

$$\begin{cases} 3V_c = nb + \frac{nRT_c}{P_c} \\ 3V_c^2 = \frac{an^2}{P_c} \\ V_c^3 = \frac{abn^3}{P_c} \end{cases}$$

Procediamo dividendo la terza per la seconda, e otteniamo:

$$\begin{aligned} \frac{V_c}{3} &= bn \\ b &= \frac{V_c}{3n} \end{aligned} \quad (2.10)$$

Abbiamo in questo modo espresso  $b$  in funzione di  $V_c$ , tiriamo ora fuori  $P_c$  dalla seconda, sostituendo  $V_c$  con il valore trovato:

$$\begin{aligned} P_c &= \frac{an^2}{3V_c^2} = \frac{an^2}{3 \cdot 9b^2n^2} \\ P_c &= \frac{a}{27b^2} \end{aligned} \quad (2.11)$$

Tiriamo fuori  $T_c$  dalla prima:

$$\begin{aligned} T_c &= (3V_c - nb) \frac{P_c}{nR} = (9nb - nb) \frac{a}{27b^2nR} \\ T_c &= \frac{8a}{27bR} \end{aligned} \quad (2.12)$$

Ora mettiamo insieme le equazioni (2.10) e (2.11) per ricavare il parametro  $a$ :

$$a = \frac{3V_c^2 P_c}{n^2} \quad (2.13)$$

Ora abbiamo due espressioni per  $a$  e  $b$  in funzione dei parametri critici, sostituiamoli nell'equazione di van der Waals.

$$\left( P - \frac{3V_c^2 P_c}{n^2} \cdot \frac{n^2}{V^2} \right) \left( V - \frac{V_c}{3} \right) = nRT$$

Dividiamo tutto per  $P_c V_c$ :

$$\left( \frac{P}{P_c} + \frac{3V_c^2}{V^2} \right) \left( \frac{V}{V_c} - \frac{1}{3} \right) = \frac{nRT}{P_c V_c}$$

Ricordiamo l'espressione che avevamo trovato per  $T_c$  nell'equazione (2.12), sostituiamo ad  $a$  il valore che ci siamo calcolati:

$$T_c = \frac{8}{3R} \cdot \frac{V_c P_c}{n}$$

Calcoliamo il valore di  $P_c V_c$ :

$$V_c P_c = \frac{3T_c n R}{8}$$

Sostituiamolo nella parte sinistra dell'equazione di Van der Waals a cui siamo arrivati:

$$\left( \frac{P}{P_c} + \frac{3V_c^2}{V^2} \right) \left( \frac{V}{V_c} - \frac{1}{3} \right) = \frac{8T}{3T_c}$$

Adottiamo le seguenti variabili ridotte:

$$P^* = \frac{P}{P_c} \quad V^* = \frac{V}{V_c} \quad T^* = \frac{T}{T_c}$$

Sostituiamole nel testo e moltiplichiamo tutto per 3 in modo da eliminare i due fastidiosi denominatori, e otteniamo l'equazione ridotta di Van der Waals:

$$\left( P^* + \frac{3}{V^{*2}} \right) (3V^* - 1) = 8T^* \quad (2.14)$$

La bellezza dell'equazione (2.14) sta nel fatto che è unica per tutte le sostanze, a patto di scalare le coordinate con i valori corretti di  $T_c$ ,  $V_c$ ,  $P_c$ .

## 2.4 Prospetto PVT

Studiamo adesso alcune caratteristiche del prospetto di un gas. Abbiamo già visto ad esempio nel grafico P, V, che ogni sostanza ammette l'esistenza di un punto critico nel passaggio di fase tra gas e liquido, e vice versa. Questo indica che è possibile liquefare un gas senza attraversare il passaggio di fase, superando il punto critico senza attraversare la transizione di fase. In questo caso bisogna andare in una regione dello spazio PVT detta regione supercritica, in cui non c'è una vera distinzione tra gas e liquido, ma il gas si presenta in una forma molto densa in e ha alcune caratteristiche del liquido, in altre parole non esiste uno stato in cui si trovano allo stesso tempo liquido e gas, ma tutto il gas si trasforma gradualmente in liquido.

Lo stesso punto critico non esiste tra solido e liquido, come mostra bene la Figura 2.7.

Come si può spiegare il fatto che tra liquido e gas si può evitare di passare per la transizione di fase, mentre nel caso del liquido-solido questo non è possibile?

La risposta sta nel fatto che il liquido e il gas sono *isotropi*, ovvero hanno una simile forma, in entrambi i casi le molecole sono disordinate, e



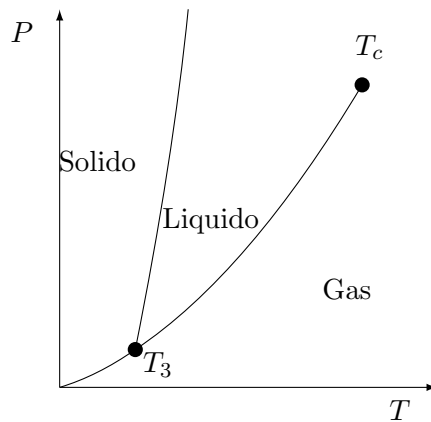


Figura 2.7: Grafico che mostra le linee in cui avvengono le transizioni di fase. Si può tranquillamente passare da gas a liquido passando al di sopra del punto critico, senza quindi dover affrontare una transizione di fase.

non rispettano un chiaro tessuto cristallino, come avviene per i solidi, che sono ordinati, e quindi il passaggio liquido solido richiede la formazione di un reticolo cristallino ordinato.

Questo passaggio è molto più brusco che non quello tra liquido e gas, ecco perché richiede sempre una transizione di fase.

Un'altra importante caratteristica del grafico di Figura 2.7 riguarda la pendenza della curva che rappresenta la transizione di fase tra liquido e solido. Questa curva può avere pendenza positiva o negativa, in generale è quasi sempre positiva. Una delle rare eccezioni è costituita proprio dall'acqua.

L'equazione di Clapeyron ci permetterà più avanti di dimostrare che la pendenza è positiva se la sostanza fondendo ha una espansione del volume, viceversa negativa, in particolare l'acqua, dove il ghiaccio è meno denso dell'acqua, fondendo si contrae, e ha quindi una pendenza negativa.

Da notare che invece la pendenza della curva di evaporazione è sempre positiva, per qualunque sostanza, perché tutti i gas sono meno densi dei rispettivi liquidi, potendo di natura occupare sempre il maggior volume possibile.

### 2.4.1 Solidi amorfi e trasformazioni del secondo ordine

Anche durante il processo di solidificazione di un solido possono avvenire cose strane. Se facciamo un grafico del volume in funzione della temperatura, notiamo che durante il passaggio di fase, quando la temperatura rimane costante, la funzione ha una discontinuità, in quanto una volta che la sostanza si è totalmente trasformata in genere il volume del solido è minore di quello del liquido.

Tuttavia esistono alcune sostanze che non hanno questa discontinuità, ma che possono essere raffreddate anche al di sotto della temperatura di

solidificazione senza diventare cristalli ma cambiando soltanto la pendenza della curva in  $T, V$ .

Queste sostanze sono dette **vetri**, e sono trasformazioni del secondo ordine perché non presentano discontinuità durante il passaggio di fase<sup>1</sup>.

La figura Figura2.8 mostra bene questo effetto.

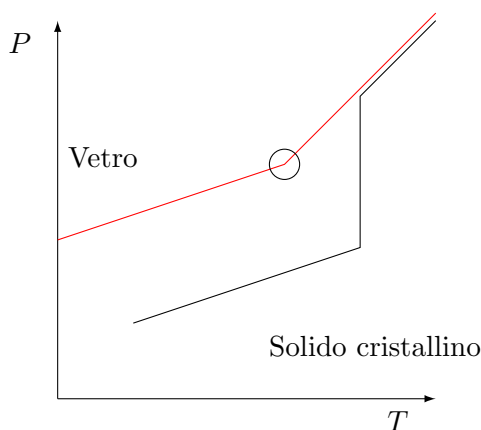


Figura 2.8: In rosso è mostrata la trasformazione del secondo ordine che produce un vetro, mentre in nero la trasformazione standard, che produce un reticolo cristallino. I solidi amorfi possono formare sia reticoli cristallini che vetri, in base a come viene raffreddato e a parametri ambientali

## 2.5 Evaporazione e Ebollizione

Spesso le persone confondono questi due fenomeni, che riguardano entrambi il passaggio di stato da liquido a vapore dell'acqua, ma sono profondamente differenti, sia per condizioni in cui avvengono sia nel modo. Vediamo di studiarli separatamente.

### 2.5.1 Evaporazione

Il fenomeno dell'evaporazione dell'acqua si può avere a qualunque temperatura, possiamo fare un semplice esperimento: prendiamo un bicchiere di acqua e lasciamolo fermo per un lungo periodo di tempo, dopo un po' notiamo che tutta l'acqua è evaporata: perché?

Per evaporare una molecola di liquido sulla superficie deve avere una velocità al di sopra di una certa barriera d'evaporazione, poiché la probabilità di trovare molecole veloci non è superiormente limitata, in un bicchiere di acqua in numero di molecole è altissimo, per cui esistono sempre molecole che hanno una velocità superiore alla barriera d'evaporazione. La figura

<sup>1</sup>Ma posseggono un punto angoloso, questo ci dice che la derivata di  $V(T)$  avrà una discontinuità.

Figura 2.9 mostra la funzione di distribuzione delle probabilità di trovare molecole a una certa velocità ad una temperatura fissata.

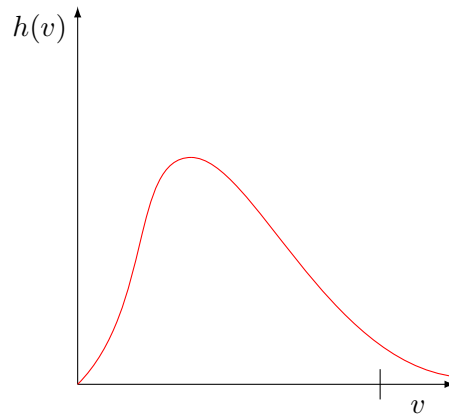


Figura 2.9: Questa è la funzione di distribuzione della probabilità delle velocità delle molecole. Come si vede la distribuzione ha sempre una coda in alto, e anche se la probabilità di trovare molecole veloci è bassa, ci sono sempre molecole che sono al di sopra della barriera delle velocità, e ogni volta che una molecola sfugge la barriera si sposta più a sinistra e anche la temperatura diminuisce, includendo sempre nuove molecole nella coda, e innescando un ciclo continuo per cui alla fine tutta l'acqua evapora dal bicchiere.

Se proviamo a coprire il bicchiere con un coperchio ci accorgiamo che invece il processo di evaporazione si arresta, questo perché man mano che le molecole di acqua entrano nell'aria, la pressione dell'aria aumenta (perché è un sistema chiuso) fino a raggiungere la pressione di vapor saturo, per cui si stabilisce un equilibrio, tante sono le molecole di acqua che evaporano tanto quelle di gas che condensano.

Quindi l'acqua non evapora totalmente.

## 2.6 Ebollizione

Mentre l'evaporazione è un processo molto lento che coinvolge solo la superficie del fluido, l'ebollizione è un fenomeno legato alle condizioni esterne: la pressione esterna deve essere quella della tensione di vapore e la temperatura determinata dalla pressione a cui avviene il passaggio di stato.

Questo tipo di evaporazione è violenta e turbolenta, tanto che il processo di evaporazione si sviluppa anche nelle imperfezioni della pentola, che fanno ribollire il fluido.

## 2.7 Scambi di calore

Esistono tre modi diversi di scambiare il calore:

- Conduzione
- Convezione
- Irraggiamento

In questo corso vedremo in maniera approfondita soltanto la conduzione.

### 2.7.1 Conduzione

La temperatura di un corpo può essere schematizzata come l'agitazione degli atomi che la compongono. È chiaro che gioca un ruolo importante anche la presenza degli elettroni nei metalli, infatti generalmente i buoni conduttori elettrici<sup>2</sup> sono anche buoni conduttori termici.

Possiamo studiare l'equazione fenomenologica dell'induzione, detta anche equazione di Fourier, a partire da uno studio microscopico del problema.

Immaginiamo due superfici infinitesime  $dS$  che distano tra loro  $dx$  che si trovano ad una temperatura rispettivamente di  $T(x)$  e  $T(x + dx)$ .

La differenza di temperatura tra queste due superfici crea uno scambio di calore dalla superficie più calda a quella più fredda. Quindi questo flusso di calore sarà proporzionale alla superficie  $dS$ , e antiproporzionale al gradiente della temperatura<sup>3</sup>.

Possiamo scrivere un'equazione generica:

$$\frac{d}{dt} [d^2 Q(x, t)] = -\lambda dS \frac{\partial T}{\partial x}(x, t) \quad (2.15)$$

Il motivo per cui indichiamo il calore come un differenziale del secondo ordine è dovuto al fatto che bisogna bilanciare il  $dS$  che è a sua volta un differenziale del secondo ordine.

### Stazionarietà

Passiamo ora a studiare il caso in cui la temperatura sia costante nel tempo, e che ciascuna superficie abbia tutti i punti alla stessa temperatura.

Studiamo il caso di stazionarietà:

- $\int dS = S$
- $\frac{\partial T}{\partial x}(x, t) = \frac{\partial T}{\partial x}(x)$

---

<sup>2</sup>I buoni conduttori elettrici hanno uno strato di elettroni liberi di muoversi nel guscio più esterno.

<sup>3</sup>Il flusso di calore va dal più caldo al più freddo.

Siccome la temperatura in ogni punto non dipende dal tempo, ma solo dalla sua posizione, l'energia interna, funzione di stato che dipende da  $T$ , rimane costante:

$$\Delta U = 0$$

Il primo principio dice che:

$$\Delta U = Q - L$$

Siccome non compiamo lavoro sul sistema

$$Q = 0$$

Quindi tanto calore entra, tanto ne esce:

$$Q(x) = Q(x + dx)$$

$$\frac{dQ}{dx} = 0$$

Questo ci dice che  $Q$  non dipende da  $x$ .

Ora integro la formula (2.15) su  $S$ .

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{dt} &= -\lambda S \frac{\partial T}{\partial x} \\ \int_0^L \frac{dQ}{dt} dx &= - \int_{T_1}^{T_2} \lambda S dT \\ \frac{dQ}{dt} L &= -\lambda S (T_2 - T_1) \end{aligned}$$

Abbiamo appena ottenuto la formula di Fourier per il caso di staticità:

$$\dot{Q} = -\frac{\lambda S}{L} \Delta T \quad (2.16)$$

Se ho due piastre a distanza  $L$  a temperatura differente, per mantenere questa differenza di temperatura devo far passare un flusso di calore costante.

### 2.7.2 Soluzione generale

Posso fissare il tempo  $t$  e calcolare il tasso di calore in  $x$  e in  $x + dx$ :

$$\begin{aligned} d^2 \dot{Q}(x) &= -\lambda dS \frac{\partial T}{\partial x}(x) \\ d^2 \dot{Q}(x + dx) &= -\lambda dS \frac{\partial T}{\partial x}(x + dx) = -\lambda dS \left[ \frac{\partial T}{\partial x}(x) + \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}(x) dx \right] \end{aligned}$$

Sottraiamo la seconda alla prima:

$$\delta d^2 \dot{Q} = \lambda dS \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} dx$$

Ma sappiamo che:

$$\begin{aligned}\delta Q &= c_s \rho dS dx dT \\ c_s \rho dS dx \frac{dT}{dt} &= \lambda dS \frac{d^2 T}{dx^2} dx \\ \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} &= \frac{\rho c_s}{\lambda} \frac{\partial T}{\partial t}\end{aligned}\tag{2.17}$$

L'equazione a cui siamo giunti è proprio l'equazione generale di Fourier, che soddisfa l'equazione delle onde!, la temperatura in generale varia come un'onda.

### 2.7.3 Convezione

Spendiamo due parole per parlare della convezione, quel modo di scambiare calore tipico dei gas e dei fluidi, per cui abbiamo mescolamenti del materiale caldo con quello più freddo. In questo caso l'equazione dello scambio di calore si presenta in questo caso:

$$\dot{Q}_{conv} = H (T_2 - T_1)$$

Come si vede è molto simile all'equazione della conduzione stazionaria.

### 2.7.4 Irraggiamento

Questo modo di trasmissione del calore lo studieremo più approfonditamente nel corso di elettromagnetismo, attualmente ci limitiamo a dare qualche formula.

La formula del flusso di calore è l'equazione di Stephan:

$$\dot{Q}_{irr} = \varepsilon \sigma A T^4$$

Quindi un corpo a temperatura  $T$  irraggia con una proporzione di  $T^4$ , la costante  $\varepsilon$  indica quanto irraggia un corpo, e si distinguono i due casi limite:

- $\varepsilon = 0$  : Corpo trasparente, non assorbe e non emette.
- $\varepsilon = 1$  : Corpo nero, non lascia sfuggire la luce assorbita e la riemette tutta.

Possiamo dimostrare che la lunghezza d'onda della radiazione emessa è inversamente proporzionale alla temperatura.

## Capitolo 3

# Primo principio della Termodinamica

### 3.1 Calore

Nel primo capitolo abbiamo discusso in maniera intuitiva del concetto di calore, e abbiamo visto come sia un concetto strettamente legato al lavoro.

Se forniamo calore ad un qualunque oggetto questo provocherà una variazione della sua energia interna, che si tramuta in un aumento della temperatura. Ciascun oggetto aumenta la temperatura in funzione di un certo coefficiente di proporzionalità, che viene detto *capacità termica*.

$$Q = C\Delta T$$

La capacità termica è una grandezza estensiva, che se vogliamo, dipende con una proporzionalità diretta dalla massa.

$$Q = c_s \cdot m \cdot \Delta T \quad (3.1)$$

Il coefficiente  $c_s$  che appare nella relazione è tipico di ciascun materiale. La prima storica unità di misura assegnata al calore è la **caloria**.

**Definizione 3.1 (Caloria)** *La caloria è definita come la quantità di calore necessaria per far alzare la temperatura di un grammo di  $H_2O$  da  $14.5^\circ C$  a  $15.5^\circ C$*

Al termine di questo capitolo saremo riusciti a scegliere un unità di misura più comoda per i calcoli e di più intelligente scelta.

#### 3.1.1 Calore latente

Abbiamo visto nello scorso capitolo che se procediamo per un isoterma in un gas reale, ad un certo punto arriviamo ad una condizione in cui il gas

inizia a liquefare, senza che cambi pressione. A questo punto si registra un passaggio di calore dal sistema verso l'esterno, pur non diminuendo la temperatura del nostro sistema.

Questo calore in più che viene fornito è detto **calore latente**.

Bisogna notare che in questa fase la quantità di calore necessaria per far aumentare la temperatura della sostanza tende all'infinito. Questo ci dice che la capacità termica diverge durante le transizioni di fase:

$$C = \frac{dq}{dt}$$

Le transizioni di fase sono trasformazioni termodinamiche del primo ordine, perché hanno una derivata discontinua.

La quantità di calore necessaria da dare ad una sostanza per farla fondere o per farla evaporare è pari a:

$$Q = \lambda m$$

Dove  $\lambda$  è un coefficiente di calore latente tipico per il processo di fusione e di evaporazione di ciascuna sostanza.

## 3.2 Esperimenti di Joule

Abbiamo già visto che il lavoro in generale non è una funzione di stato, perché dipende dal particolare percorso fatto per spostarsi da un punto  $A$  ad un punto  $B$ . Infatti può essere scritto come l'integrale lungo la curva che congiunge i punti  $A$  e  $B$  nel piano  $P, V$ .

$$L = \int_A^B P \cdot dV$$

Joule fece tanti diversi esperimenti su sistemi diversi, come quello mostrato in Figura 3.1.

E vide che l'aumento di temperatura in un sistema adiabatico, in cui cioè non sono permessi scambi di calore, è legato unicamente alla quota  $h$  di quanto si abbassa il pesetto<sup>1</sup>.

Il lavoro fatto sul sistema in questo caso è molto facile da calcolare, a meno di attriti che si considerano trascurabili:

$$L = mgh$$

Joule verificò sperimentalmente quindi che se sono verificate le seguenti ipotesi:

---

<sup>1</sup>Joule replicò l'esperimento collegando il peso ad una dinamo che attraverso un circuito collegato ad una resistenza riscaldava l'acqua, ottenendo esattamente lo stesso risultato del mulinello.



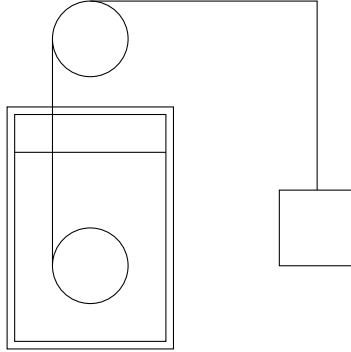


Figura 3.1: Esperimento di Joule, in cui viene misurata l'aumento di temperatura del liquido a seguito di un lavoro fatto dal peso che scende di una quota  $h$ , che fa girare un mulinello all'interno del sistema che viene tenuto attraverso un pistone mobile a pressione costante. È importante specificare che il sistema si trova in condizioni adiabatiche ovvero senza scambi di calore con l'esterno.

- Sistema adiabatico
- Sul sistema viene fatto un lavoro  $L$
- Si parte da una temperatura iniziale  $T_i$

Allora le conclusioni sono che per qualunque modo diverso di fare questo lavoro  $L$  alla fine ci troviamo sempre con la stessa temperatura finale  $T_f$ , e quindi essendo la pressione costante<sup>2</sup>, in particolare con la stessa terna di coordinate  $P, V, T$ .

Questo ci dice che nella condizione in cui il calore scambiato con l'ambiente sia nullo (adiabatico) il lavoro è una funzione di stato, ovvero non dipende dal particolare percorso ma solo dallo stato iniziale e quello finale.

In particolare scegliamo una funzione di stato, scritta come la differenza tra lo stato iniziale e lo stato finale del sistema, che chiamiamo energia interna. In questo caso, siccome stiamo facendo noi un lavoro sul sistema scegliamo per convenzione di adottare il segno negativo del lavoro e definiamo:

$$\Delta U = -L$$

Dove questa funzione che abbiamo definito come  $\Delta U$  è a sua volta una funzione di stato.

---

<sup>2</sup>L'esperimento è fatto a pressione costante, come spiegato nella didascalia di Figura 3.1

### 3.2.1 Il calorimetro

Possiamo sfruttare la caratteristica dei passaggi di stato per poter costruire uno strumento in grado di misurare lo scambio di calore.

Immaginiamo di riempire un contenitore di acqua e ghiaccio a zero gradi, in fase di coesistenza, Possiamo sfruttare il fatto che lo scioglimento del ghiaccio indica un assorbimento di calore, che segue la relazione:

$$Q = \lambda m$$

Dove  $m$  è la massa del ghiaccio e  $\lambda$  è una costante tipica del materiale, nota.

Possiamo ad esempio misurare la quantità di ghiaccio che si è sciolta pesando le masse dei cubetti di ghiaccio e ottenere così una stima del calore.

Nel caso dell'esperimento di Joule, possiamo pensare di versare il liquido riscaldato dal mulinello in un calorimetro e aspettare fin quando la temperatura del liquido sia tornata a quella iniziale. A questo punto estrarre il ghiaccio rimasto e ottenere una stima attraverso la misura della massa di ghiaccio sciolta del calore fuito tra liquido e ghiaccio.

Questo passaggio di calore ha riportato il sistema allo stato di partenza, abbiamo fatto quello che si chiama ciclo termodinamico. Si può notare come i parametri  $P, V, T$  siano tornati ad essere quelli di partenza (ricordiamo che  $P$  è costante,  $T$  è tornato a  $T$  iniziale, di conseguenza  $V$  è vincolato a  $P, T$  dall'equazione di stato). Quindi l'energia interna del sistema è tornata ad assumere il valore di partenza.

La grandezza dell'esperimento di Joule fu quella di verificare sperimentalmente che il rapporto tra lavoro e calore scambiato è una costante.

Poiché questa è la prima relazione sperimentale trovata tra il calore (un unità tipica della termodinamica) ed il lavoro (un unità che invece conosciamo bene dalla meccanica), è naturale esprimere il calore con una nuova unità di misura che sia consistente.

$$\frac{L}{Q} = J$$

Questa unità fa sì che la costante  $J$  di Joule che vale 4,186 se esprimiamo il calore in calorie, valga 1.

Calore e lavoro sono quindi due facce della stessa medaglia, e hanno le stesse unità di misura nel sistema MKS, il Joule.

Questa scelta delle unità di misura ci permette di dire che poiché sono tornato allo stato iniziale

$$\Delta U = Q$$

### 3.3 Primo principio della termodinamica

Se mettiamo assieme i due risultati ottenuti da Joule possiamo arrivare alla formulazione del primo principio della termodinamica.

$$\Delta U = Q - L$$

Questo principio è stato ottenuto per via sperimentale, e non è dimostrabile analiticamente, ma su di questo si fonda tutta la termodinamica, ed ha valenza assoluta. Le grandezze espresse sono tutte grandezze finite, quindi non richiede che la trasformazione sia di tipo quasistatico.

Possiamo, nell'ipotesi però questa volta di quasistaticità, estendere questo principio agli infinitesimi, in questo caso la sua formulazione diventa:

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

Il motivo per cui da un lato abbiamo usato la simbologia analitica del differenziale è perché l'energia interna è una funzione di stato, quindi se integriamo un  $dU$  otteniamo come risultato la differenza tra uno stato finale e quello iniziale. Vice versa, né Lavoro né calore sono funzioni di stato, perché come abbiamo visto generalmente dipendono dal tipo di percorso, per questa loro caratteristica, e per distinguerli dal differenziale, che ha un significato analitico ben preciso, usiamo la notazione con  $\delta$ .

Come abbiamo visto in assenza di scambi di calore il lavoro è proprio uguale alla variazione di energia interna. Siamo nell'ipotesi di adiabaticità.

Questo è l'unico caso in cui il lavoro è a sua volta una funzione di stato. In questo possiamo dire che esiste solo una curva adiabatica nel piano P,V per andare da due stati differenti, perché l'aria sotto la curva (il lavoro) deve essere la stessa per tutti i punti della curva, mentre esistono infiniti modi per compiere quel lavoro.

### 3.4 Seconda Esperienza Di Joule

Il secondo esperimento fatto da Joule ci dà un'informazione sull'energia interna di un gas perfetto davvero notevole. Ci dice infatti che l'energia interna di un gas ideale dipende solo dalla sua temperatura.

Vediamo in che consiste l'esperimento: Si prende un cilindro adiabatico<sup>3</sup> con una divisione interna, da una parte abbiamo il nostro gas perfetto, ad un certo stato iniziale  $P_1$ ,  $V_1$  e  $T_1$ , nell'altra metà abbiamo il vuoto. Togliamo la divisione, e il gas si espande, senza fare lavoro (espansione nel vuoto), raddoppia il proprio volume e dimezza la pressione, mentre la temperatura rimane costante.

Da questo noi sappiamo che sia il calore scambiato con l'ambiente è nullo (contenitore adiabatico) che il lavoro fatto dal gas durante l'espansione è nullo.

$$Q = 0 \quad L = 0$$

Dal primo principio ricaviamo che la variazione di energia interna del gas è nulla:

$$\Delta U = Q - L = 0$$

---

<sup>3</sup>Fatto di un materiale che non permetta scambi di calore con l'ambiente.

Poiché l'energia interna di un gas dipende solo ed esclusivamente dai parametri di stato  $P$ ,  $V$  e  $T$ , e questi parametri sono tra loro legati da una relazione, l'equazione di stato, in linea generale  $U$  dipenderà solo da due di questi parametri indipendenti.

Poiché l'unico parametro che non è variato è la temperatura nell'esperimento di Joule, se  $U$  dipendesse da temperatura e pressione, o temperatura e volume, sarebbe dovuta variare anche  $U$ .

Questo ci dice che l'unico parametro da cui dipende  $U$  è proprio la temperatura<sup>4</sup>. Tutto quello che ci manca da fare è trovare qual'è la relazione che lega  $T$  ad  $U$ .

### 3.4.1 Calore specifico a volume costante e a pressione costante

Cerchiamo ora di calcolare quanto varia l'energia interna di un gas durante una qualunque trasformazione, per andare da uno stato  $A$  ad uno stato  $B$ .

Poiché  $U$  è una funzione di stato, non dipende dal particolare percorso che scegliamo, quindi scegliamo un percorso per cui sia facile calcolare  $U$ , ad esempio lungo un'isoterma, dove la variazione di energia interna è nulla<sup>5</sup>, e un'isocora, come mostrato in Figura 3.2.

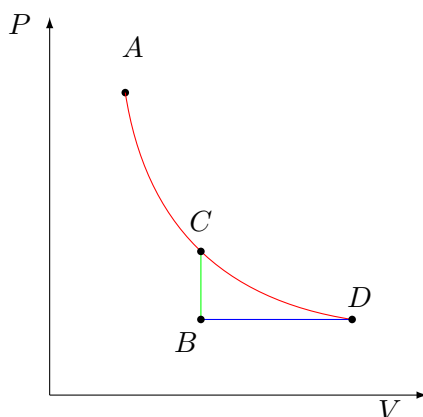


Figura 3.2: Percorso per calcolare l'energia interna, in rosso l'isoterma, in verde l'isocora, in blu l'isobara. I due modi più comodi per andare da  $A$  a  $B$  sono calcolarsi la variazione di  $\Delta U$  passando per  $A \rightarrow C \rightarrow B$  o  $A \rightarrow D \rightarrow B$ .

$$\Delta U_{A \rightarrow B} = \Delta U_{A \rightarrow C} + \Delta U_{C \rightarrow B}$$

$$\Delta U_{A \rightarrow B} = \Delta U_{C \rightarrow B} = Q - L$$

<sup>4</sup>Questo vale solo nel caso di gas perfetti.

<sup>5</sup>Abbiamo appena detto che  $U$  dipende solo dalla temperatura, se la temperatura non cambia  $U$  è costante e  $\Delta U$  è nulla.

Ma la trasformazione da  $C$  a  $B$  è un'isocora, per cui il lavoro è nullo. Calcoliamo il calore scambiato, con la formula (3.1).

$$Q = mc\Delta T$$

Poiché per un gas è più comodo usare le moli al posto della massa, prendiamo il calore specifico a volume costante in modo da esprimere il calore in questo modo:

$$Q = nc_v\Delta T$$

Da questo ricaviamo che

$$\begin{aligned}\Delta U_{A\rightarrow B} &= \Delta U_{C\rightarrow B} = Q = nc_v\Delta T \\ \Delta U &= nc_v\Delta T\end{aligned}\quad (3.2)$$

Questa esprime una condizione del tutto generale, che non dipende dal percorso fatto. Chiaramente se ci troviamo nel caso di trasformazioni quasistatiche possiamo anche scrivere la forma differenziale:

$$dU = nc_vdT$$

Proviamo a ottenere un risultato simile usando la trasformazione isobara.

$$\begin{aligned}\Delta U_{A\rightarrow B} &= \Delta U_{A\rightarrow D} + \Delta U_{D\rightarrow B} \\ \Delta U &= \Delta U_{D\rightarrow B} = Q - L\end{aligned}$$

Questa volta non è vero che il lavoro è nullo

$$\Delta U = nc_p\Delta T - P\Delta V$$

Dove  $c_p$  è il calore specifico del gas calcolato a pressione costante. Per la legge di stato dei gas perfetti

$$PV = nRT$$

Portiamoci alle differenze finite

$$\begin{aligned}P\Delta V &= nR\Delta T \\ \Delta U &= nc_p\Delta T - nR\Delta T\end{aligned}$$

Ma il  $\Delta U$  l'avevamo calcolato anche nella (3.2).

$$nc_v\Delta T = nc_p\Delta T - nR\Delta T$$

Da questo possiamo ottenere una relazione che lega  $c_v$  a  $c_p$ :

$$c_v = c_p - R$$

Questo ci dice che il calore specifico a volume costante è sempre maggiore di quello a pressione costante, Questa è una regola generale, che si estende anche ai gas reali, infatti mentre in un'isocora tutto il calore fornito al sistema fa aumentare la temperatura, in un'isobara parte del calore viene speso per far variare il volume, e compiere un lavoro.

## Capitolo 4

# Adiabatica

Adesso affronteremo il problema di definire correttamente come si comporta un gas quando compie trasformazioni in ambiente adiabatico, ovvero in ambiente isolato, senza essere sottoposto a scambi di calore con l'ambiente esterno. Questo ci dice che per il primo principio della dinamica vale:

$$\begin{aligned}\Delta U &= Q - L & Q &= 0 \\ \Delta U &= -L\end{aligned}\tag{4.1}$$

Abbiamo visto nella sezione ?? come l'espansione libera di un gas sia un processo adiabatico irreversibile in cui la temperatura si mantiene costante. Quindi i parametri di stato lungo una espansione libera si evolvono come un isoterma. Studiamo ora casi più complessi, a partire dal ricavare la legge che regola una espansione adiabatica reversibile.

### 4.1 Adiabatica reversibile

In questo caso più particolare possiamo riscrivere l'equazione (4.1) usando i differenziali, perché ci troviamo in regime quasistatico.

$$\begin{aligned}\delta Q &= 0 \\ dU &= -dL\end{aligned}$$

In questo caso il lavoro è una funzione di stato, perché è l'opposto dell'energia interna:

$$\begin{aligned}nc_v dT &= -PdV \\ nc_v dT &= -\frac{nRT}{V}dV \\ \frac{nc_v}{T}dT &= -\frac{nR}{V}dV\end{aligned}$$

$$\int_{T_i}^{T_f} \frac{nc_v}{T} dT = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{nR}{V} dV$$

$$\log \frac{T_f}{T_i} = - \frac{R}{c_v} \log \frac{V_f}{V_i}$$

$$\frac{T_f}{T_i} = \left( \frac{V_f}{V_i} \right)^{-\frac{R}{c_v}}$$

Per convenzione definisco un parametro  $\gamma$  in questo modo:

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} \quad (4.2)$$

E posso trovare il rapporto tra  $R$  e  $c_v$ :

$$\frac{R}{c_v} = \frac{c_p - c_v}{c_v} = \gamma - 1$$

$$\frac{T_f}{T_i} = \left( \frac{V_f}{V_i} \right)^{-(\gamma-1)}$$

$$\frac{T_f}{T_i} = \left( \frac{V_i}{V_f} \right)^{\gamma-1}$$

$$T_f V_f^{\gamma-1} = T_i V_i^{\gamma-1}$$

Ora possiamo tirare fuori le tre leggi dell'adiabatica quasistatica semplicemente:

$$T (V^{\gamma-1}) = \text{cost} \quad (4.3)$$

$$\frac{PV}{nR} V^{\gamma-1} = \text{cost}$$

$$PV^\gamma = \text{cost} \quad (4.4)$$

$$P \left( \frac{nRT}{P} \right)^\gamma = \text{cost}$$

$$T \cdot P^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{cost} \quad (4.5)$$

Queste che abbiamo ricavato sono le tre leggi che governano lo stato di una adiabatica reversibile. L'adiabatica ha nel piano di Clapeyron una pendenza maggiore rispetto all'isoterma data dal fatto che  $\gamma$  è sempre maggiore di 1 (Figura4.1).

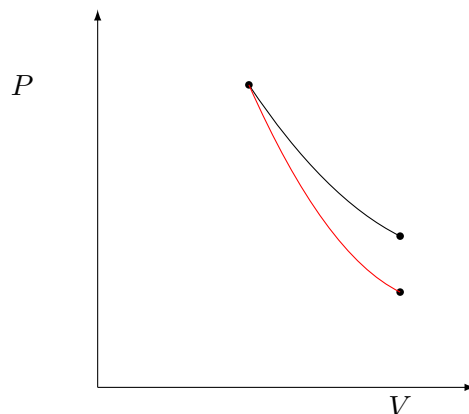


Figura 4.1: In rosso è rappresentata l'adiabatica per un gas monoatomico, a confronto con un'isoterma (in nero) si vede come l'adiabatica abbia una pendenza maggiore che non l'isoterma, data dal fatto che  $\gamma$  è sempre maggiore di 1.

## 4.2 Adiabatica irreversibile

Immaginiamo di partire da una situazione in cui ci troviamo in un determinato stato termodinamico dentro un cilindro con pareti adiabatiche, e facciamo una compressione, prima in regime quasistatico, poi in regime irreversibile, giungendo allo stesso valore di pressione finale. Le condizioni finali saranno:

$$P_0 + \Delta \quad V_R \quad T_R$$

Nel caso della reversibile e per quello irreversibile:

$$P_0 + \Delta \quad V_{irr} \quad T_{irr}$$

### 4.2.1 Risoluzione quasistatica

Risolvere totalmente il caso reversibile è banale, basta applicare le formule ricavate nella precedente sezione.

$$\begin{aligned}
 P_0 V_0^\gamma &= (P_0 + \Delta) V_R^\gamma \\
 V_R &= V_0 \sqrt[\gamma]{\frac{P_0}{P_0 + \Delta}} \\
 T_0 P_0^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} &= T_R (P_0 + \Delta)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \\
 T_R &= T_0 \left( \frac{P_0}{P_0 + \Delta} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}
 \end{aligned}$$

Quindi il caso reversibile è risolto e lo stato finale del sistema sarà:

$$P_0 + \Delta \quad V_0 \left( 1 + \frac{\Delta}{P_0} \right)^{-\frac{1}{\gamma}} \quad T_0 \left( 1 + \frac{\Delta}{P_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$



### 4.2.2 Risoluzione non quasistatica

Nel caso irreversibile le cose si complicano un po', poiché i parametri di stato come pressione e temperatura non sono determinati durante la trasformazione. L'unica relazione che possiamo usare è il primo principio della termodinamica (oltre alla legge di stato dei gas perfetti), nella forma adiabatica dell'equazione (4.1). Da cui possiamo scrivere:

$$nc_v(T_{irr} - T_0) = -P_{ext}(V_{irr} - V_0)$$

La pressione esterna la conosciamo: è la pressione allo stato finale<sup>1</sup>.

$$nc_v(T_{irr} - T_0) = -(P_0 + \Delta)(V_{irr} - V_0) \quad (4.6)$$

Sfruttiamo l'equazione dei gas perfetti:

$$\begin{cases} P_0V_0 = nRT_0 \\ (P_0 + \Delta)V_{irr} = nRT_{irr} \end{cases}$$

Sottraiamo la prima alla seconda dopo aver lasciato soli i volumi:

$$V_{irr} - V_0 = nR \left( \frac{T_{irr}}{P_0 + \Delta} - \frac{T_0}{P_0} \right)$$

Ma il primo termine lo possiamo ricavare dalla (4.6):

$$nR \left( \frac{T_0}{P_0} - \frac{T_{irr}}{P_0 + \Delta} \right) \cdot (P_0 + \Delta) = nc_v(T_{irr} - T_0)$$

Svolgiamo la moltiplicazione e raccogliamo  $T_{irr}$ :

$$T_{irr} \left( \underbrace{c_v + R}_{c_p} \right) = c_v T_0 + RT_0 \left( \frac{P_0 + \Delta}{P_0} \right)$$

$$T_{irr} = T_0 \cdot \left( \frac{\overbrace{c_v + R}^{c_p} + R \frac{\Delta}{P_0}}{c_p} \right)$$

$$T_{irr} = T_0 \cdot \left[ 1 + \frac{R}{c_p} \left( \frac{\Delta}{P_0} \right) \right]$$

E abbiamo ricavato il parametro finale della temperatura, il volume può essere ricavato adesso a partire dalla legge dei gas perfetti:

$$V_{irr} = \frac{nRT_{irr}}{P_0 + \Delta}$$

---

<sup>1</sup>Nell'esperimento ideale abbiamo messo improvvisamente sul pistone una peso aggiuntivo, modificando la pressione allo stato iniziale e mantenendola costante durante tutta la trasformazione.

$$V_{irr} = \frac{nRT_0 \left[ 1 + \frac{R}{c_p} \left( \frac{\Delta}{P_0} \right) \right]}{P_0 + \Delta}$$

Ma  $nRT_0 = P_0 V_0$ :

$$V_{irr} = \frac{P_0 V_0 \cdot \left( 1 + \frac{R \Delta}{c_p R} \right)}{P_0 + \Delta}$$

Ora possiamo scrivere anche  $V_{irr}$  in una forma conveniente.

$$V_{irr} = \frac{\left( 1 + \frac{R \Delta}{c_p P_0} \right)}{1 + \frac{\Delta}{P_0}} V_0$$

### 4.3 Limite di quasistaticità

Come si vede i due risultati ottenuti per il caso quasistatico e quello non quasistatico sono differenti. Tuttavia sappiamo che la via quasistatica può essere ottenuta come limite per variazioni di pressione infinitesime. Per cui se  $\Delta$  tende a 0 il risultato della quasistatica deve coincidere con quello della non quasistatica.

$$T_R = T_0 \left( 1 + \frac{\Delta}{P_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

Usando l'approssimazione di Taylor al primo ordine, ricordando che per  $x$  piccolo vale:

$$(1+x)^\alpha \approx 1 + \alpha x$$

In questo caso siamo nel limite per  $\Delta$  che tende a zero:

$$T_R \approx \left( 1 + \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{\Delta}{P_0} \right) T_0$$

$$\frac{\gamma-1}{\gamma} = \frac{\frac{c_p}{c_v} - 1}{\frac{c_p}{c_v}} = \frac{c_p - c_v}{c_v} \frac{c_v}{c_p} = \frac{R}{c_p}$$

$$T_R \approx T_0 \left( 1 + \frac{R \Delta}{c_p P_0} \right) = T_{irr}$$

Questo ci dice che:

$$\lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{T_R}{T_{irr}} = 1$$

Come ci aspettavamo. Vediamo di fare lo stesso calcolo per il volume:

$$V_R \approx \left( 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{\Delta}{P_0} \right) V_0$$

L'approssimazione del polinomio di Taylor del primo ordine per il volume non quasistatico è più difficile:

$$\frac{1 + \alpha x}{1 + x} \approx (1 + \alpha x)(1 - x) = 1 + \alpha x - x - \alpha x^2 \approx 1 + (\alpha - 1)x$$

$$V_{irr} = \frac{\left(1 + \frac{R \Delta}{c_p P_0}\right)}{1 + \frac{\Delta}{P_0}} V_0 \approx \left[1 + \left(\frac{R}{c_p} - 1\right) \frac{\Delta}{P_0}\right] V_0$$

Studiamo il termine per cui sembrerebbero differire le due scritte

$$\frac{R}{c_p} - 1 = \frac{R - c_p}{c_p} = \frac{c_p - c_v - c_p}{c_p} = -\frac{c_v}{c_p}$$

$$\frac{R}{c_p} - 1 = -\frac{1}{\gamma}$$

Che è proprio il termine che compare in  $V_R$ , quindi hanno lo stesso primo ordine, questo vuol dire che:

$$\lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{V_R}{V_{irr}} = 1$$

Proprio come ci aspettavamo.

Questo risultato ci conferma che per fare una trasformazione quasistatica equivale a fare tanti piccoli passi irreversibili facendo tendere a 0 l'incremento di pressione per ogni passo.

## 4.4 Differenze tra adiabatica reversibile e irreversibile

Nella scorsa sezione abbiamo messo in evidenza come nel limite di piccole variazioni la strada reversibile e irreversibile coincidono, a questo punto ci togliamo da questo limite per vedere invece come nel caso di variazioni macroscopiche si comportano diversamente i parametri di stato in entrambi i casi.

Manteniamo l'ipotesi di variazioni sufficientemente piccole in modo che dominino sul segno il secondo ordine di approssimazione di Taylor.

Verifichiamo le temperature, l'approssimazione al secondo ordine è:

$$(1 + x)^\alpha = 1 + \alpha x + \alpha(\alpha - 1) \frac{x^2}{2}$$

Poiché  $T_{irr}$  ha un coefficiente al secondo ordine pari a 0 (è lineare) per studiare dove cade basta vedere il segno di

$$\alpha(\alpha - 1)$$

Se è positivo  $T_R > T_{irr}$  se negativo il contrario:

$$\alpha = \frac{\gamma - 1}{\gamma}$$

$$\frac{\gamma - 1}{\gamma} \left( \frac{\gamma - 1}{\gamma} - 1 \right)$$

$$\gamma - 1 > 0 \quad \text{perché } \gamma > 1$$

Quindi basta studiare il segno di quello che è dentro le parentesi:

$$\frac{\gamma - 1}{\gamma} - 1 = \frac{\gamma - 1 - \gamma}{\gamma} = -\frac{1}{\gamma} < 0$$

Quindi  $T_{irr} > T_R$  Questo vuol dire che il punto di arrivo per la trasformazione irreversibile è su un isoterma più alta del piano di Capleyron, avendo imposto la stessa pressione finale, il volume irreversibile sarà maggiore di quello reversibile.

#### 4.4.1 Paradosso del volume

Possiamo chiaramente ripetere il calcolo fatto per la temperatura anche per il volume e verificare che effettivamente il volume irreversibile sia maggiore di quello reversibile, in realtà se svolgiamo i calcoli ci accorgiamo che viene fuori il risultato opposto.

Questo apparente paradosso deriva da un errore concettuale che si commette nello sviluppo del volume. Infatti mentre la temperatura irreversibile è scritta sotto forma di polinomio in  $\Delta$ , quindi ha uno sviluppo di Taylor finito con cui possiamo confrontare invece quello della  $T_R$ , il volume no.

Infatti differenziando la formula del gas perfetto otteniamo:

$$dP = \frac{nR}{V} dT - \frac{nRT}{V^2} dV$$

Che è lineare in  $T$  e non lineare il  $V$ . Usare quindi al posto di  $V_{irr}$  il suo sviluppo al secondo ordine viola la legge dei gas perfetti.

Infatti noi stiamo arrotondando un parametro,  $V$ , senza modificare gli altri. Come detto questo errore non l'abbiamo compiuto per  $T$  perché  $T_{irr}$  è già lineare, e quindi non ha bisogno di essere arrotondato per poter essere confrontato con  $T_R$ .

## Capitolo 5

# Teoria cinetica dei gas

In questo capitolo faremo delle incursioni nella teoria microscopica che riguarda i gas, al fine di studiare tre grandezze, il calore specifico, le velocità delle molecole e il significato dell'entropia dal punto di vista molecolare.

Esistono due teorie, quella che vedremo in questo capitolo è la teoria cinetica, che è in grado di prevedere il comportamento del gas anche in situazioni di non equilibrio, l'altra teoria più raffinata è la meccanica statistica, che esula dalla trattazione di questi appunti.

### 5.1 Gas microscopico

Partiamo dal modello di gas perfetto, in cui le molecole interagiscono solo con i bordi del contenitore. E facciamo le seguenti ipotesi:

- Tutte le molecole di un gas sono identiche tra loro
- Le molecole vengono considerate piccole sfere impenetrabili, perfettamente elastiche
- Non vi sono interazioni tra le molecole<sup>1</sup>
- Le pareti del contenitore sono perfettamente elastiche
- In assenza di forze esterne sono uniformemente distribuite in tutto il volume
- Le velocità delle molecole possono valere qualsiasi numero tra 0, e infinito, e le direzioni sono distribuite uniformemente per simmetria.

Queste sono le ipotesi di gas perfetto, sotto queste ipotesi siamo in grado di ricavare alcune cose interessanti:

---

<sup>1</sup>Questo assicura il fatto che se non urtano tra di loro le molecole viaggiano di moto rettilineo uniforme.

Prendiamo la frazione di molecole le cui velocità sono dirette lungo una direzione  $\hat{w}$ . Siccome le molecole hanno una distribuzione uniforme lungo tutte le direzioni scegliamo un angolo solido infinitesimo attorno al versore  $\hat{w}$ .

Per far questo usiamo le coordinate sferiche: Sia  $dA'$  l'area infinitesima individuata dall'angolo solido  $d\Omega$  su una sfera di raggio  $r$ :

$$d^2\Omega = \frac{dA'}{r^2}$$

Calcoliamo  $dA'$  sfruttando la colatitudine  $\theta$  e longitudine  $\varphi$  delle coordinate sferiche:

$$dA' = (rd\theta) \cdot (r \sin \theta d\varphi)$$

$$d^2\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$$

Poiché le molecole hanno una direzione della velocità uniformemente distribuita in tutta la sfera, il numero delle molecole dirette nell'angolo solido  $d^2\Omega$  saranno:

$$d^2N_{\hat{w}} = \frac{d^2\Omega}{4\pi}$$

Ricordandoci che l'angolo solido di tutta la sfera è  $4\pi$  steradiani. Scegliamo ora di prendere anche le molecole che hanno velocità prossima al modulo di  $\vec{w}$ . Per farlo selezioniamo quelle comprese tra  $w$  e  $w + dw$ , e le chiamiamo  $dN_{|\vec{w}|}$ . A questo punto possiamo trovare la frazione di molecole che hanno il vettore di velocità prossimo a  $\vec{w}$  (sia per direzione che per verso) prendendo le  $dN_w$  e scegliendo solo quelle dirette lungo  $d^2\Omega$ :

$$d^3N_{\vec{w}} = d^2N_{\hat{w}} \cdot dN_{|\vec{w}|} = dN_{|\vec{w}|} \frac{d^2\Omega}{4\pi}$$

A questo punto scegliamo una parete di un generico solido isotropico (ad esempio un cubo) e calcoliamo la pressione che le molecole dirette verso quella parete esercitano. Scegliamo la faccia superiore del cubo, ci sbatteranno tutte le molecole dirette verso l'alto, con  $\theta$  compreso tra 0 e  $\pi/2$ , e con  $\varphi$  compreso tra 0 e  $2\pi$ .

Scegliendo però tutte le molecole con velocità molto simile a  $\vec{w}$  urteranno con altre molecole molte volte prima di sbattere con la superficie cambiando la loro direzione. Per risolvere questo problema prendiamo una frazione di queste vicinissime alla parete, così vicine da dire che queste non sbatteranno con altre molecole prima di urtare la parete.

Fare questo equivale a prendere una frazione di  $d^3N_{\vec{w}}$  comprese in un volume pari a  $dV = wd\tau d^2A$  dove  $d\tau$  è un elemento piccolo di tempo prima che avvenga l'urto con la parete.

$$d^6N = d^3N_{\vec{w}} \frac{d^3V}{V} = dN_{|\vec{w}|} \frac{d^2\Omega}{4\pi} \frac{d^3V}{V}$$

Queste molecole urteranno tutte con la parete, poiché l'urto è perfettamente elastico verrà invertita la loro componente lungo le  $y$ , mantenendo invariata le altre. Dunque ciascuna molecola avrà una variazione della quantità di moto pari a:

$$\Delta q_i = -2mw \cos \theta$$

Dove abbiamo preso  $w \cos \theta$  che è la componente lungo l'asse delle  $y$  della velocità della molecola. La variazione Totale della quantità di moto sarà:

$$d^6 Q = d^6 N \cdot \Delta q_i = - \left( \frac{dN_{|\bar{w}|}}{4\pi} \sin \theta d\theta d\phi \right) \left( \frac{wd\tau \cos \theta d^2 A}{V} \right) (2mw \cos \theta)$$

Poiché la pressione è proprio la variazione della quantità di moto su unità di tempo e di area, (e la pressione esercitata dalle pareti sul gas è l'opposto di quella esercitata dal gas sulle pareti<sup>2</sup>). Possiamo scrivere  $dP_w$  ricordandoci di integrare su tutta la parete:

$$dP_w = \frac{\iint_{\varphi, \theta} d^6 Q}{d^2 A \cdot d\tau}$$

$$dP_w = \frac{dN_{|\bar{w}|}}{V} \frac{2mw}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta$$

L'integrale su tutto  $d\varphi$  da  $2\pi$  che si semplifica con il denominatore  $4\pi$ , e l'integrale<sup>3</sup> in  $\theta$  viene  $1/3$ .

$$dP_w = \frac{1}{3} \frac{dN_{|\bar{w}|} m w^2}{V}$$

A questo punto calcoliamo la pressione totale integrando su tutte le velocità da 0 a infinito:

$$P = \frac{1}{3} \frac{m}{V} \int_0^{\infty} w^2 dN_w$$

Definiamo il momento secondo della distribuzione delle velocità come:

$$\langle w^2 \rangle = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} w^2 dN_w$$

Questa è la velocità quadratica media, e abbiamo:

$$PV = \frac{1}{3} m N \langle w^2 \rangle = \frac{2}{3} N \cdot \left( \frac{1}{2} m \langle w^2 \rangle \right)$$

<sup>2</sup>A noi interessa quella esercitata dal gas sulle pareti, mentre abbiamo calcolato la quantità di moto opposta, quindi nelle equazioni successive la quantità di moto cambia segno e diventa positiva

<sup>3</sup>Come si può intuire la primitiva di  $\cos^2 x \sin x$  è  $-\cos^3 x/3$ , che da 0 a  $\pi/2$  da proprio  $1/3$ .

Ma il termine tra parentesi è proprio l'energia media di una singola molecola di gas, che non essendo oggetto ad alcuna forza esterna non ha potenziale (o comunque essendo le molecole uniformemente distribuite il potenziale è costante e quindi, essendo definito a meno di una costante, lo possiamo arbitrariamente scegliere sempre nullo), e tutta la sua energia è cinetica, da cui l'energia totale del gas è l'energia media delle particelle per N:

$$U = N \cdot \frac{1}{2} m \langle w^2 \rangle$$

Da cui:

$$PV = \frac{2}{3} U$$

Conoscendo l'equazione di stato dei gas perfetti possiamo ricavare U in funzione di T

$$PV = nRT = Nk_B T = \frac{2}{3} U$$

Dove  $k_B$  è la costante di Boltzmann definita come  $R/N_A$

$$U = \frac{3}{2} Nk_B T = \frac{3}{2} nRT$$

In tutto questo abbiamo supposto il gas monoatomico, e che quindi tutta la sua energia fosse cinetica traslazionale, per questi gas vale:

$$U = nc_v T = nR \frac{3}{2} T$$

Da cui

$$c_v = \frac{3}{2} R$$

In linea generale  $c_v$  dipende dal numero di gradi di libertà, come dice il teorema di Viriale:

$$c_v = \frac{dof \cdot R}{2}$$

Nel caso di molecole poliatomiche  $dof$  vale 5 (3 di traslazione e 2 angoli di rotazione) nel caso le molecole siano biatomiche oscillanti abbiamo  $dof$  che vale 7, (5 di rotazione più 2 di oscillazione, distanza e velocità di oscillazione).

Nella realtà le molecole biatomiche passano all'aumentare della temperatura con  $c_v$  che aumenta in maniera discontinua, poiché essendo quantizzata l'energia delle molecole, per certi valori di T, le molecole del gas non hanno energia sufficiente per ruotare o oscillare.

## 5.2 Distribuzione delle velocità

Nella scorsa sezione abbiamo dedotto il rapporto tra energia interna del gas e i parametri termodinamici come pressione e volume. Adesso ci concentreremo su un altro dettaglio della teoria cinetica dei gas perfetti che abbiamo trascurato nella scorsa sezione, la distribuzione delle velocità.



Abbiamo affermato che in un gas perfetto le molecole possono muoversi ad una qualunque velocità, compresa tra 0 e  $\infty$ . Quindi siamo alla ricerca di una funzione  $P(\vec{w})$  che sia distribuzione delle velocità.

Ricordiamo che siamo nell'ipotesi di isotropia del sistema, per cui a noi interessa una

$$P(\vec{w}) = P(w)$$

Che dipende solo dal modulo. Quante saranno le particelle che abbiano velocità compresa tra  $w$  e  $w + dw$  (contando anche la direzione)?

$$d^3N = P(\sqrt{w_x^2 + w_y^2 + w_z^2}) \cdot dw_x dw_y dw_z$$

Se passiamo alla rappresentazione in coordinate sferiche, usando sempre la colatitudine  $\theta$  e la longitudine  $\varphi$  e  $w$  modulo della velocità:

$$d^3N = P(w) \cdot (dw)(w d\theta)(w \sin \theta d\varphi)$$

Da cui sotto l'ipotesi di isotropia ricaviamo  $dN$  rispetto al modulo di  $w$ :

$$dN = P(w)w^2 dw \iint_{\Omega} \sin \theta d\theta d\varphi$$

Dove  $\Omega$  è l'angolo solido  $4\pi$  steradiani, che diventa:

$$dN = P(w)w^2 dw \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta$$

$$dN = 4\pi P(w)w^2 dw \quad (5.1)$$

Come c'era da aspettarsi è venuto fuori proprio  $4\pi$ , l'angolo solido di tutta la sfera.

A questo punto facciamo una considerazione sulla velocità delle molecole, durante gli urti possono modificarsi, siano  $E_1$  ed  $E_2$  le energie cinetiche di due particelle che stanno per urtarsi, e siano  $E'_1$  ed  $E'_2$  le energie che le due particelle si ritrovano dopo l'urto.

Poiché siamo nell'ipotesi di urti elastici deve essere conservata l'energia totale:

$$E_1 + E_2 = E'_1 + E'_2$$

Generalmente quindi  $E'_1$  differisce da  $E_1$  per un fattore incognito  $\delta$ , che deve essere lo stesso di cui  $E'_2$  differisce da  $E_2$ :

$$E_1 + E_2 = \underbrace{(E_1 + \delta)}_{E'_1} + \underbrace{(E_2 - \delta)}_{E'_2} \quad (5.2)$$

La probabilità che in un urto si scontrino due molecole con questa energia è data da:

$$P = P(E_1) \cdot P(E_2) \cdot c$$

Dove  $c$  è una costante di normalizzazione, le due probabilità sono moltiplicate perché i due eventi sono indipendenti per  $N$  molto grande. Allo stesso modo, la probabilità  $P'$  che si verifichi l'urto con le altre energie:

$$P' = P(E'_1) \cdot P(E'_2) \cdot c$$

Sfruttiamo il fatto che gli urti microscopici delle particelle godono del fatto di essere reversibili, una volta che due particelle si sono urtate, trasformando la loro energia cinetica, il processo di urto è reversibile, quindi la probabilità che ritornino alla condizione originale è la stessa di quella che parte dalle condizioni iniziali.

$$P = P'$$

Semplifichiamo la costante di normalizzazione e sostituiamo:

$$P(E_1) \cdot P(E_2) = P(E_1 + \delta) \cdot P(E_2 - \delta) \quad (5.3)$$

Le formule (5.2) e (5.3) ci dicono che la funzione  $P$  Trasforma le somme in prodotti:

$$\begin{cases} E_1 + E_2 = E_1 + \delta + E_2 - \delta \\ P(E_1) \cdot P(E_2) = P(E_1 + \delta) \cdot P(E_2 - \delta) \end{cases}$$

Poiché l'unica funzione che ha questa proprietà è l'inverso del logaritmo (l'esponenziale) supponiamo che  $P$  abbia la seguente forma:

$$P(E) = Ae^{-\beta E}$$

Ricordiamo che  $E = \frac{1}{2}mw^2$ , quindi:

$$P(w) = Ae^{-\frac{\beta m}{2}w^2}$$

Ricordando la (5.1) abbiamo:

$$dN = N4\pi A e^{-\frac{\beta m w^2}{2}} w^2 dw$$

Da cui ricaviamo la prima condizione di normalizzazione:

$$1 = 4\pi A \int_0^\infty e^{-\frac{\beta m w^2}{2}} w^2 dw$$

L'integrale può essere svolto per parti due volte e applicando l'integrale di gauss, la primitiva<sup>4</sup> è:

$$1 = 4\pi A \cdot \left[ -\frac{v^2 e^{-\frac{\beta m v^2}{2}}}{\beta m} + \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left( \frac{2}{\beta m} \right)^{\frac{3}{2}} \int e^{-t^2} dt \right]_0^\infty$$

---

<sup>4</sup>Calcolata dal programma di calcolo matematico SAGE.

Facendo il calcolo:

$$1 = 4\pi A \cdot \left[ \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left( \frac{2}{\beta m} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \right]$$

$$1 = \frac{A\pi^2}{2} \left( \frac{2}{\beta m} \right)^{\frac{3}{2}}$$

E abbiamo ottenuto la prima condizione di normalizzazione. L'altra condizione riguarda l'energia:

$$\frac{3}{2}KT = \int_N E dN = \int_0^\infty \left( \frac{1}{2}mw^2 \right) N 4\pi A e^{-\frac{\beta mw^2}{2}} w^2 dw$$

$$\frac{3}{2}KT = \frac{4\pi ANm}{2} \int_0^\infty w^4 e^{-\frac{\beta mw^2}{2}} dw$$

La primitiva di questa funzione è talmente mostruosa che lasciamo il compito di trovarla agli studenti più arditi<sup>5</sup>, il risultato finale è il seguente:

$$dN = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi KT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mw^2}{2KT}} w^2 dw$$

Questa è detta distribuzione di Maxwell per le velocità, ma si può fare una rapida sostituzione per trovare quella di Boltzmann per le energie, usando come variabile  $x$  pari a:

$$x = \frac{E}{KT}$$

$$dN = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-x} \sqrt{x} dx$$

### 5.3 Pistone Adiabatico

Il problema del pistone adiabatico è un tipico esempio di come la termodinamica talvolta non basti per risolvere un problema di natura macroscopica, ma bisogna usare un approccio molecolare per descrivere il sistema.

Il problema è il seguente: Abbiamo un contenitore adiabatico diviso a metà da un pistone (anche questo adiabatico) tenuto fermo al centro. Da una parte e dall'altra sono presenti  $n$  moli di gas perfetto monoatomico, ma i parametri termodinamici sono differenti. Chiamiamo quelli sulla metà di destra  $P_1, V_1, T_1$ , e quelli sulla metà sinistra  $P_2, T_2, V_2$ .

Supponiamo di conoscere perfettamente tutti e sei questi parametri nello stato iniziale in cui il sistema è in equilibrio. Cosa succede se rimuoviamo il fermo dal pistone e lasciamo che il sistema si porti in uno stato di equilibrio

<sup>5</sup>Richiede l'applicazione dell'integrale di gauss diverse volte

nuovo? Siamo in grado di conoscere i parametri finali a cui si porterà il sistema? ( $T_1^*$ ,  $P_1^*$ ,  $V_1^*$  e  $T_2^*$ ,  $P_2^*$ ,  $V_2^*$ ).

Proviamoci, abbiamo sei incognite, quindi per trovare la soluzione del sistema dobbiamo trovare sei leggi che legano tra loro questi parametri, vediamo che ci dice la termodinamica.

Per prima cosa sappiamo che all'equilibrio finale le due pressioni dovranno essere le stesse quindi una prima relazione è:

$$P_1^* = P_2^*$$

Poi sappiamo che il sistema è isolato, quindi la variazione totale di energia interna è nulla, in particolare:

$$\Delta U_1 = -\Delta U_2$$

$$nc_v (T_1^* - T_1) = -nc_v (T_2^* - T_2)$$

$$T_1^* + T_2^* = T_1 + T_2$$

Abbiamo quindi due relazioni, altre due le ricaviamo dalla legge di stato dei gas perfetti:

$$PV = nRT$$

$$P_1^* V_1^* = nRT_1^*$$

$$P_2^* V_2^* = nRT_2^*$$

Unica altra cosa che sappiamo è che il volume totale rimane costante, da cui:

$$V_1^* + V_2^* = V_1 + V_2$$

Queste sono le uniche equazioni che siamo in grado di scrivere, non possiamo ovviamente servirci della adiabatica reversibile, perché il pistone durante il suo tragitto non si trova in equilibrio ma fa compiere ai due gas una trasformazione adiabatica irreversibile, di cui abbiamo già sfruttato il primo principio della termodinamica nella conservazione dell'energia (Imponendo che il sistema non scambiasse calore con l'esterno).

Come si può notare sono solo cinque equazioni riassunte qui:

$$\begin{cases} P_1^* = P_2^* \\ T_1^* + T_2^* = T_1 + T_2 \\ P_1^* V_1^* = nRT_1^* \\ P_2^* V_2^* = nRT_2^* \\ V_1^* + V_2^* = V_1 + V_2 \end{cases}$$

Non possiamo quindi risolvere completamente questo sistema, tuttavia siamo in grado di trovare due delle sei incognite: Dividiamo la quarta con la terza, tenendo presente la prima:

$$\frac{V_1^*}{V_2^*} = \frac{T_1^*}{T_2^*} \quad (5.4)$$

$$\frac{V_1^*}{T_1^*} = \frac{V_2^*}{T_2^*}$$

$$P_f = nR \frac{T_1^*}{V_1^*}$$

Sfruttiamo la (5.4) per moltiplicare e dividere per una quantità pari a 1:

$$P_f = nR \frac{T_1^*}{V_1^*} \cdot \frac{\left(1 + \frac{T_1}{T_2}\right)}{\left(1 + \frac{V_2}{V_1}\right)}$$

Sfruttiamo le altre due equazioni per trovare  $P_f$

$$P_f = nR \frac{T_1^* + T_2^*}{V_1^* + V_2^*} = nR \frac{T_1 + T_2}{V_1 + V_2}$$

A questo punto  $P_1^* = P_2^* = P_f$  sono ben determinati. Siamo quindi riusciti a ottenere due dei sei valori di equilibrio finali. Purtroppo l'approccio termodinamico non è in grado di dirci nulla di più, non possiamo infatti passare a risolvere il sistema rispetto alle altre incognite, ci serve un'ulteriore relazione.

### 5.3.1 Approccio quasistatico

Il fatto che la termodinamica non ci fornisce un risultato esatto lo possiamo imputare al movimento del pistone, che dotato di massa, ha una sua energia cinetica non trascurabile. Proviamo a modellizzare il fenomeno di movimento del pistone con infinite trasformazioni quasistatiche tutte piccolissime. In ognuna di queste trasformazioni l'energia è pari a:

$$E = nc_v T_1 + nc_v T_2 + \frac{1}{2} M \dot{x}^2$$

dove si è indicato con  $M$  la massa del pistone, e con  $x$  la sua posizione<sup>6</sup>. Poiché l'energia rimane costante nel tempo scriviamo

$$\frac{dE}{dt} = 0$$

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dE_1}{dt} + \frac{dE_2}{dt} + M \dot{x} \ddot{x} = 0$$

$$\frac{dE_1}{dt} = nc_v \frac{dT_1}{dt} = -P_1 \frac{dV_1}{dt} = -\frac{nRT_1}{V_1} \frac{dV_1}{dt}$$

Ricordando che  $V_1$  è  $x * S$  dove  $S$  è la sezione del pistone, e  $V_2 = (L - x)S$ :

$$\frac{dE_1}{dt} = -\frac{nRT_1}{x} \dot{x} \quad \frac{dE_2}{dt} = \frac{nRT_2}{L - x} \dot{x}$$

---

<sup>6</sup>Quindi  $\dot{x}$  indica la velocità del pistone.

Da cui segue l'equazione del moto del pistone:

$$M\dot{x}\ddot{x} = \frac{nRT_1}{x}\dot{x} - \frac{nRT_2}{L-x}\dot{x}$$

$$M\ddot{x} = \frac{nRT_1}{x} - \frac{nRT_2}{L-x} \quad (5.5)$$

Ricordiamo che  $T_1$  e  $T_2$  non sono costanti ma a loro volta sono funzioni di  $x$ , per cui ancora non siamo in grado di risolvere la (5.5), dobbiamo usare la condizione di quasistaticità del singolo passetto  $dx$  e usare per questo spostamento infinitesimo l'equazione dell'adiabatica quasistatica per determinare la funzione  $T(x + dx)$

$$Tx^{\gamma-1} = C_1$$

$$T_1(x) = \frac{C_1}{x^{\gamma-1}} \quad T_2(x) = \frac{C_2}{(L-x)^{\gamma-1}}$$

Sostituiamo queste relazioni nella (5.5)

$$M\ddot{x} = nR \left( \frac{C_1}{x^\gamma} - \frac{C_2}{(L-x)^\gamma} \right) \quad (5.6)$$

Questa equazione differenziale non ha soluzione analitica, ma possiamo risolverla numericamente, e come si può vedere dal risultato è una soluzione che non arriva mai all'equilibrio, Figura 5.1.

Questo ci dice che il pistone continua a oscillare all'infinito senza trovare un equilibrio. Questo risultato ci lascia in realtà un po' delusi, perché sappiamo bene nella realtà che questo pistone raggiunge un equilibrio, cosa abbiamo trascurato in questo modello?

Sicuramente l'attrito tra il pistone e le pareti, che porta le oscillazioni a smorsarsi fino a raggiungere l'equilibrio. Ma noi possiamo immaginare di eliminare questo attrito rendendo lisce le pareti, in questo caso il pistone non raggiunge davvero mai l'equilibrio?

### 5.3.2 Un nuovo modello cinetico per il pistone adiabatico

In realtà l'equilibrio viene raggiunto lo stesso anche in assenza di attrito, questo perché nel fare i conti precedenti abbiamo commesso un errore, abbiamo usato le leggi della termodinamica in particolare per determinare il  $dE_1$  e  $dE_2$  non abbiamo tenuto conto del fatto che le pareti del pistone sono in movimento, e quindi c'è una asimmetria tra le particelle di un gas, le quali si muovono rispetto al pistone ad una velocità  $v_{molecola} + V_{pistone}$  e quelle dall'altra parte che si muovono a  $v_{molecola} - V_{pistone}$ .

Quindi riscriviamo  $dE_1$  e  $dE_2$  avendo fatto queste considerazioni, e sfruttando la teoria cinetica dei gas.

Dobbiamo quindi ripercorrere i calcoli della teoria cinetica dei gas per elaborare un nuovo modello cinetico che descriva bene cosa succede alle molecole all'interno delle due camere.

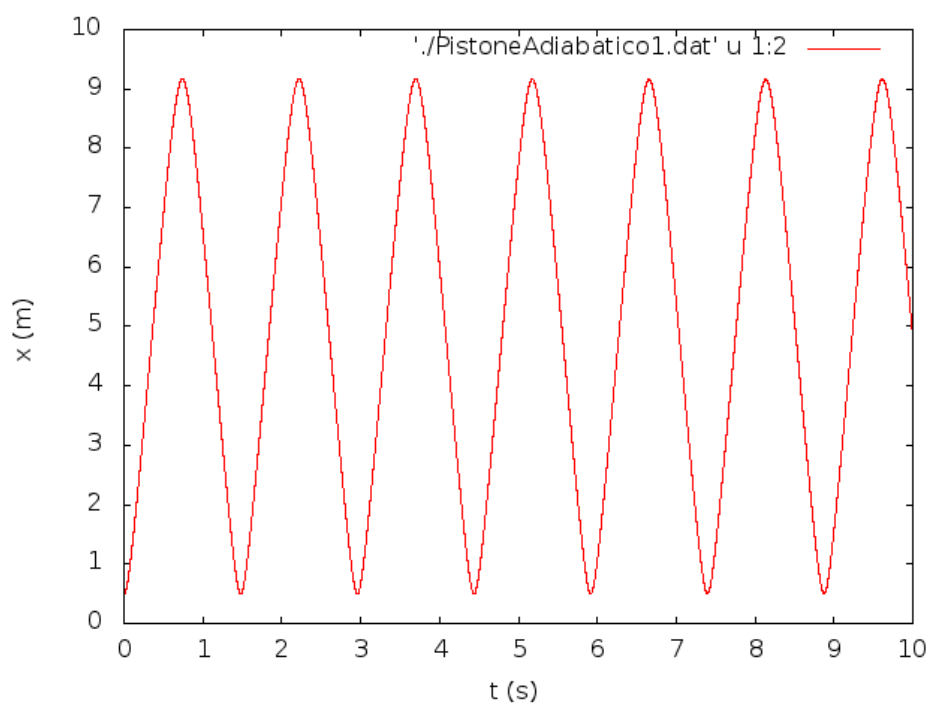


Figura 5.1: Questo grafico mostra l'oscillazione del pistone adiabatico pre-detta dall'equazione differenziale (5.6), con valori iniziali  $n = 4$ ,  $M = 1$  Kg,  $C_1 = 1$ ,  $C_2 = 3$ ,  $L = 10$  m,  $\gamma = 3/5$ .

Partiamo dal calcolare la variazione della quantità di moto delle molecole in contatto con il pistone, consideriamo quindi solo le molecole dirette verso il pistone, con velocità compresa tra  $v$  e  $v + dv$  che si trovano ad una distanza  $dx$  dal pistone tale che prima di urtare col pistone non avvengano urti tra queste molecole.

Il numero di molecole, che si muovono a velocità compresa tra  $v_x$  e  $v_x + dv$ , che urtano  $dN$  in un tempo  $dt$  è pari a quelle che si trovano ad una distanza dal pistone compresa tra  $(v_x + v_p)dt$  e 0, dove  $v_p$  è la velocità del pistone.

$$dN = N \cdot \frac{dV}{V} = N \frac{S(v_x + v_p)dt}{V}$$

La variazione della quantità di moto di una singola molecola dopo l'urto col pistone è pari a:

$$dP = -2m(v_x + v_p)$$

Moltiplichiamo  $dP$  per il numero di molecole che urtano

$$dP = -\frac{-2mNSdt}{Sx} \cdot (v_x + v_p)^2$$

Ora per trovare la variazione di quantità di moto di tutte le molecole occorre integrare su tutte le velocità:

$$dP = -\frac{-2mNSdt}{Sx} \cdot \int_0^\infty (v_x + v_p)^2 f(v_x)dv_x$$

$$dP = -\frac{-2mNSdt}{Sx} \cdot \frac{1}{2} \langle (v_x + v_p)^2 \rangle$$

Dalla variazione di quantità di moto ricaviamo la variazione di energia:

$$dE_1 = Fdx = dPdt dx$$

$$dE_1 = -\frac{Nm}{x} \langle (v_x + v_p)^2 \rangle dx$$

Allo stesso modo

$$dE_2 = \frac{Nm}{L-x} \langle (v_x - v_p)^2 \rangle dx$$

Da qui possiamo ora procedere come abbiamo fatto nella sezione precedente per giungere alla nuova equazione differenziale:

$$\frac{dE_1}{dt} + \frac{dE_2}{dt} + M\ddot{x} = 0$$

$$M\ddot{x} = Nm \left[ \frac{2 \langle v_x \rangle \dot{x} + \langle v_x^2 \rangle + \dot{x}^2}{x} - \frac{\langle v_x^2 \rangle + \dot{x}^2 - 2 \langle v_x \rangle \dot{x}}{L-x} \right] \dot{x}$$



Sviluppando i calcoli e usando le relazioni<sup>7</sup>:

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{2RT}{\pi M_{mol}} \quad \langle |v_x| \rangle = \sqrt{\langle v_x^2 \rangle} = \sqrt{\frac{2RT}{\pi M_{mol}}}$$

Sfruttando questa relazione otteniamo che:

$$\begin{aligned} \frac{dE_1}{dt} &= -\frac{nRT_1}{x} \dot{x} + \sqrt{\frac{8nRM_{mol}T_1}{X^2\pi}} \dot{x}^2 - \frac{nM_{mol}}{x} \dot{x}^3 \\ \frac{dE_2}{dt} &= \frac{nRT_2}{L-x} \dot{x} + \sqrt{\frac{8nRM_{mol}T_2}{(L-x)^2\pi}} \dot{x}^2 + \frac{nM_{mol}}{L-x} \dot{x}^3 \end{aligned}$$

A questo punto possiamo scrivere l'equazione differenziale nuova che tiene conto degli effetti della relatività galileiana.

$$\begin{aligned} M\ddot{x} &= nR \left( \frac{T_1}{x} - \frac{T_2}{L-x} \right) - \sqrt{\frac{8nRM_{mol}}{\pi}} \left( \frac{\sqrt{T_1}}{x} + \frac{\sqrt{T_2}}{L-x} \right) \dot{x} + \\ &\quad + nM_{mol} \left( \frac{1}{x} - \frac{1}{L-x} \right) \dot{x}^2 \end{aligned}$$

Anche qui dobbiamo ricordare che le temperature sono dipendenti da  $x$  seguendo l'adiabatica quasistatica, riscriviamo l'equazione definitiva:

$$\begin{aligned} M\ddot{x} &= nR \left( \frac{C_1}{x^\gamma} - \frac{C_2}{(L-x)^\gamma} \right) - \\ &\quad - \sqrt{\frac{8nRM_{mol}}{\pi}} \left( \frac{\sqrt{C_1}}{x^{\gamma/2+1/2}} + \frac{\sqrt{C_2}}{(L-x)^{\gamma/2+1/2}} \right) \dot{x} + \\ &\quad + nM_{mol} \left( \frac{1}{x} - \frac{1}{L-x} \right) \dot{x}^2 \end{aligned}$$

Se trascuriamo i fattori in  $\dot{x}$  e in  $\dot{x}^2$  riotteniamo l'equazione (5.6), anche questa può essere risolta con un integratore, come mostrato in Figura 5.2.

Si nota molto bene che aggiungendo la correzione della relatività galileiana l'effetto di smorzamento del pistone non è dovuto tanto ad un eventuale attrito tra il pistone e le pareti, quanto al gas stesso che spinge da una parte o dall'altra con effetti differenti a seconda di come il pistone si sta muovendo, e non solo per effetto della pressione interna del gas. Con questa soluzione siamo in grado di determinare lo stato finale del gas, e abbiamo risolto il problema del pistone adiabatico, usando considerazioni di natura microscopica.

Questo esempio serve per capire come la termodinamica trova i suoi limiti nello studio di sistemi che non si trovano all'equilibrio, come questo del pistone adiabatico.

---

<sup>7</sup>Queste relazioni si ricavano direttamente dalla teoria cinetica dei gas, sono state sviluppate nella relativa sezione e dedotte dal  $\langle v^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle$

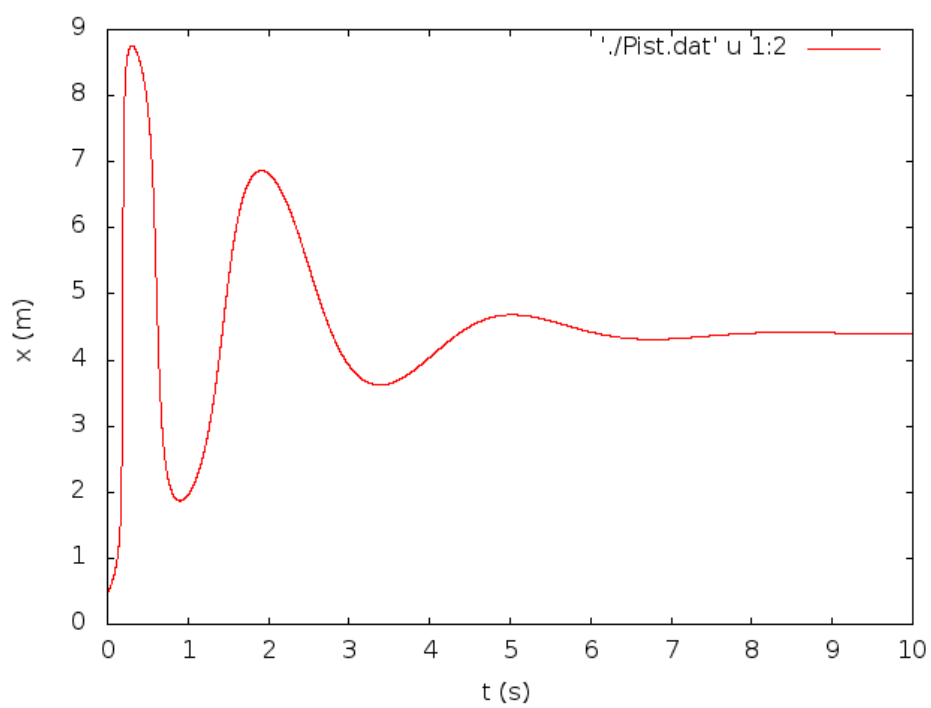


Figura 5.2: Questo è il moto del pistone adiabatico predetto dall'equazione differenziale (5.7), i parametri iniziali sono gli stessi del Figura 5.1, qui si nota molto bene lo smorzamento del pistone.

## 5.4 Entropia: definizione microscopica

Nel capitolo sul secondo principio della termodinamica (6) abbiamo visto come viene definita la variazione di entropia di un sistema per passare da uno stato A ad uno stato B, l'abbiamo definita come la funzione di stato che vale quanto l'integrale di Clausius compiuto lungo un qualunque percorso reversibile:

$$\Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

O nello specifico per un gas perfetto:

$$\Delta S = n c_v \log \frac{T_f}{T_i} + n R \log \frac{V_f}{V_i}$$

Ma qual è il significato microscopico dell'entropia? Proviamo a immaginare un contenitore di gas chiuso dentro il quale si trovino 5 molecole, immaginiamo di disporre queste molecole in una metà o nell'altra.

Definiamo il *macrostato* una certa configurazione delle molecole, per esempio tre da un lato e due dall'altro, i *microstati* sono tutte quelle combinazioni che occorrono per formare un macrostato<sup>8</sup>.

Possiamo ora fare dei commenti di natura statistica, ad esempio sappiamo che l'entropia è una funzione di stato, ed è una grandezza estensiva, per cui data l'entropia di due sistemi, l'entropia della somma è la somma delle entropie:

$$S = S_1 + S_2$$

Se ho due contenitori con lo stesso gas, il numero di microstati per formare lo stesso macrostato è il prodotto dei due microstati:

$$W = W_1 \cdot W_2$$

Ora siano  $N$  il numero di particelle,  $k$  il numero di quelle che vogliamo mettere da un lato del nostro contenitore, il numero di microstati che compongono quel macrostato con  $k$  particelle da una parte è dato dal coefficiente binomiale:

$$W = \frac{N!}{k!(N-k)!}$$

Ora il nostro obiettivo è quello di legare l'entropia con il numero di microstati che compongono un determinato macrostato, poiché il macrostato con maggior numero di microstati sarà più probabile, associamo quindi al macrostato più probabile un valore maggiore di entropia.

---

<sup>8</sup>Immaginiamo di numerare le cinque molecole, i microstati che formano il macrostato 2 a sinistra e 3 a destra sono: molecole 1,2 a sinistra 3,4,5 a destra; molecole 1,3 a sinistra 2,4,5 a destra e così via.

L'entropia è proprio una misura del disordine del sistema, che ci dice quale stato ha la maggiore probabilità di esistere.

$$\begin{cases} S = S_1 + S_2 \\ W = W_1 \cdot W_2 \end{cases}$$

Quindi voglio che  $S(W_1 \cdot W_2) = S(W_1) + S(W_2)$ . Sia  $W_1 = x$  e  $W_2 = x + \varepsilon$ .

$$f(x(1 + \varepsilon)) = f(x) + f(1 + \varepsilon)$$

Facciamo il limite per epsilon che tende a zero, e sviluppo il primo membro:

$$f(x) + f'(x)\varepsilon x = f(x) + f(1) + f'(1)\varepsilon$$

$$f'(x)\varepsilon x = f(1) + f'(1)\varepsilon$$

Si vede chiaramente che se  $\varepsilon$  tende a 0, otteniamo che:

$$f(1) = 0$$

Proseguiamo con i calcoli:

$$f'(x) = \frac{f'(1)}{x}$$

Integriamo e chiamiamo  $C$  il valore  $f'(1)$  che è chiaramente una costante:

$$f(x) = C \log(x) + k$$

Abbiamo quindi trovato il tipo di funzione che è  $S(W)$ , dobbiamo solo trovare le due costanti, di cui sappiamo già il valore di  $k$  dal problema di Cauchy  $f(1) = 0$  che ci dice che  $k = 0$ . Da cui otteniamo:

$$S(W) = C \log(W) \tag{5.7}$$

Mettiamoci ora in una situazione realistica per la termodinamica, in cui abbiamo  $N$  dell'ordine del numero di Avogadro, in questa situazione ci troviamo con metà molecole nella parte destra e l'altra metà nella parte sinistra, poiché siamo nell'ipotesi di grandi numeri.

Sia dunque  $W_{max}$  il numero di microstati:

$$W_{max} = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)! \left(\frac{N}{2}\right)!}$$

$$S(W_{max}) = C \left[ \log(N!) - \log\left(\frac{N}{2}!\right) - \log\left(\frac{N}{2}!\right) \right]$$

Ricordiamo l'approssimazione di Stirling:

$$\log x! \approx x \log x - x$$

$$S(W_{max}) = C \left[ N \log N - N - N \log \left( \frac{N}{2} \right) + N \right]$$

$$S(W_{max}) = CN \log 2$$

A questo punto possiamo provare a calcolare anche l'entropia nel modo standard, immaginando ad esempio di fare un'espansione libera che ci porta dal caso in cui tutte le molecole sono costrette a stare a destra, fino a quello in cui le molecole sono sparse in tutto il contenitore. Il numero di microstati che identifica il caso con tutte le molecole a destra è  $W_1 = 1$ , da cui  $S(W_1) = 0$ .

$$\Delta S = S(W_{max}) - S(W_1) = CN \log 2$$

$$\Delta S = nR \log \frac{V_f}{V_i}$$

Ma il volume finale che occupano le molecole è proprio il doppio del volume iniziale

$$\Delta S = CN \log 2 = nR \log 2$$

$$C = \frac{n}{N} R = k_b$$

Quindi  $C$  è proprio la costante  $k_b$  di Boltzmann, e la formula finale dell'entropia è:

$$S(W) = k_b \log W \tag{5.8}$$

#### 5.4.1 Distinguibilità e paradosso di Gibbs

Possiamo provare a porci ora questo problema, immaginiamo di avere due gas distinti intrappolati in due recipienti differenti, e poi aprire il divisore, i due gas si mescoleranno e la loro entropia varierà portandosi da una condizione in cui tutte le molecole sono in un recipiente ( $S(W_1) = 0$ ) a quello in cui metà saranno da un lato, e metà dall'altro.

$$W_2 = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)! \left(\frac{N}{2}\right)!}$$

$$\Delta S = 2k_b \log(W_2)$$

Abbiamo un aumento di entropia, prendiamo invece adesso due recipienti che contengono gas indistinguibili, e mescoliamoli tra loro, Abbiamo un numero di microstati  $W_1$  identico a  $W_2$  poiché non possiamo distinguere quando una molecola è in un contenitore o nell'altro. Questo implica che

$$\Delta S = 0$$

Come ci si aspetta anche dalla formula termodinamica (non varia il volume e non varia la temperatura). Questo vuol dire che la variazione di entropia dipende da quanto sono distinguibili i due gas? Il problema è ancora aperto, e diverse scuole offrono diverse soluzioni, ancora non è stata trovata una soluzione condivisa da tutti per questo paradosso.

### 5.4.2 Effetti quantistici in Termodinamica

Nella definizione di entropia si cela una delle pochissime intrusioni sul mondo macroscopico della meccanica quantistica, esplicate in questo paradosso<sup>9</sup>:

Immaginiamo di definire i macrostati non solo nel dividere le partcelle in una posizione, ma anche in base alla loro velocità, questa nuova definizione ovviamente non modifica il calcolo dell'entropia, perché significa solo modificare il numero di microstati associati ad ogni macrostato di un fattore  $\gamma$  costante, per cui nel calcolo della variazione di entropia questa costante sparisce:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k_b \log(\gamma x_2) - k_b \log(\gamma x_1) = k_b \log\left(\frac{x_2}{x_1}\right)$$

Ma si creerebbero dei problemi nel definire l'entropia assoluta, infatti poiché le velocità possibili che può avere una particella sono infinite, e infinite sono anche le posizioni che può occupare all'interno della scatola, l'entropia assoluta sarebbe sempre infinita.

Questo paradosso viene risolto dalla meccanica quantistica. Le molecole possono avere una velocità e una posizione discrete e quindi il numero di microstati, seppur molto grande, torna ad essere finito e legato alla costante di plunk  $\hbar$ .

---

<sup>9</sup>Questo è un altro paradosso di Gibbs

## Capitolo 6

# Secondo Principio della Termodinamica

Fino ad ora abbiamo visto come calore e lavoro siano due modi diversi di vedere la stessa grandezza, proprio grazie al primo principio che ci dice come il calore e il lavoro siano due forme diverse di energia.

$$\Delta U = Q - L$$

Addirittura in una trasformazione ciclica il  $\Delta U$  è nullo<sup>1</sup>, per cui vale proprio l'uguaglianza:

$$Q = L$$

Il calore scambiato è proprio uguale al lavoro. Il primo principio non ci da alcun verso preferenziale in cui girare in un ciclo, il secondo principio invece pone dei limiti forti, che vedremo nei prossimi paragrafi.

### 6.1 Enunciato di Kelvin

Il secondo principio della termodinamica può essere formulato sotto molteplici forme tutte tra loro equivalenti, iniziamo a mostrare quella data da Lord Kelvin, nella metà del XIX secolo.

**È impossibile trasformare interamente il calore in lavoro con una sola sorgente monoterma avendo questo come unico risultato.**

Questo enunciato afferma l'impossibilità di far qualcosa, questo perché nell'esperienza comune non è mai stato trovato il contrario, il principio viene dall'esperienza diretta, e non è dedotto da altre relazioni fisiche.

---

<sup>1</sup>U è una funzione di stato.

Lavorare con una sorgente monoterma significa mantenersi sempre lungo un isoterma, e in eventuali altri stati, non scambiare mai calore con sorgenti esterne.

L'unico risultato indica che la trasformazione deve essere un ciclo, per riportare i parametri termodinamici alle stesse condizioni iniziali.

Una trasformazione che soddisfa tutti questi punti (ma non quello di trasformare integralmente il calore in lavoro, altrimenti violerebbe il secondo principio) è data dalla macchina di Joule, che ha come unico risultato quello di aver trasformato totalmente il lavoro in calore, pur avendo mantenuto lo stato del sistema inalterato, e lavorando in condizioni isoterme.

## 6.2 Ciclo di Carnot

Data l'impossibilità di fare una trasformazione del genere possiamo chiederci che succede se ci togliamo dal vincolo di voler utilizzare un'unica sorgente monoterma.

Mettiamoci nell'ipotesi più semplice di volerne utilizzare due e cerchiamo di costruire un ciclo reversibile. Dovremo quindi costruire il ciclo lungo due isoterme, una calda a temperatura  $T_c$ , e una fredda, a temperatura  $T_f$ . Le sorgenti ideali sono oggetti con capacità termica infinita, cioè in grado di scambiare calore senza subire cambiamenti di temperatura, esempi pratici di sorgenti reali che si comportano in maniera simile a quelle ideali sono una miscela in transizione di fase, o un oggetto molto massivo con capacità termica molto maggiore del gas.

Disegniamo le due isoterme (Figura 6.1), come facciamo a passare dall'una all'altra con una trasformazione reversibile senza incrociare le infinite isoterme che le separano? L'unica trasformazione che ci permette di fare questo è l'adiabatica, che non scambia calore con l'esterno e quindi non cede o acquista calore da sorgenti intermedie. Abbiamo quindi disegnato il ciclo di Carnot (Figura 6.2).

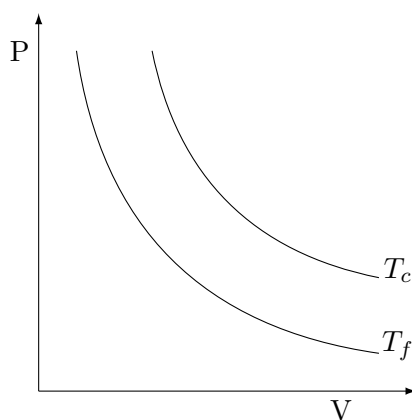


Figura 6.1: Due isoterme generate dalle due sorgenti.



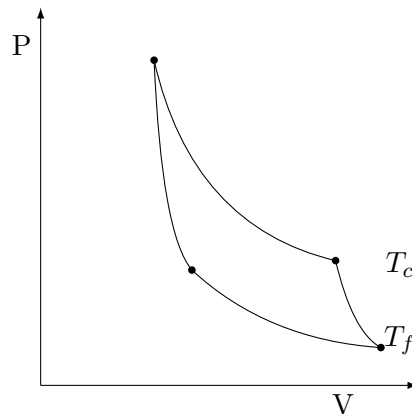


Figura 6.2: Il ciclo di Carnot, formato da due isoterme e due adiabatiche.

Il ciclo di *Carnot* è l'unico ciclo reversibile che opera tra sole due sorgenti di calore, e poiché è un ciclo, si ha che

$$Q = L$$

La totale trasformazione di calore in lavoro. Possiamo introdurre un termine, il rendimento, che misuri l'efficienza del ciclo, infatti vorrei sapere quanto calore devo fornire alla macchina per poter ottenere lavoro:

$$\eta = \frac{L}{Q_{ass}}$$

Dove  $Q_{ass}$  è il calore che la macchina assorbe lungo l'isoterma più alta, poiché percorrendo il ciclo in senso orario è l'unico tratto dove bisogna fornire calore alla macchina per farla lavorare.

Per calcolare il rendimento del ciclo di Carnot introduciamo alcune proprietà di queste trasformazioni.

### 6.2.1 Trasformazioni politropiche

Tutte le trasformazioni del tipo

$$PV^a = cost$$

Sono dette politropiche, perché soddisfano alcune proprietà interessanti. Fanno parte delle politropiche tutte le principali trasformazioni che abbiamo visto durante il corso: l'isoterma, in cui  $a$  è 1, l'adiabatica, di cui  $a = \gamma$ , l'isobara<sup>2</sup> e l'isocora<sup>3</sup>.

Quindi il ciclo di Carnot è formato da tutte politropiche.

Una particolarità di un ciclo di quattro politropiche, come quello di Carnot, è il fatto che il prodotto diagonale delle coordinate termodinamiche

---

<sup>2</sup> $a = 0$

<sup>3</sup> $a \rightarrow \infty$

è costante. Dimostriamolo. Siano le politropiche in ordine da quella più alta:

$$PV^a = cost \quad PV^b = cost \quad PV^a = cost \quad PV^b = cost$$

Con coordinate dei punti B,C,D,A a partire dall'angolo in alto a sinistra.

$$\begin{cases} P_A V_A^b = P_B V_B^b \\ P_B V_B^a = P_C V_C^a \\ P_C V_C^b = P_D V_D^b \\ P_D V_D^a = P_A V_A^a \end{cases}$$

Moltiplico tra loro:

$$\begin{aligned} V_A^b V_B^a V_C^b V_D^a &= V_A^a V_B^b V_C^a V_D^b \\ V_A^{b-a} V_C^{b-a} &= V_B^{b-a} V_D^{b-a} \\ V_A V_C &= V_B V_D \end{aligned}$$

Lo stesso risultato si ottiene per le pressioni ricordandosi che:

$$P^{1/a} V = cost$$

## 6.2.2 Rendimento di Carnot

Il rendimento del ciclo di Carnot può essere calcolato usando questa regoletta carine delle trasformazioni politropiche:

$$\eta = \frac{L}{Q_{ass}}$$

$$\begin{cases} P_A P_C = P_B P_D \\ V_A V_C = V_B V_D \end{cases} \quad L = Q_{tot}$$

$$\eta = \frac{Q_{tot}}{Q_{ass}} = \frac{Q_{ass} - |Q_{ced}|}{Q_{ass}} = 1 - \left| \frac{Q_{ced}}{Q_{ass}} \right|$$

Principiamo ora al calcolo dei due calori:

$$Q_{ass} = \int_B^C P dV = nRT_c \log \frac{V_C}{V_B}$$

$$Q_{ced} = \int_D^A P dV = nRT_f \log \frac{V_A}{V_D}$$

$$Q_{ced} = -nRT_f \log \frac{V_D}{V_A}$$

Ricordiamo le regole delle politropiche:

$$\frac{V_C}{V_B} = \frac{V_D}{V_A}$$

Da cui

$$Q_{ced} = -nRT_f \log \frac{V_C}{V_B}$$

Possiamo finalmente calcolare il rendimento di Carnot in una forma più semplice:

$$\eta = 1 - \frac{nRT_c \log \frac{V_C}{V_B}}{nRT_c \log \frac{V_C}{V_B}}$$

$$\eta_{carnot} = 1 - \frac{T_c}{T_f} \quad (6.1)$$

### 6.2.3 Teorema di Carnot

Come abbiamo visto il rendimento del ciclo di Carnot dipende solo da quanto sono distanti tra loro le due sorgenti, e questo, come sarà più chiaro tra poco, è il miglior rendimento che una macchina termica che lavora tra due sorgenti possa avere. Tutte le altre macchine termiche che operano tra due sorgenti hanno sempre un rendimento inferiore a quello di Carnot:

$$\eta_{reale} \leq \eta_{carnot}$$

Questo appena enunciato viene detto **teorema di Carnot**. Passiamo alla dimostrazione.

Immaginiamo due macchine termiche, una di Carnot (R) e l'altra per assurdo con un rendimento maggiore di quello di Carnot (G) operanti tra le due sorgenti  $T_1$  e  $T_2$ , con  $T_2 \geq T_1$ .

Quindi la macchina termica assorbe calore  $Q_2$  da  $T_2$  e cede calore  $Q_1$  alla sorgente  $T_1$ .

Mettiamoci nell'ipotesi che le due macchine assorbano lo stesso calore dalla sorgente calda e che quindi valga l'ipotesi:

$$Q_2^R = Q_2^G$$

Avendo G un rendimento maggiore, a parità di calore assorbito produce un lavoro  $L^G$  maggiore di  $L^R$ .

Ma  $L^R$  è una macchina reversibile, quindi possiamo invertire il giro. Ora assorbirebbe  $Q_1^R$  dalla sorgente fredda e cederebbe  $Q_2^R$  alla calda. Facendo lavorare assieme le due macchine otteniamo un assurdo:

Infatti la macchina G fornirebbe il lavoro necessario a R per girare<sup>4</sup> e R cederebbe il calore che G assorbe, il sistema lavorerebbe quindi solo sulla sorgente fredda, assorbendo calore, e trasformandolo integralmente in lavoro (l'avanzo del lavoro di G non usato da R) che contraddice il secondo principio della termodinamica.

---

<sup>4</sup>Ricordiamo  $L^G \geq L^R$

Il teorema di Carnot può essere riscritto come:

$$\begin{aligned}\frac{Q_{ass} - Q_{ced}}{Q_{ass}} &\leq 1 - \frac{T_1}{T_2} \\ 1 - \frac{Q_{ced}}{Q_{ass}} &\leq 1 - \frac{T_1}{T_2} \\ \frac{Q_{ced}}{Q_{ass}} &\geq \frac{T_1}{T_2}\end{aligned}$$

Introduciamo i segni corretti ( $Q_{ced}$  è negativo):

$$\frac{Q_{ced}}{T_1} + \frac{Q_{ass}}{T_2} \leq 0$$

Chiaramente discorso analogo può essere visto per le macchine frigorifere dove invece il teorema di Carnot può essere espresso come:

$$COP_R \geq COP_G$$

Il risultato finale è lo stesso sia per macchine termiche che per macchine frigorifere<sup>5</sup>, a patto di prendere correttamente i segni di  $Q_1$  e  $Q_2$  (che indicano il calore scambiato con le sorgenti  $T_1$  e  $T_2$ ).

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad (6.2)$$

Dove l'uguale vale solo se la macchina è reversibile. Questo teorema può essere esteso e generalizzato per le macchine a più sorgenti nel seguente modo:

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (6.3)$$

### 6.3 Integrale di Clausius e Entropia

Il secondo principio della termodinamica trova la sua formulazione matematica nel teorema di Carnot (6.3), in particolare possiamo pensare di estendere questo concetto a qualunque ciclo.

Immaginiamo infatti di dividere un ciclo qualunque in tanti piccoli cicli di Carnot, in cui abbiamo tantissime sorgenti la cui temperatura varia in maniera continua. In ogni frammento del ciclo viene scambiata una quantità di calore  $\Delta Q$  con la sorgente a temperatura  $T$ . Se riscriviamo il teorema di Carnot in questo caso diventa:

$$\sum_{i=1}^n \frac{\Delta Q_i}{T_i} \leq 0$$

---

<sup>5</sup>O pompe di calore

Facendo il limite per  $\Delta Q$  che tende a zero passiamo all'espressione integrale:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (6.4)$$

L'espressione (6.4) è nota come **integrale di Clausius**, e altro non è che un'estensione del teorema di Carnot ad una forma continua.

Per spiegare meglio come si passa dal teorema di Carnot all'integrale di Clausius immaginiamo di tagliare il piano di Capleyron con tante isoterme vicine, e di collegarle nei pressi di dove passa il ciclo con le adiabatiche. Otteniamo un ciclo che assomiglia molto al nostro formato da tanti cicli di Carnot in quelle sorgenti, più si infittiscono le isoterme, più cicli di Carnot dobbiamo creare e più i due cicli si somigliano (Figura 6.3).

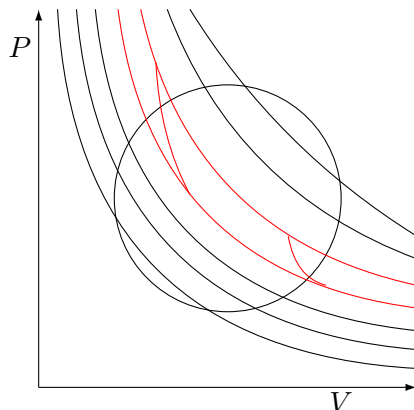


Figura 6.3: Abbiamo spezzato un generico ciclo (in nero) lungo alcune isoterme, possiamo entro ciascuna di queste creare dei cicli di Carnot, che messi tutti insieme danno il nostro ciclo generico (in rosso uno dei cicli di Carnot). Nel limite per infinite isoterme otteniamo proprio il nostro ciclo.

Se il ciclo con il quale abbiamo a che fare è reversibile in particolare vale la seguente uguaglianza:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Questo ci dice che esiste una forma differenziale esatta che soddisfa:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Lungo una trasformazione reversibile, quindi possiamo definire una nuova funzione di stato detta Entropia in questo modo:

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \quad (6.5)$$

Ricordandoci di specificare che l'entropia va calcolata lungo un qualunque percorso **reversibile**.

Per calcolare la variazione di entropia quindi generica di un gas perfetto nel passare da uno stato A ad uno stato B possiamo scegliere arbitrariamente una trasformazione reversibile (per semplicità una isocora e una isobara), e calcolare l'integrale di Clausius per questa trasformazione<sup>6</sup>.

La figura dell schema è in Figura 6.4.

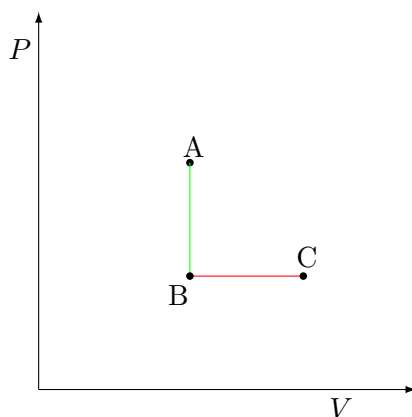


Figura 6.4: La figura mostra un modo di andare dallo stato A allo stato C passando per due trasformazioni reversibili, una isocora (in verde) e un isobara (in rosso), per procedere al calcolo dell'entropia.

Procediamo al calcolo:

$$\Delta S = \Delta S_{AB} + \Delta S_{BC}$$

$$\Delta S_{AB} = \int_{T_A}^{T_B} \frac{nc_v dT}{T} \quad \Delta S_{BC} = \int_{T_B}^{T_C} \frac{nc_p dT}{T}$$

$$\Delta S = nc_v \log \frac{T_B}{T_A} + nc_p \log \frac{T_C}{T_B}$$

Ricordiamo che  $c_p = c_v + R$ :

$$\Delta S = nc_v \log \frac{T_B}{T_A} + nc_v \log \frac{T_C}{T_B} + nR \log \frac{T_C}{T_B}$$

$$\Delta S = nc_v \log \frac{T_C}{T_A} + nR \log \frac{T_C}{T_B}$$

Ricordiamo che  $T = \frac{PV}{nR}$ :

$$\Delta S = nc_v \log \frac{T_C}{T_A} + nR \log \left( \frac{P_C V_C}{nR} \cdot \frac{nR}{P_B V_B} \right)$$

<sup>6</sup>Nota bene, l'integrale di Clausius è nullo per le trasformazioni reversibili solo lungo percorsi chiusi, nulla gli vieta di assumere valori positivi o negativi se la trasformazione non è un ciclo, in questo caso particolare noi non stiamo parlando di ciclo, ma di una semplice trasformazione che mi porta da uno stato A ad uno stato B fatta reversibilmente.

Ma la trasformazione BC è una isobara da cui  $P_C = P_B$

$$\Delta S = nc_v \log \frac{T_C}{T_A} + nR \log \frac{V_C}{V_B}$$

Ma la trasformazione AB è una isocora da cui  $V_B = V_A$

$$\Delta S = nc_v \log \frac{T_C}{T_A} + nR \log \frac{V_C}{V_A} \quad (6.6)$$

Con l'equazione (6.6) abbiamo esplicitato un modo generico per calcolare la variazione di entropia di un gas perfetto nel passare da un generico stato A ad un generico stato C lungo qualunque trasformazione, poiché l'entropia è una funzione di stato e non dipende dal percorso scelto.<sup>7</sup>

### 6.3.1 L'entropia nei sistemi isolati

Possiamo a questo punto vedere un'ulteriore implicazione del teorema di Carnot sull'entropia, e capire perché questa funzione di stato sia così importante.

Immaginiamo di comporre un ciclo formato da due trasformazioni, una irreversibile e una reversibile. Siccome il ciclo è irreversibile avremo che:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$

E siccome l'entropia è una funzione di stato avremo anche che:

$$\Delta S = 0$$

Ora esaminiamo le due trasformazioni (supponiamo AB irreversibile e BA reversibile)

$$\Delta S = \Delta S_{AB} + \Delta S_{BA} \quad \Delta S_{AB} = -\Delta S_{BA}$$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q}{T}$$

Per la definizione di entropia sappiamo che lungo BA (reversibile) vale che:

$$\Delta S_{BA} = \int_B^A \frac{\delta Q}{T} = -\Delta S_{AB}$$

Mettendo tutto insieme troviamo:

$$0 > \oint \frac{\delta Q}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} - \Delta S_{AB}$$

---

<sup>7</sup>A differenza dell'energia interna, che si è visto dipendere solo dalla temperatura per i gas perfetti, l'entropia dipende da due parametri termodinamici qualunque, poiché possiamo sempre trasformare un parametro negli altri due attraverso l'equazione di stato.

$$\Delta S_{AB} > \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \quad (6.7)$$

Quindi abbiamo trovato che la variazione di entropia è sempre maggiore dell'integrale di Clausius nel caso in cui la trasformazione sia irreversibile<sup>8</sup>.

In particolare mettiamoci in un sistema isolato, ovvero in cui non ci siano scambi di calore con l'esterno,  $\delta Q = 0$  per cui la (6.7) diventa:

$$\Delta S_{AB} > 0 \quad (6.8)$$

Da questo deduciamo che se avvengono trasformazioni irreversibili, l'entropia di un sistema isolato aumenta sempre. In particolare prendendo il sistema isolato per eccellenza, l'universo, vale che l'entropia dell'universo cresce sempre se vengono compiute trasformazioni irreversibili, a patto di considerare però l'apporto di tutti i sottosistemi, ad esempio un gas che compie un ciclo, possiamo considerare la variazione di entropia dell'universo considerando l'apporto  $\Delta S$  del gas, e quello di tutte le sorgenti con cui il gas scambia calore.

## 6.4 Legge di Clausius-Capleyron

Ci poniamo ora il problema di determinare una legge che ci dica come varia la pressione di tensione di vapore in funzione della temperatura, ovvero data una temperatura  $T$  qual è la funzione  $P(T)$  che ci dice la pressione a cui bolle un determinato liquido.

Per risolvere questo quesito riprendiamo il grafico del passaggio di stato e costruiamovi un ciclo di Carnot interno (Figura 6.5).

Il ciclo di Carnot è fatto usando un incremento infinitesimo sulle pressioni (e quindi sulle temperature delle due isoterme), in particolare essendo l'altezza del ciclo un differenziale trascurabile rispetto alla base, possiamo calcolare il lavoro fatto come l'area del rettangolo di base  $\Delta V$  e di altezza  $dP$ , ricordando che il calore assorbito dal ciclo durante la trasformazione è proprio il calore latente di fusione:

$$Q_{ass} = \lambda m \quad L_{tot} = dP (V_g - V_l)$$

$$\eta = \frac{L_{tot}}{Q_{ass}} = \frac{dP (V_g - V_l)}{\lambda m}$$

Ma il rendimento è quello di una macchina di Carnot (6.1). Da cui:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{T - dT}{T} = \frac{T - T + dT}{T} = \frac{dT}{T}$$

---

<sup>8</sup>Questo non è un controsenso, perché l'entropia è definita come l'integrale percorso lungo trasformazioni **reversibili**, qui stiamo parlando dell'integrale fatto lungo trasformazioni **irreversibili**, sono due valori differenti.



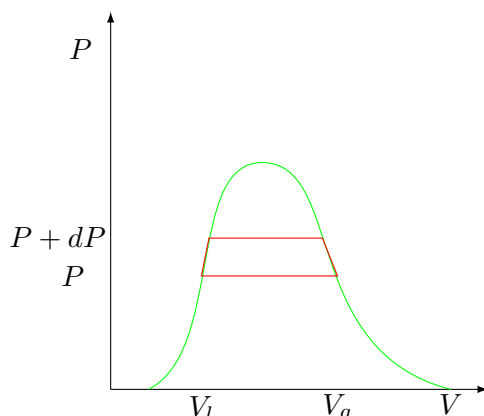


Figura 6.5: Costruiamo all'interno della campana del passaggio di stato un ciclo di Carnot, ricordando che le isoterme all'interno della campana avvengono a pressione costante, e se prendiamo un ciclo infinitesimo immaginiamo che il sistema passi da una temperatura all'altra senza scambiare calore con l'esterno.

$$\frac{dT}{T} = \frac{dP(V_g - V_l)}{\lambda m}$$

Da cui troviamo l'equazione di Clausius-Capleyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda m}{T(V_g - V_l)} \quad (6.9)$$

L'equazione appena scritta è valida sia per i passaggi di stato da liquido a gas, che in quelli solido liquido, ed è in questi ultimi che ci fornisce un importante risultato. Infatti il valore  $(V_g - V_l)$  che trasposto nei solidi diventa  $(V_l - V_g)$  non è necessariamente sempre positivo come per i gas, ma esistono alcuni materiali, tra cui l'acqua, la cui densità del solido è inferiore a quella del liquido<sup>9</sup>, che quindi rendono negativa questa differenza, rendendo negativa l'espressione  $\frac{dP}{dT}$ . Questo implica che la linea nel piano  $P$  vs  $T$  del passaggio di stato solido liquido può essere a pendenza negativa (come per l'acqua) o a pendenza positiva. Quella del gas è sempre a pendenza positiva invece.

Ora proviamo ad integrare la relazione (6.9) nel caso dei gas. Facciamo le approssimazioni:

$$V_g \gg V_l \quad PV = nRT$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda m}{TV_g}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda m}{T \frac{nRT}{P}}$$

$$\frac{dP}{dT} = \lambda m \frac{P}{nRT^2}$$

<sup>9</sup>Questo implica che nel passaggio liquido solido il volume aumenta

$$\begin{aligned}
\frac{dP}{P} &= \frac{\lambda m}{nR} \frac{dT}{T^2} \\
\int_{P_0}^P \frac{dP}{P} &= \frac{\lambda m}{nR} \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2} \\
\log \frac{P}{P_0} &= -\frac{\lambda m}{nR} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \\
P &= P_0 e^{-\frac{\lambda m}{nR} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \tag{6.10}
\end{aligned}$$

Abbiamo ricavato l'espressione finale per un gas (6.10). Attenzione questa è una legge approssimativa che vale solo per i gas ideali, mentre la legge di Clausius-Capleyron (6.9) è una legge del tutto generica che vale anche per i solidi.

## Capitolo 7

# Potenziali termodinamici e Relazioni di Maxwell

### 7.1 Energia interna, prima relazione di Maxwell

In questo capitolo indagheremo l'uso di alcune funzioni di stato, come Energia interna ed Entropia, che sono state già introdotte, e ne ricaveremo alcune relazioni molto importanti

Partiamo dall'energia interna, può essere utile chiedersi come varia l'energia interna al variare di un solo parametro termodinamico, in questo esempio prendiamo i due parametri  $V$  e  $S$  (dove  $S$  è l'entropia), vale che:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV + \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS$$

Ma per il primo principio della termodinamica sappiamo anche che:

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

Con la supposizione che il lavoro sia solo lavoro reversibile di volume.

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad \delta Q = TdS$$

$$dU = -PdV + TdS = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV + \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS$$

Da questo ricaviamo due equazioni molto importanti:

$$\begin{cases} \frac{\partial U}{\partial V} = -P \\ \frac{\partial U}{\partial S} = T \end{cases}$$

Da questo set di equazioni possiamo ricavare la prima equazione di Maxwell:

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} &= \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \\ -\frac{\partial P}{\partial S} &= \frac{\partial T}{\partial V}\end{aligned}\quad (7.1)$$

Abbiamo ottenuto la prima relazione di Maxwell alle derivate parziali (7.1).

## 7.2 Entalpia, seconda relazione di Maxwell

Scriviamo il primo principio in forma differenziale:

$$dU = \delta Q - PdV$$

Se ci troviamo di fronte ad una trasformazione isocora allora risulta che:

$$dU = \delta Q$$

Quindi la variazione di energia interna ci fornisce informazione se il sistema sta cedendo o assorbendo calore dall'ambiente, tuttavia sono molto più comuni nella realtà situazioni in cui la trasformazione avviene a pressione costante (per esempio quella atmosferica). In questo caso risulta utile introdurre una funzione di stato particolare detta **entalpia**, che si indica con  $H$ , in questo modo:

$$H = U + PV \quad (7.2)$$

Passiamo al calcolo del differenziale di  $H$ :

$$dH = dU + PdV + VdP$$

$$\delta Q = dU + PdV$$

$$dH = \delta Q + VdP$$

In particolare troviamo che se la trasformazione avviene a pressione costante:

$$dH = \delta Q$$

Quindi la variazione di entalpia ci dice se il sistema sta cedendo o assorbendo calore. In particolare, ricordando che

$$PV = nRT \quad dU = nc_v dT$$

Possiamo ottenere che

$$\begin{aligned}H &= U + nRT \\ dH &= nc_v dT + nRdT \\ \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P &= n(c_v + R) \\ c_p &= \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P\end{aligned}\quad (7.3)$$

### 7.2.1 Seconda relazione di Maxwell

Anche con l'entalpia possiamo ricavare interessanti relazioni alle derivate parziali. Ricordando che, nel caso generale

$$dH = \delta Q + VdP \quad dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Otteniamo la seguente espressione differenziale:

$$dH = TdS + VdP$$

Derivando totalmente  $H$  otteniamo

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP$$

Da cui otteniamo le due relazioni:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \\ \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V \end{cases}$$

Sfruttando anche qui il teorema di Schwartz alle derivate parziali otteniamo la seconda relazione di Maxwell

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (7.4)$$

## 7.3 Energia libera di Helmholtz, terza relazione di Maxwell

In meccanica esiste una funzione, l'energia potenziale, che se minimizzata ci dice quali sono le posizioni di equilibrio del sistema. La termodinamica studia sistemi molto più complessi della meccanica, trovare i punti di equilibrio è molto più complesso. Tuttavia si è già visto come lo studio ad esempio dell'entropia possa dirci come trovare l'equilibrio di un sistema isolato, (il massimo dell'entropia). Questo limite è però restrittivo, poiché spesso abbiamo a che fare con sistemi che non sono isolati.

Immaginiamo ora un sistema che scambia calore con l'ambiente, a temperatura  $T$  costante:

$$\begin{aligned} \Delta S &\geq \int_A^B \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q}{T} \\ Q &\leq T\Delta S \end{aligned}$$

Riprendiamo il primo principio:

$$\Delta U = Q - L \quad Q = \Delta U + L$$

$$L \leq T\Delta S - \Delta U$$

Se supponiamo che anche il sistema si trovi a temperatura  $T$ , possiamo definire una funzione di stato  $F$  in questo modo:

$$F = U - TS \tag{7.5}$$

Da cui otteniamo la relazione:

$$L \leq -\Delta F$$

Cioè il  $\Delta F$  offre un limite superiore al lavoro che può essere fatto dal sistema nel fare una trasformazione a temperatura costante. Se ora immaginiamo di metterci anche nella condizione di volume costante abbiamo che  $L = 0$

$$\Delta F \leq 0$$

Cioè

$$F(B) \leq F(A)$$

In pratica una trasformazione a temperatura e a volume costante è possibile se l'energia libera di Helmholtz nello stato finale è minore di quella nello stato iniziale. Da questa considerazione segue direttamente che se ci troviamo in uno stato in cui  $F$  è minimo locale, siamo in uno stato di equilibrio del sistema.

Tuttavia in un gas è inutile questa considerazione (poiché se sono costanti due parametri  $T$  e  $V$ , è costante anche  $P$ ), gli unici casi in cui questo studio è realmente rilevante è quando abbiamo a che fare con le transizioni di fase, in cui due grandezze rimangono costanti e l'altra varia anche in questo caso però i più frequenti sono con  $T$  e  $P$  costanti e varia il volume, ecco perché introdurremo un'altra funzione di stato nel prossimo paragrafo.

### 7.3.1 Terza relazione di Maxwell

Ricaviamo la relazione di Maxwell per l'energia libera di Helmholtz:

$$dF = dU - TdS - SdT$$

$$dF = \delta Q - PdV - TdS - SdT$$

$$dF = TdS - PdV - TdS - SdT$$

$$dF = -PdV - SdT$$

Dove abbiamo usato la solita relazione  $\delta Q = TdS$ .

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT$$

Da cui otteniamo le relazioni:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P \\ \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \end{cases}$$

Che applicando il teorema di Schwartz diventano

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (7.6)$$

## 7.4 Energia libera di Gibbs

Nei sistemi fisici capita molto spesso di dover lavorare in situazioni a temperatura costante e a pressione costante, ad esempio nelle transizioni di fase o nelle reazioni chimiche, possiamo quindi definire una funzione, l'energia libera di Gibbs che soddisfi queste regole.

$$G = U + PV - TS = H - TS \quad (7.7)$$

Prendiamo una trasformazione a pressione costante e a temperatura costante:

$$\Delta S \geq \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

Avviene a temperatura costante:

$$T\Delta S \geq \Delta Q$$

$$T\Delta S \geq \Delta U + L$$

$$L \leq T\Delta S - \Delta U$$

Avviene a pressione costante:

$$P\Delta V \leq T\Delta S - \Delta U$$

$$\Delta U + P\Delta V \leq T\Delta S$$

$$\Delta H \leq T\Delta S$$

$$\Delta H - T\Delta S \leq 0$$

Ma per come abbiamo definito  $G$  nella (7.7) risulta che:

$$\Delta G \leq 0$$

Abbiamo quindi trovato che per questo tipo di trasformazioni il  $G$  può solo decrescere, si avrà un equilibrio stabile dunque nel minimo di  $G$ . L'energia libera di Gibbs riveste un ruolo molto importante nella chimica e nella fisica poiché le trasformazioni a pressione costante e temperatura costante sono molto frequenti.

### 7.4.1 Quarta relazione di Maxwell

Anche dall'energia libera di Gibbs è possibile ricavare un'ulteriore relazione di Maxwell procediamo come per gli altri potenziali:

$$G = U + PV - TS$$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = \delta Q + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = TdS + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = VdP - SdT$$

Differenziamo

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT$$

Da cui otteniamo che

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \\ \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \end{cases}$$

Applicando il teorema di Schwartz otteniamo l'ultima relazione di Maxwell:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad (7.8)$$

In particolare risulta chiaro che se volessimo far dipendere  $G$  da una funzione  $f$  (che ad esempio indica l'avanzamento di un processo fisico o chimico) risulta che:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial f}\right)_{P,T} df = VdP - SdT$$

Da cui otteniamo che:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial f}\right)_{P,T} = 0 \quad (7.9)$$

## 7.5 Transizioni di fase

Le transizioni di fase avvengono quando un sistema cambia stato di aggregazione, e varia un parametro termodinamico mentre gli altri due rimangono costanti.

Il tipo più comune di transizioni di fase sono la fusione, l'ebollizione, sublimazione, la condensazione, e così via.

Questi fenomeni avvengono a pressione e temperatura costante.



Siano le due fasi formate rispettivamente da  $n_1$  e  $n_2$  moli, il nostro equilibrio si ha nel minimo della funzione  $G$  energia libera di Gibbs, definita nella (7.7).

Definiamo  $f$  la frazione molare che è ancora nello stato 1:

$$f = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{n_1}{n}$$

Poiché l'energia di Gibbs è una funzione di stato gode della proprietà additiva:

$$G = G_1 + G_2$$

Siano le energie libere molari così definite:

$$\bar{G} = \frac{G}{n}$$

Risulta che:

$$G = n_1\bar{G}_1 + n_2\bar{G}_2 = nf\bar{G}_1 + (n - nf)\bar{G}_2$$

Deriviamo rispetto a  $f$  mantenendo T e P costanti:

$$0 = n\bar{G}_1 - n\bar{G}_2$$

$$\bar{G}_1 = \bar{G}_2$$

Quindi all'equilibrio le energie libere molari sono sempre uguali, differenziamo:

$$d\bar{G}_1 = d\bar{G}_2$$

$$\bar{V}_1 dP - \bar{S}_1 dT = \bar{V}_2 dP - \bar{S}_2 dT$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\bar{S}_1 - \bar{S}_2}{\bar{V}_2 - \bar{V}_1}$$

Ricordiamo che

$$\Delta\bar{S} = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q = \frac{\lambda}{T}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T(\bar{V}_2 - \bar{V}_1)}$$

Abbiamo ricavato la relazione di Clausius-Capleyron.

### 7.5.1 Transizioni di fase del second'ordine

Le transizioni di fase possono essere del primo o del secondo ordine, asseconda di quale derivata dell'energia libera assume la sua discontinuità.

Ad esempio, il passaggio di stato è una relazione del primo ordine, poiché ha una discontinuità sul volume, e risulta vero che:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

Per cui esiste una discontinuità nella derivata parziale di  $G$  rispetto a  $V$ .

Vediamo ora casi in cui questa discontinuità si manifesta nelle derivate seconde di  $G$ . Riprendiamo le seguenti quantità già definite durante il corso, in particolare la capacità termica  $C$ , il coefficiente di dilatazione volumica  $\beta$  e il coefficiente di compressibilità isoterma  $k$ . Si rivedano le formule (1.2) e (1.1):

$$\delta Q = CdT \quad \frac{V}{k} = - \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad V\beta = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Ricordiamo come è definita l'energia libera di Gibbs (7.7) per trovare le seguenti relazioni:

$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial P} &= V \\ \frac{\partial G}{\partial V} &= P \\ \frac{\partial G}{\partial T} &= -S \end{aligned}$$

Dalla prima e dalla seconda si ricava subito che:

$$\begin{aligned} \frac{V}{k} &= - \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = - \frac{\partial}{\partial P} \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = - \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \\ \beta V &= \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right) = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \end{aligned}$$

Infine per ricavare l'ultima relazione dobbiamo lavorare un po' e ricordare che

$$\begin{aligned} \delta Q &= TdS \\ CdT &= TdS \\ \frac{C}{T} &= \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right) \end{aligned}$$

Si ottiene anche l'ultima relazione:

$$\frac{C}{T} = \frac{\partial S}{\partial T} = - \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right) = - \frac{\partial^2 G}{\partial T^2}$$

Da ciò si ricava che una discontinuità nelle quatità

$$\frac{C}{V} \quad \frac{V}{k} \quad \beta V$$

Comporta automaticamente una discontinuità nelle derivate seconde della  $G$  e quindi ad una transizione del secondo ordine.

Un esempio notevole di transizione di questo tipo è quella dell'elio che passa dallo stato di fluido a quello di superfluido. Questo avviene quando i parametri  $P$  e  $T$  raggiungono il cosiddetto punto lambda.

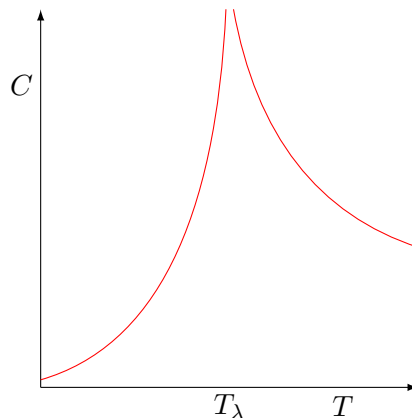


Figura 7.1: Figura che mostra la trasformazione  $\lambda$ , con la discontinuità della capacità termica.

La discontinuità è una discontinuità della capacità termica, come mostrato in Figura 7.1.

Questa trasformazione è continua, non ci sono salti dei parametri termodinamici, tuttavia la capacità termica diverge (ma non abbastanza da generare un calore latente come per le transizioni del primo ordine).

## 7.6 Relazione di Hayer

Diamo ora la dimostrazione, usando i potenziali termodinamici, di una semplicissima relazione che abbiamo usato durante tutto il corso.

$$c_p - c_v = R$$

Dove  $c_p$  e  $c_v$  sono rispettivamente i calori specifici a pressione e volume costanti di un gas perfetto. Siano adesso

$$C_p = nc_p \quad C_v = nc_v$$

Le rispettive capacità termiche. È facile capire che

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T}$$

$$C_p = \frac{\partial H}{\partial T}$$

Dove  $\Delta U$  rappresenta il calore scambiato a volume costante (a volume costante  $L = 0$ , quindi  $\Delta U = Q$ ), mentre  $\Delta H$  rappresenta il calore scambiato a pressione costante.

$$\frac{\partial H}{\partial T} = \frac{\partial (U + PV)}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T} + \frac{\partial (PV)}{\partial T}$$

Ricordiamo la relazione dei gas perfetti  $PV = nRT$ :

$$C_p = C_v + \frac{\partial(nRT)}{\partial T}$$

$$nC_p = nC_v + nR$$

$$c_p - c_v = R$$

E abbiamo dimostrato la relazione di Mayer. Con questa dimostrazione si conclude la parte di termodinamica classica.

## Capitolo 8

# Esempi notevoli

Analizziamo alcuni esempi visti durante il corso come approfondimenti.

### 8.1 Paradosso della ruota dentata

La seguente trattazione è ripresa dal capitolo 46 del Feynmann.

Supponiamo di cercare di costruire una macchina che violi il secondo principio della termodinamica, un oggetto in grado di convertire in lavoro l'agitazione termica.

Per riuscire in questa impossibile impresa utilizziamo una particolare ruota in grado di ruotare in un solo verso, una ruota dentata con un dente d'arresto (Figura 8.1).

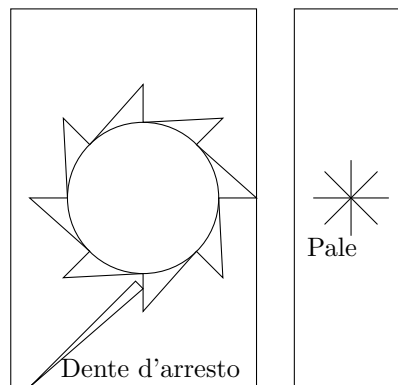


Figura 8.1: Schema della macchina della ruota dentata, il dente d'arresto è tenuto con una molla vicino alla macchina per evitare che scatteri all'indietro, dall'altra parte una pala converte il moto browniano di agitazione termica in piccoli movimenti casuali dell'oggetto.

Idealmente lo scopo di questa macchina è quello di poter girare in un solo verso, grazie alla presenza del dente di arresto, che blocca la ruota.

Le pale che si trovano nell'altro contenitore sono soggette all'interazione con le molecole del gas, le quali urtano casualmente le pale provocando casuali rotazioni della ruota da un verso o dall'altro. Il meccanismo del dente d'arresto previene in teoria ogni rotazione in un verso lasciando possibile quelle in un solo verso. Così la ruota inizia a girare di moto perpetuo.

Questa macchina diabolica sembra violare il secondo principio della termodinamica, in realtà analizzando meglio il problema ci accorgiamo subito di alcune magagne.

### 8.1.1 Problemi col dente d'arresto

Il punto più critico nella realizzazione della macchina maledetta riguarda il dente d'arresto. Per assicurarci che dopo aver fatto passare un dente torni nella posizione di blocco dobbiamo usare una molla.

Se ci mettiamo nell'ipotesi di costruire una macchina completamente elastica e di fare il vuoto nella camera contenente la ruota dentata, il dente dopo essere tornato nella posizione iniziale rimbalza, e per la conservazione dell'energia continua a oscillare tra la posizione aperta o chiusa, lasciando al 50 % dei casi la ruota di girare nel verso contrario.

Quindi per fare in modo che la ruota giri davvero in un verso solo occorre un meccanismo di smorzamento che fermi il dente di arresto.

Supponiamo quindi di riempire la stanza con del gas, e fare un attrito tra la ruota e il dente di modo che una volta che il dente si è chiuso non rimbalzi.

La chiusura del dente d'arresto a questo punto implica automaticamente il riscaldamento della ruota e del dente.

La nostra macchina a questo punto inizia realmente a girare in un solo verso, continuerà per sempre? No! Più gira più si riscalda, e quindi anche il dente d'arresto è sottoposto a moto browniano, quindi arrivati ad una temperatura sufficientemente elevata le molecole del gas che bombardano il dente lo bombarderanno da un lato con sufficiente forza da farlo alzare proprio mentre la ruota cerca di girare nel verso opposto. Quindi raggiunta una certa temperatura la ruota smette di girare!

Vediamo in particolare che succede: siano  $T_1$  la temperatura nella stanza della ruota dentata,  $T_2$  la temperatura nella stanza delle pale.

Sia  $\varepsilon$  l'energia necessaria per far sollevare la molla il dente d'arresto (e quindi per far fare un giro alla ruota).

La probabilità che le pale generino un'energia sufficiente per far girare di un angolo  $\theta$  (corrispondente ad un dente) la ruota è

$$P_2 = e^{-\frac{\varepsilon}{kT_2}}$$

La probabilità che il moto browniano della stanza 1 faccia sollevare accidentalmente il dente è:

$$P_1 = e^{-\frac{\varepsilon}{kT_1}}$$

Come si vede nella condizione  $T_1 = T_2$  (condizione alla quale prima o poi si arriva a causa del continuo riscaldamento della stanza della ruota)

$$P_1 = P_2$$

Questo implica che la ruota gira tante volte da un lato, quante dall'altro, stando statisticamente ferma.

### 8.1.2 Macchina termica con la ruota dentata

Abbiamo visto che la ruota dentata non riesce a generare il moto perpetuo, può però essere utile per provare ad estrarre lavoro dal moto browniano. Costruiamo una macchina termica così fatta, la ruota dentata con gas a temperatura  $T_1$  nello scomparto 1, le pale con gas a temperatura  $T_2 \gg T_1$  nello scomparto 2, e infine una puleggia sulla ruota che prova a sollevare un peso piccolo.

Sia quindi  $L$  il momento che applica questo peso alla puleggia legata alla ruota. Facciamo le nostre considerazioni. Vediamo qual è la probabilità che la ruota giri in avanti: Dobbiamo fornire alla ruota un'energia pari a  $\varepsilon$  per sollevare la molla del dente d'arresto, e allo stesso tempo dobbiamo far ruotare di un angolo  $\theta$  una ruota che è sottoposta ad un momento contrario  $L$ .

Quindi l'energia totale è:

$$E_2 = \varepsilon + L\theta$$

La probabilità che lo scomparto 2 generi casualmente questa energia in un secondo è data da:

$$P_2 = \frac{1}{\tau} e^{-\frac{E}{kT_2}} = \frac{1}{\tau} e^{-\frac{\varepsilon + L\theta}{kT_2}}$$

Di questa energia  $L\theta$  viene trasformato in lavoro utile,  $\varepsilon$  è ceduto allo scomparto 1 sotto forma di calore<sup>1</sup>. Vediamo invece l'energia necessaria per compiere il movimento opposto. Questa è solo l'energia necessaria a portare il dente d'arresto sopra il dente della ruota, quindi a  $\varepsilon$ , poiché come si verifica questo evento il momento  $L$  fa ruotare la ruota in senso opposto a quello per cui era stata progettata. A questo punto il dente d'arresto compie lavoro sulla ruota dentata, tanto che spinge con la molla sul piano inclinato del dente fornendo energia  $\varepsilon$  allo scomparto 2, mentre viene ceduto il lavoro  $L\theta$ .

Alla pala viene restituito quindi tutto il lavoro  $\varepsilon + L\theta$ .

$$P_1 = \frac{1}{\tau} e^{-\frac{\varepsilon}{kT_1}}$$

---

<sup>1</sup>infatti il dente d'arresto rimbalza con attrito smorzato fino a trasformare l'energia cinetica in calore

Questo ci dice che a seconda del peso e delle temperature la ruota si muoverà avanti o indietro!

Supponiamo ora di trovarci per un certo peso nella condizione di equilibrio per cui la ruota è ferma, e di lavorare aggiungendo o togliendo pesetti infinitesimi, facendo quindi salire o scendere la ruota. Poiché lavoriamo all'equilibrio le due probabilità sono uguali:

$$P_1 = P_2$$

$$\frac{\varepsilon}{kT_1} = \frac{\varepsilon + L\theta}{kT_2} \quad (8.1)$$

Ora diciamo che la macchina sollevi lentamente questo peso, il calore  $Q_2$  preso dalle pale e  $Q_1$  ceduto nella stanza 1 (in modulo):

$$Q_2 = \varepsilon + L\theta \quad Q_1 = \varepsilon$$

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\varepsilon + L\theta}{\varepsilon}$$

Allo stesso modo se la macchina fa scendere il peso abbiamo che:

$$Q_1 = \varepsilon \quad Q_2 = \varepsilon + L\theta$$

Risulta quindi sempre verificata la condizione che:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\varepsilon + L\theta}{\varepsilon}$$

Dalla (8.1) ricaviamo che :

$$\frac{\varepsilon + L\theta}{\varepsilon} = \frac{T_2}{T_1}$$

E mettendo tutto assieme:

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

Calcoliamo il rendimento di questa macchina e ci rendiamo conto che questa è proprio una macchina di Carnot!

$$\eta = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

Purtroppo quindi abbiamo scoperto che quella che in origine poteva sembrare essere una macchina maledetta in grado di estrarre lavoro gratuito dal moto browniano avendo come rendimento 1, si comporta nella realtà come una macchina di Carnot, ed è soggetta anche lei ai limiti imposti dal secondo principio della termodinamica.



## 8.2 Elastomero reale

Analizzeremo ora l'elastomero reale, un sistema complesso nel quale si possono usare alcuni dei grandi risultati raggiunti dalla termodinamica.

Il comportamento degli elastici è molto particolare, sono oggetti che riescono ad allungarsi anche di 400 % senza deformarsi irreversibilmente. Si comportano diversamente se la loro elongazione viene studiata in via statica o in via dinamica.

Nel primo caso per studiare l'allungamento dell'elastomero è naturale usare quantità come elongazione e forze di trazione, nel secondo caso si osservano invece i comportamenti termodinamici e viscoelastici.

### 8.2.1 Analisi statica

Per studiare la risposta a trazioni dell'elastomero sfrutteremo un modello semplice, detto di Kuhn, e molto approssimativo, che non si accorda molto con i dati sperimentali, ma che mostra molto bene come funziona nel microscopico un elastico.

I dati sperimentali mettono in evidenza il fatto che la risposta elastica dell'elastomero reale è ben diversa da quella di una qualunque molla.

#### Modello di Kuhn

Kuhn per studiare il comportamento degli elastici ha proposto un modello molto semplice sul funzionamento microscopico di questo materiale.

Il modello suppone l'elastico formato da lunghe catene snodabili di molecole, connesse tra loro in dei punti da giunzioni dette *crosslinks*. A differenza dei normali reticoli i *crosslinks* sono liberi di muoversi nello spazio, e le catene non interagiscono tra loro.

Se supponiamo ciascuna catena formata da  $n$  pezzi di lunghezza  $l$  ciascuno, dove ogni pezzo è orientato casualmente, in maniera uniforme, nello spazio, otteniamo che per una catena, la probabilità di trovarmi ad una distanza  $r$  è data dalla gaussiana:

$$P(r) = Ae^{-br^2}$$

Dove  $A$  e  $b$  sono fattori di normalizzazione. La distanza media che si raggiunge è proprio

$$\langle r^2 \rangle = nl^2 \quad \sqrt{\langle r^2 \rangle} = l\sqrt{n}$$

Formula valida solo per  $n$  molto grande (che è ragionevole).

Proviamo ora a calcolare l'entropia di una particolare configurazione della catena usando la formula di Boltzmann:

$$S = k \ln N$$

Dove  $N$  è il numero di configurazioni possibili per quella data catena.

Immaginiam di dividere lo spazio in anelli ogniuno di raggio  $r$  e di spessore  $dr$ . La probabilità di trovarsi dentro uno di questi anelli è  $P(\eta)$  con  $\eta \in [r, r + dr]$ .

Da cui il numero  $N$  di possibili configurazioni è dato da:

$$N = P(r)dr$$

Da cui possiamo scrivere l'entropia  $S$ :

$$S = k \ln (P(r)dr) = k \ln (Adr e^{-br^2}) = k [\ln (Adr) - br^2]$$

Poiché l'entropia è una funzione di stato possiamo scegliere  $S_0$  in modo tale che valga:

$$S = -Ar^2$$

Dove  $A$  è una certa costante data da  $kb$ . Si osserva subito che l'entropia è massima se  $r = 0$ .

Ora mettiamoci nella condizione di studiare un elastico nella sua interezza.

Facciamo subito alcune osservazioni empiriche: il volume di un elastico non cambia durante la deformazione. Schematizziamo il nostro elastico come un parallelepipedo, se sottoposto a trazione, i suoi lati si allungano di fattori  $\lambda_i$  con:

$$\lambda_1 = \frac{x}{x_0} \quad \lambda_2 = \frac{y}{y_0} \quad \lambda_3 = \frac{z}{z_0}$$

Tale che

$$\lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_3 = 1$$

Con questa condizione calcoliamo la variazione di entropia di un elastico che viene allungato.

$$\Delta S = \sum_{i=1}^N \Delta s$$

Dove  $S$  è l'entropia di tutto il sistema mentre  $s$  è quella della singola catena, e  $N$  è il numero di catene che formano il polimero.

$$s_1 = -A (x^2 + y^2 + z^2)$$

$$s_2 = -A (\lambda_1^2 x^2 + \lambda_2^2 y^2 + \lambda_3^2 z^2)$$

$$\Delta s = -A [x^2 (\lambda_1 - 1) + y^2 (\lambda_2 - 1) + z^2 (\lambda_3 - 1)]$$

$$\Delta S = \sum \Delta s = -A [(\lambda_1 - 1) \sum x^2 + (\lambda_2 - 1) \sum y^2 + (\lambda_3 - 1) \sum z^2]$$

Ora facciamo qualche considerazione statistica: nessuna direzione è preferita alle altre, quindi in generale

$$\sum x^2 = \sum y^2 = \sum z^2$$

$$N \langle r^2 \rangle = \sum r^2 = \sum (x^2 + y^2 + z^2)$$

Da cui otteniamo che generalmente

$$\sum x^2 = \frac{1}{3} N \langle r^2 \rangle$$

Da cui otteniamo la variazione finale di entropia:

$$\Delta S = -\frac{A}{3} N \langle r^2 \rangle (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad (8.2)$$

Abbiamo ottenuto un'espressione della variazione di entropia dopo un'elongazione. Da notare che non è semplice ricavarla esplicitamente, poiché è vero che decresce con un fattore  $\langle r^2 \rangle$ , ma è anche vero che i coefficienti  $\lambda_i$  sono tra loro dipendenti (il volume deve rimanere costante).

Ora possiamo fare altre considerazioni interessanti. Prendiamo il primo principio della termodinamica:

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

$$dU = TdS - dL$$

L'elastico in condizione statica è un oggetto in prima approssimazione reversibile, ovvero comunque lo si allunga, torna in equilibrio reversibilmente, questo vuol dire che la sua energia interna non cambia, se ci mettiamo a tirarlo in condizioni di temperatura costante. Quindi  $dU = 0$ .

$$TdS = dL$$

Ma abbiamo supposto che  $T$  è costante quindi:

$$d(TS) = dL$$

$$TS = L + c$$

$$\Delta S \propto L$$

Cioè il lavoro che compie l'elastomero per tornare all'equilibrio è proporzionale all'aumento di entropia. Infatti quando noi lo allunghiamo compiamo lavoro sull'elastomero ( $L$  negativo) e l'entropia diminuisce. Se chiamiamo  $W$  il lavoro che facciamo noi dall'esterno sull'elastico attraverso una trazione risulta che:

$$W = -L$$

$$W \propto -\Delta S$$

## 8.2.2 Dinamica dell'elastomero

Se l'elastomero reale viene sottoposto a una elongazione costante mostra dei comportamenti diversi da quelli statici. In particolare immaginiamo di tenere l'elastometro ad una elongazione fissa (sospeso agganciato ad una massa su una bilancia) e vedere come varia il peso della massa registrato dalla bilancia (forza che esercita l'elastomero) nel tempo.

Anzitutto possiamo portare l'elastomero in condizioni di esercizio questa forza attraverso una sollecitazione che può essere di tipo meccanico (contrazione repentina) o di tipo termodinamico (riscaldamento del materiale, che si contrae all'aumentare della temperatura<sup>2</sup>).

Analizziamo separatamente i due casi.

### Rilassamenti termici

. Nel caso dei rilassamenti termici vediamo come sfruttare le relazioni della termodinamica per ottenere una legge che ci dice l'evoluzione temporale della forza che stiamo esercitando sull'elastico per mantenerlo ad un'elongazione costante. Ci si aspetta che sia qualcosa di tipo esponenziale.

Anzitutto vediamo che forma dare al primo principio:

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

Ma noi stiamo esercitando sull'elastico una forza  $F$  quindi

$$\delta L = -F dl$$

Dove  $l$  è la lunghezza dell'elastico.

$$dU = \delta Q + F dl$$

Siamo interessati a trovare

$$\frac{\partial F}{\partial t}$$

Ma dalle relazioni di Maxwell possiamo trovare facilmente questa relazione:

$$\frac{\partial F}{\partial T}$$

E trovare attraverso la legge di Fourier come varia  $T$  al variare del tempo. Scriviamo l'equazione di Maxwell (7.6):

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

Ma noi sappiamo che:

$$P = -\frac{F}{A} \quad V = A \cdot l$$

---

<sup>2</sup>L'elastico tende a portarsi allo stato di entropia minima con  $r = 0$

Quindi la relazione (7.6) diventa:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T$$

Ma il secondo membro lo possiamo ricavare facilmente dalla formula dell'entropia che abbiamo già calcolato (8.2). Mettendoci nell'ipotesi di allungamento lungo una sola asse e supponendo quindi che  $\lambda_2 = \lambda_3$ :

$$\lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_3 = 1 \quad \lambda_2 = \lambda_3$$

Abbiamo scritto l'ipotesi di allungamento assiale e di volume costante, se chiamiamo  $\lambda$  l'allungamento lungo l'asse di interesse, otteniamo che:

$$\lambda_2 = \lambda_3 = \frac{1}{\sqrt{\lambda}}$$

Riscrivendo l'entropia (considerato che  $\langle r^2 \rangle$  è tenuto costante possiamo immagazzinare tutto il primo pezzo in un unico coefficiente  $A'$ )

$$S = A' \left( \lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right)$$

$$\lambda = \frac{l}{l_0}$$

Quindi  $\partial_l S = \partial_\lambda S$  a meno di valori costanti (che inglobo in  $A''$ ):

$$\frac{\partial S}{\partial l} = A'' \left( 2l - \frac{2}{l^2} \right) + B'$$

Poiché  $l$  è tenuto fisso per tutto il tempo abbiamo che

$$\frac{\partial S}{\partial l} = c \quad \text{Costante}$$

Da cui otteniamo che

$$\frac{\partial F}{\partial T} = -c$$

Quindi  $F$  è direttamente proporzionale a  $T$ . Quindi l'andamento di  $F$  sarà uguale a quello di  $T$  a meno di una costante di proporzionalità.

Ma l'andamento di  $T$  in funzione del tempo può essere calcolato usando la legge di Fourier:

$$\frac{\delta Q}{dt} = -h(T - T_0) \quad \delta Q = C dT$$

$$\frac{dT}{T - T_0} = -\frac{h}{C} dt$$

$$T = T_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Da cui la forza è uguale a:

$$F = -cT_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Abbiamo mostrato come il modello di Kohn ci dice che la forza ha un andamento esponenziale nel tempo nel caso di rilassamenti termici.

## Rilassamenti viscoelastici

A questo punto passiamo a studiare i rilassamenti che si ottengono attraverso le sollecitazioni di tipo meccanico.

Per spiegare questo comportamento il modello di Kuhn non è più sufficiente, e dobbiamo considerare anche gli effetti di attrito nello scorrimento di una catena sull'altra. Per farlo possiamo schematizzare l'elastico come una serie di molle e dissipatori messi insieme. Possiamo elaborare due modelli base differenti, ciascuno dei quali descrive relativamente bene alcuni comportamenti dell'elastico, e poi supporre che il comportamento dell'elastometro reale sia dovuto ad una combinazione di questi due modelli.

$$f_1 = -kx_1 \quad f_2 = -\eta\dot{x}_2$$

Vediamo adesso il modello di **Kelvin-Volgt**.

In questo modello l'elastometro è supposto come una molla e un dissipatore in parallelo, ovvero in cui:

$$x_1 = x_2 = x \quad f = f_1 + f_2$$

Da cui proviamo a spiegare i due comportamenti rilevanti. La Deformazione viene spiegata correttamente, infatti sottoponendo l'elastico ad una  $f$  costante otteniamo l'equazione differenziale:

$$f = -kx - \eta\dot{x}$$

Che può essere risolta al solito modo, risolvendo l'omogenea associata:

$$-k - \lambda\eta = 0$$

$$\lambda = -\frac{k}{\eta}$$

$$x^* = c \quad f = -kc$$

$$x^* = -\frac{f}{k}$$

$$x(t) = Ae^{-\frac{k}{\eta}t} - \frac{f}{k}$$

$$x(0) = 0 \quad A = \frac{f}{k}$$

$$x(t) = \frac{f}{k} \left( e^{-\frac{t}{\tau}} - 1 \right) \quad \tau = \frac{\eta}{k}$$

Mentre non viene spiegato soddisfacentemente il rilassamento degli sforzi, supponendo infatti un'elongazione costante ( $x = cost, \dot{x} = 0$ ) otteniamo:

$$f = -kx$$

Una forza anch'essa costante, mentre dovrebbe tendere a 0.

Un modello simile che invece descrive male la deformazione ma bene il rilassamento degli sforzi è il **modello di Maxwell**. Questo schematizza l'elastomero come una molla e un dissipatore in serie:

$$x = x_1 + x_2 \quad f = f_1 = f_2$$

In questa condizione la deformazione diventa:

$$f = f_1 = -kx_1$$

Derivo

$$\dot{f} = -k\dot{x}_1$$

$$\dot{x}_1 = -\frac{\dot{f}}{k}$$

$$f = -\eta\dot{x}_2 \quad \dot{x}_2 = -\frac{f}{\eta}$$

$$\dot{x} = \dot{x}_1 + \dot{x}_2$$

$$\dot{x} = -\frac{\dot{f}}{k} - \frac{f}{\eta}$$

Se  $f$  è una costante otteniamo:

$$\dot{x} = -\frac{f}{\eta}$$

L'elastico si allunga a velocità costante, risultato pessimo, però se guardiamo invece il fenomeno del rilassamento degli sforzi otteniamo con  $x$  costante:

$$0 = -\frac{\dot{f}}{k} - \frac{f}{\eta}$$

$$\eta\dot{f} + kf = 0$$

$$f(t) = Ae^{-\frac{k}{\eta}t} \quad f(0) = f_0$$

$$f(t) = f_0e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \tau = \frac{\eta}{k}$$

Come si vede il modello di Maxwell descrive molto bene il rilassamento degli sforzi.

Per ottenere un modello che descriva bene entrambi basta comporre i due mettendo il modello di Maxwell in parallelo con una molla.