

Liceo Scientifico Statale “ Leonardo Da Vinci ”

Via Possidonea, 14 – Reggio Calabria

www.liceovinci.rc.it

Ricerca di FISICA:

La Termodinamica

V F Anno Scolastico 2005/2006

Gruppo di Lavoro:

De Benedetto Gaetano Davide

Kristian Emmanuel Castelo

Gulli Silvio

Lombardo Giuseppe

Santoro Dario

***Il Coordinatore
Prof. Francesco Zumbo***

email progettofisica@yahoo.it

Il termine TERMODINAMICA significa letteralmente "dinamica del calore": questa branca della fisica, di origine più recente rispetto alla meccanica, studia infatti il calore, o meglio l'energia, di cui il calore è una forma. È nata nel XIX secolo grazie all'opera di alcuni grandi scienziati quali Boyle, Boltzman, Clausius e Carnot. L'argomento di studio principale di questa disciplina sono i gas e le loro trasformazioni, in quanto queste stanno alla base delle cosiddette macchine termiche, ovvero di quegli apparati costruiti per convertire calore in movimento, energia in lavoro. La termodinamica classica si basa sul concetto di sistema macroscopico, ovvero una porzione di materia fisicamente o concettualmente separata dall'ambiente esterno, che spesso per comodità si assume non perturbato dallo scambio di energia con il sistema. Lo stato di un sistema macroscopico che si trova all'equilibrio è specificato da grandezze dette variabili termodinamiche o di stato come la temperatura, la pressione, il volume, la composizione chimica.

Sistemi termodinamici

Si possono distinguere tra vari tipi di sistemi, in dipendenza dal modo di scambiare energia con l'esterno:

- sistemi *isolati*: non scambiano calore, materia, lavoro con l'esterno;
- sistemi *chiusi*: scambiano energia (calore, lavoro), ma non materia con l'esterno. Quando un sistema scambia calore, lavoro o entrambi, lo si può classificare in base alle proprietà al bordo:
 - bordo *adiabatico*: non permette scambio di calore;

- bordo *rigido*: non permette scambio di lavoro;
- sistemi *aperti*: permette scambio di energia e materia con l'esterno. Un contorno che permette scambio di materia è detto *permeabile*.

Reversibilità e irreversibilità.

La più importante classificazione delle trasformazioni termodinamiche è quella che distingue le trasformazioni cosiddette reversibili da quelle irreversibili.

Chiameremo reversibili le trasformazioni che avvengono in un tempo al limite infinito e in cui non sono presenti effetti dissipativi (quali ad esempio quelli causati da viscosità, anelasticità, attriti, resistenze elettriche).

Trasformazioni reversibili in natura non ne esistono, ma potremo con buona approssimazione considerare tali le trasformazioni in cui le coordinate termodinamiche del sistema cambiano molto lentamente nel tempo e in cui sono stati ridotti al massimo gli attriti.

Agendo opportunamente, un sistema che ha compiuto una trasformazione reversibile può sempre essere riportato al suo stato iniziale senza che nell'ambiente circostante rimanga alcuna traccia della trasformazione avvenuta.

Una trasformazione reversibile è dunque una trasformazione che si svolge in modo tale per cui, alla fine, sia il sistema che l'ambiente circostante possono essere riportati ciascuno nel proprio stato iniziale senza che nell'Universo resti alcuna traccia.

In particolare tutto ciò che avviene in un senso durante una trasformazione reversibile, accade nel senso opposto se si cambia il verso di percorrenza della

trasformazione. Di conseguenza, gli scambi energetici che avvengono fra sistema ed ambiente in una trasformazione reversibile, al cambiare del verso della trasformazione cambiano in segno, ma non in valore assoluto.

Ad esempio, se il sistema durante una trasformazione reversibile assorbe calore da un altro corpo, invertendo la trasformazione restituisce a quello stesso corpo la quantità di calore che prima gli aveva sottratto.

Questa peculiarità delle trasformazioni reversibili sarà utilizzata al momento di definire l'entropia.

Chiameremo irreversibili le trasformazioni che avvengono in un tempo finito e/o nelle quali sono presenti effetti dissipativi.

Una trasformazione irreversibile non è caratterizzata tanto dal fatto che il sistema non possa essere ricondotto nello stato iniziale (cosa invece quasi sempre realizzabile), ma dal fatto che ciò non possa avvenire senza che nell'ambiente circostante ne rimanga traccia.

L'espansione libera di un gas è un tipico esempio di trasformazione irreversibile. Consideriamo un recipiente a pareti rigide e adiabatiche, diviso in due camere da un setto ed immaginiamo che in una camera sia contenuta una certa quantità di gas, mentre nell'altra inizialmente ci sia il vuoto. Se togliamo il setto di separazione, il gas si espanderà fino ad occupare tutto il volume del recipiente.

Durante l'espansione (che non è contrastata da nessuna forza esterna), il gas non compie lavoro sull'ambiente, mentre per riportare il gas nel suo stato iniziale,

l'ambiente deve compiere un lavoro non nullo sul gas (spontaneamente il gas non tornerebbe mai ad occupare il volume di partenza !).

La trasformazione è quindi irreversibile e la 'traccia' che rimane nell'ambiente è l'energia che si è dovuta spendere per riportare il gas al suo stato iniziale.

Come è già stato detto, tutte le trasformazioni che avvengono in natura sono più o meno irreversibili.

Vedremo più avanti come il concetto di entropia sia indissolubilmente legato ai concetti di reversibilità e di irreversibilità.

Il modello del gas perfetto.

La natura è spesso molto complessa da studiare, tanto che non è possibile descriverla in modo semplice e preciso. Per questo i fisici ricorrono a quelli che vengono chiamati modelli, ovvero a semplificazioni della realtà, che però conservano ancora le caratteristiche principali e fondamentali del fenomeno naturale.

In termodinamica, così come negli altri campi della fisica, vi sono molti modelli, ma quello più importante e fondamentale per la comprensione della materia è il gas perfetto o ideale.

Questo gas ha alcune caratteristiche particolari:

- La massa gassosa è costituita da un numero enorme di particelle indistinguibili e, per una stessa specie chimica, identiche.
- Le particelle del gas sono immaginate come sferette rigide indeformabili e di

dimensioni trascurabili (particelle puntiformi).

- Le particelle si trovano in continuo e disordinato movimento (caos molecolare), sicché tutte le direzioni sono equiprobabili.
- Le forze di interazione fra le molecole si considerano nulle, quindi fra un urto ed il successivo il moto è rettilineo ed uniforme.
- Durante il loro moto, in uno spazio in gran parte vuoto, gli urti fra le particelle e le pareti del recipiente e fra le particelle stesse sono perfettamente elastici, per cui l'energia cinetica si conserva.

Nella realtà non esiste nessun gas di questo tipo, ma gli aeriformi reali possono approssimare bene questo modello in determinate condizioni. Ad esempio i cosiddetti gas nobili sono formati da elementi che non si combinano tra di loro né con altri elementi, quindi sono formati da particelle piccolissime che non reagiscono tra loro. Se il gas è sufficientemente rarefatto allora le distanze tra le particelle sono così grandi che le forze di attrazione e repulsione tra le molecole sono pressoché inesistenti. I gas reali, se molto compressi, possono però diventare liquidi, mentre per un gas perfetto non succede. Esiste però una temperatura, detta temperatura critica del gas, al di sopra della quale questo non può liquefare mai, nemmeno se compresso moltissimo. Quindi, sebbene i gas reali non seguano perfettamente le leggi del gas ideale, queste sono delle buone approssimazioni anche per le situazioni naturali.

Trasformazioni termodinamiche.

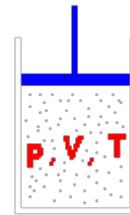
Quando un sistema passa da uno stato di equilibrio ad un altro, si dice che avviene una trasformazione termodinamica: si distingue tra trasformazioni reversibili, ovvero

quelle trasformazioni che consentono di essere ripercorse in senso inverso (si ritorna precisamente al punto di partenza, ripercorrendo all'indietro gli stessi passi dell'andata), e trasformazioni irreversibili, ovvero quelle trasformazioni che, se ripercorse all'indietro, non faranno ritornare al punto iniziale, ma ad uno diverso.

Immaginiamo un recipiente chiuso sulla sommità da un pistone che si può muovere liberamente su e giù. Dentro questo pistone c'è un gas, che per semplicità consideriamo perfetto.

Possiamo descrivere lo stato del sistema utilizzando tre grandezze caratteristiche dei gas:

- **pressione** (p);
- **volume** (V);
- **temperatura** (T);



A questo punto possiamo riscaldare il gas, oppure comprimerlo o espanderlo muovendo il pistone, e così lo stato complessivo del sistema varia. Abbiamo operato una **trasformazione termodinamica**.

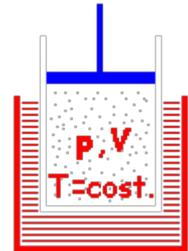
Si può notare però che non è possibile modificare a piacimento lo stato del gas, in quanto vi sono delle relazioni tra le varie grandezze: ad esempio non possiamo riscaldare il gas facendo restare costante sia la sua pressione che il suo volume. Vediamo allora di individuare le leggi che regolano le trasformazioni di un gas perfetto.

Trasformazione isoterma.

Immaginiamo di immergere il pistone in un bagno di acqua a temperatura costante, che così mantiene anche il gas in equilibrio a quella temperatura. Possiamo quindi comprimere oppure far espandere il gas muovendo il pistone. Sperimentalmente si vede che vale la seguente relazione:

$$pV = \text{costante}$$

$$pV = \text{costante}$$

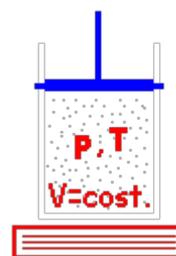


Quindi pressione e volume sono, quando la temperatura resta costante, inversamente proporzionali, secondo una costante che dipende dalla quantità di gas contenuta nel cilindro.

Trasformazione isocora.

Se blocchiamo il pistone in modo che questo non si possa muovere, e quindi riscaldiamo o raffreddiamo il gas fornendo o assorbendo calore, vediamo che la pressione all'interno del recipiente varia secondo questa relazione empirica:

$$\frac{p}{T} = \text{costante}$$



$$\frac{p}{T} = \text{costante}$$

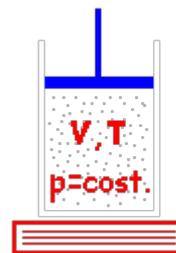
Quindi pressione e temperatura assoluta sono direttamente proporzionali. Si utilizza la temperatura assoluta, che si misura in kelvin, e non quella normalmente utilizzata, ovvero i gradi centigradi. La relazione che permette di convertire gradi centigradi in kelvin è:

$$T_{\text{kelvin}} = t_{\text{centigradi}} + 273,15 \quad T_{\text{kelvin}} = t_{\text{centigradi}} + 273,15 \quad T_{\text{kelvin}} = t_{\text{centigradi}} + 273,15$$

Trasformazione isobara.

Se manteniamo costante la pressione del gas, ovvero mantenendo libero il pistone di muoversi, vediamo che fornendo o assorbendo calore dal gas la sua temperatura varia e proporzionalmente anche il volume, secondo la relazione:

$$\frac{V}{T} = \text{costante}$$



Da queste tre relazioni si può ricavare un'espressione più generale, che tenga anche conto della quantità di gas contenuta nel cilindro. La **legge di stato dei gas perfetti** è quindi:

$$pV = nRT \quad pV = nRT \quad pV = nRT$$

dove n è il numero di moli di gas nel cilindro e R è una costante caratteristica che

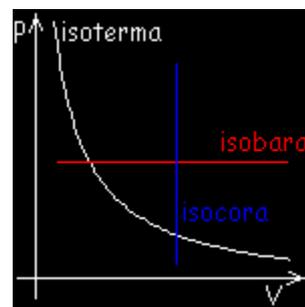
vale:

$$R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

È consuetudine rappresentare le trasformazioni e i vari stati di un gas in un grafico che riporta in ascissa il volume e in ordinata la pressione, detto per questo **diagramma p-V**. Le trasformazioni prima considerate si rappresentano quindi facilmente:

- l'isoterma è un ramo di iperbole equilatera;
- l'isobara è un segmento orizzontale;
- l'isocora è un segmento verticale.



Ovviamente queste non sono le sole trasformazioni possibili, perchè è possibile qualsiasi percorso nel grafico p-V, purchè rispetti la legge di stato. In ogni caso queste tre trasformazioni sono quelle più semplici da descrivere e anche le più utili.

PRINCIPI DELLA TERMODINAMICA

Principio Zero

Quando due sistemi interagenti sono in equilibrio, condividono alcune proprietà, che possono essere misurate dando loro un preciso valore numerico. In conseguenza, quando due sistemi sono in equilibrio con un terzo, sono in equilibrio tra loro e la proprietà condivisa è la temperatura. Il principio zero della termodinamica dice semplicemente che, se un corpo "A" è in equilibrio termico con un corpo "B", e "B" è in equilibrio termico con un corpo "C", "A" e "C" sono in equilibrio tra loro. Tale principio spiega il fatto che due corpi a temperature diverse,

tra cui si scambia del calore, (n.b. anche se questo concetto non è presente nel principio zero) raggiungono la stessa temperatura. Nella formulazione cinetica della termodinamica, il principio zero rappresenta la tendenza a raggiungere un'energia cinetica media comune degli atomi e delle molecole dei corpi tra cui avviene scambio di calore: in media, come conseguenza degli urti delle particelle del corpo più caldo, mediamente più veloci, con le particelle del corpo più freddo, mediamente più lente, si avrà passaggio di energia dalle prime alle seconde, tendendo dunque ad uguagliare le temperature. L'efficienza dello scambio di energia determina i calori specifici dei materiali coinvolti.

Il primo principio.

In ogni sistema è contenuta una certa quantità di energia, in varie forme, che viene perciò definita **energia interna del sistema**. In un gas questa energia è essenzialmente l'energia cinetica totale delle molecole in movimento. Esistono due modi per modificare l'energia interna di un corpo: fornendo calore o compiendo un lavoro sul sistema. Sappiamo che l'energia interna del gas dipende dalla sua temperatura, infatti maggiore è questa e più velocemente le molecole del gas si muovono. Quando forniamo calore ad un gas vediamo che la sua temperatura aumenta, quindi aumenta anche la sua energia interna. Allo stesso modo se comprimiamo il gas, facendo quindi lavoro sul sistema, aumentiamo la sua energia interna. Da qui muove il primo principio della termodinamica, che non è altro se non una generalizzazione del principio di conservazione dell'energia:

$$\Delta U = Q - L$$

dove ΔU è la variazione di energia interna del gas, Q il calore scambiato (positivo se assorbito e negativo se ceduto) e L è il lavoro compiuto dal sistema (positivo se compiuto dal sistema, negativo se subito).

È quindi possibile analizzare nuovamente le tre trasformazioni considerate nelle pagine precedenti alla luce di questo principio ed aggiungerne un'altra:

Trasformazione isoterma.

In questo caso la temperatura del gas non varia e quindi nemmeno la sua energia

interna. Possiamo quindi scrivere:

$$\begin{aligned} Q - L &= 0 \\ Q &= L \end{aligned}$$

Tutto il calore che viene fornito al sistema si converte completamente in calore e viceversa.

Trasformazione isocora.

In questa trasformazione il volume resta costante, quindi il gas non compie nessun lavoro. Il primo principio diventa:

$$\Delta U = Q$$

Tutto il calore che viene fornito al gas va a variare la sua energia interna e quindi la sua temperatura. Viceversa se il sistema cede calore, la sua energia interna diminuisce e quindi il gas si raffredda.

Trasformazione isobara.

In questa situazione non vi è nessuna grandezza che si conservi: infatti il sistema compie o subisce lavoro, assorbe o cede calore e quindi la sua energia interna e la sua temperatura variano. In questo caso è però molto semplice calcolare il lavoro, che, come si può dimostrare, è dato dal prodotto tra la variazione di volume e la pressione:

$$L = p \cdot \Delta V$$

Trasformazione adiabatica.

Se il sistema è termodinamicamente isolato dall'ambiente, ossia se non vi sono scambi di calore con l'esterno, si può scrivere:

$$\Delta U = -L$$

In questo caso tutto il lavoro compiuto dal gas va a discapito della sua energia interna.

Con passaggi fisico-matematico affatto semplici si può dimostrare che in una trasformazione adiabatica pressione e volume sono legati da una relazione esponenziale del tipo:

$$\Delta U = -L$$

Il secondo principio.

Il secondo principio della termodinamica è uno dei postulati su cui si basa la termodinamica classica.

Al contrario del primo principio e del principio zero questo postulato non descrive cosa il sistema può fare o come lo fa, ma stabilisce l'impossibilità di una certa classe di fenomeni.

Esistono molte formulazioni equivalenti di questo principio. Quelle che storicamente si sono rivelate più importanti sono:

- nella formulazione di Clausius, si afferma che è impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia quello di trasferire calore da un corpo più freddo a uno più caldo.
- Nella formulazione di Kelvin-Planck, si afferma che è impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato preveda che tutto il calore assorbito da una sorgente omogenea sia interamente trasformato in lavoro.
- Non è possibile - nemmeno in linea di principio - realizzare una macchina termica il cui rendimento sia pari al 100%.

Nella fisica moderna però la formulazione più ampiamente usata è quella che si basa sulla funzione entropia:

- In un sistema isolato l'entropia è una funzione non decrescente nel tempo.

Questo principio ha avuto, da un punto di vista storico, un impatto notevole. Infatti implicitamente sancisce l'impossibilità di realizzare il moto perpetuo cosiddetto di seconda specie e tramite la non reversibilità dei processi termodinamici definisce una freccia del tempo.

Equivalenza dei primi due enunciati.

L'equivalenza dell'enunciato di Kelvin-Planck e di quello di Clausius si può mostrare tramite il seguente ragionamento per assurdo. Prima di tutto supponiamo che l'enunciato di Clausius sia falso, ovvero che esista una macchina frigorifera in grado di trasferire calore da una sorgente fredda ad una calda, senza apporto di lavoro esterno. Sia Q la quantità traferita ad ogni ciclo. Possiamo allora far lavorare una macchina termica tra le due sorgenti, in modo tale che essa sottragga ad ogni ciclo una quantità di calore uguale Q dalla sorgente calda, trasferendo a quella fredda una quantità Q' e convertendo la differenza $Q - Q'$ in lavoro. La sorgente calda allora non subisce alcun trasferimento netto di calore e pertanto il nostro sistema di macchine termiche sta estraendo calore solamente dalla sorgente fredda, in violazione della formulazione di Kelvin-Planck del secondo principio. Vediamo ora l'altra implicazione: supponiamo di poter convertire integralmente in lavoro il calore, estratto per mezzo di una macchina ciclica da una sola sorgente S a temperatura costante. Sia L tale lavoro estratto in un ciclo. Allora possiamo prendere una seconda sorgente S' a temperatura più alta e far funzionare una macchina frigorifera tra le due sorgenti, che assorba ad ogni ciclo il lavoro L prodotto dall'altra macchina. Si ha così un trasferimento netto di calore dalla sorgente fredda S alla sorgente calda S' , in violazione dell'enunciato di Clausius.

Il terzo principio.

Il terzo principio della termodinamica è uno dei postulati della termodinamica classica.

Come il secondo principio, a cui è strettamente legato, questo stabilisce l'impossibilità di una certa classe di fenomeni: la formulazione classica di questo principio afferma che non è possibile raggiungere lo zero assoluto tramite un numero finito di operazioni (ovvero di trasformazioni termodinamiche).

Un'altra formulazione più moderna (ma equivalente) afferma che nello stato a minima energia l'entropia ha un valore ben definito che dipende solo dalla degenerazione dello stato fondamentale.

Funzione di stato.

In termodinamica, una funzione di stato è una proprietà di un sistema che dipende solamente dallo stato in cui il sistema si trova, non dal modo in cui è giunto in tale stato.

Nel caso di una trasformazione, la funzione di stato dipende solo dallo stato del sistema prima della trasformazione, e dallo stato del sistema dopo la trasformazione, indipendentemente dal tipo di trasformazione.

Esempi di funzioni di stato sono tra i tanti: l'entalpia, l'entropia, l'energia libera, la temperatura, la pressione.

L'entropia.

In termodinamica l'entropia è una funzione di stato che si introduce insieme al secondo principio della termodinamica e che viene interpretata come una misura del disordine di un sistema fisico o più in generale dell'universo. In base a questa definizione possiamo dire che quando un sistema passa da uno stato ordinato ad uno disordinato la sua entropia aumenta.

Nel Sistema Internazionale si misura in joule su kelvin (J/K).

Consideriamo due stati di equilibrio A e B di un certo sistema termodinamico ed immaginiamo che il sistema dapprima evolva dallo stato A allo stato B, compiendo una trasformazione reversibile R_1 e quindi ritorni allo stato iniziale eseguendo una seconda trasformazione reversibile R_2 , diversa dalla precedente.

Complessivamente il sistema ha compiuto un ciclo reversibile, costituito dall'insieme delle trasformazioni R_1 e R_2 e per il quale potremo scrivere:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \left(\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_{R_1} + \left(\int_B^A \frac{\delta Q}{T} \right)_{R_2} = 0$$

Sfruttando la reversibilità della seconda trasformazione, possiamo affermare che:

$$\left(\int_B^A \frac{\delta Q}{T} \right)_{R_2} = - \left(\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_{R_2}$$

da cui:

$$\left(\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_{R_1} - \left(\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_{R_2} = 0$$

e infine:

$$\left(\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_{R_1} = \left(\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_{R_2}$$

Dunque il valore dell'integrale reversibile di $\delta Q/T$ non dipende dalla trasformazione compiuta (infatti è lo stesso per le due trasformazioni R_1 e R_2), ma solo dagli stati iniziale e finale.

Questo implica la possibilità di definire una nuova grandezza (funzione dello stato termodinamico del sistema), tale che la differenza fra il valore che questa funzione

assume nello stato finale e quello che assume nello stato iniziale è uguale al valore dell'integrale calcolato fra detti stati, lungo una qualunque trasformazione, purchè reversibile.

Tale funzione, la cui esistenza fu intuïta per la prima volta da Clausius nel 1865, fu chiamata dallo stesso Clausius entropia. Indicando l'entropia con la lettera S, avremo quindi per definizione:

$$\Delta S_{AB} = \left(\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_R$$

L'entropia è una grandezza nota sempre a meno di una costante additiva arbitraria. Questo fatto tuttavia non è molto rilevante perchè quello che interessa conoscere di un sistema è la variazione di entropia fra due stati, non il valore della sua entropia in un certo stato.

L'entropia è anche una grandezza additiva, il che significa che la variazione di entropia di un sistema costituito da più parti è uguale alla somma delle variazioni di entropia delle sue singole parti.

L'Entropia e il secondo principio.

Consideriamo ora il caso in cui la trasformazione compiuta dal nostro sistema per andare dallo stato A allo stato B sia una trasformazione irreversibile I, mentre la trasformazione compiuta per ritornare allo stato iniziale, sia una trasformazione reversibile R.

Il ciclo costituito dall'insieme delle trasformazioni I e R risulta complessivamente irreversibile, pertanto per la disuguaglianza di Clausius risulterà:

$$\left(\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_I + \left(\int_B^A \frac{\delta Q}{T} \right)_R < 0$$

Sfruttando ancora una volta la reversibilità della seconda trasformazione, potremo scrivere:

$$\left(\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_I < \left(\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_R$$

e ricordando che, per definizione, è:

$$\left(\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_R = \Delta S_{AB}$$

avremo infine:

$$\left(\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_I < \Delta S_{AB}$$

Sottolineiamo il fatto che, anche se il sistema ha compiuto una trasformazione irreversibile, la sua variazione di entropia va calcolata, perchè così è stata definita, scegliendo (fra gli stessi stati iniziale e finale) un'altra trasformazione qualunque purchè reversibile, lungo cui eseguire l'integrazione.

Se il sistema in esame è un sistema isolato, non può scambiare calore con l'esterno (cioè $\delta Q=0$) e si avrà:

$$0 < \Delta S_{\text{sist. isolato}}$$

Dunque un sistema isolato, che compie una trasformazione irreversibile, evolve sempre verso stati termodinamici che implicano un aumento della sua entropia.

Poiché l'Universo termodinamico, per come lo abbiamo definito, è sempre un sistema isolato, potremo affermare che ogni trasformazione che avviene in natura

(cioè spontanea e irreversibile) comporta un aumento complessivo dell'entropia nell'Universo stesso.

Questa affermazione generalizzata a tutti i sistemi e a tutte le trasformazioni, costituisce l'enunciato più generale del II Principio della Termodinamica.

Analiticamente scriveremo:

$$\Delta S \geq 0$$

dove il segno di uguaglianza vale per trasformazioni reversibili e quello di maggioranza per trasformazioni irreversibili.

Ricordando che l'Universo termodinamico è stato definito come l'insieme di un sistema e del suo ambiente e che l'entropia è una funzione additiva, potremo anche scrivere:

$$\Delta S_{\text{ sistema}} + \Delta S_{\text{ ambiente}} = \Delta S_{\text{ U}} \geq 0.$$

L'entalpia.

L'entalpia, H di un sistema fisico macroscopico S , è una funzione di stato termodinamica definita nel modo seguente:

$$H = U + pV$$

dove U è l'energia interna di S , p la sua pressione e V il suo volume. Essendo una funzione di stato le variazioni di entalpia ΔH che accompagnano un

processo dipendono esclusivamente dalle caratteristiche dello stato iniziale e di quello finale, indipendentemente dal percorso seguito.

Si dimostra facilmente che la variazione di entalpia di un sistema è uguale al calore scambiato a pressione costante. Differenziando l'espressione che definisce l'entalpia, considerando quindi una trasformazione infinitesima del sistema, si ottiene:

$$(1) dH = dU + pdV + Vdp$$

Operando a pressione costante $Vdp = 0$ e quindi

$$(2) dH = dU + pdV$$

Indicando con q il calore assorbito dal sistema e con w il lavoro compiuto sul sistema il primo principio della termodinamica si scrive:

$$dU = \delta q + \delta w$$

Ora, supponendo che il solo lavoro sia quello di espansione/compressione, e quindi $\delta w = -pdV$, si ottiene

$$dU = \delta q - pdV$$

e sostituendo in (2)

$$(3) dH = \delta q$$

Integrando la (3) si ha:

$$\Delta H = q$$

Se $\Delta H < 0$ il calore viene trasmesso dal sistema all'ambiente, si ha dunque un processo esotermico. Nel caso opposto, $\Delta H > 0$, il sistema assorbe calore dall'ambiente e si tratta di un processo endotermico.

Alla definizione della grandezza si arriva applicando una trasformata di Legendre rispetto al volume della "relazione fondamentale termodinamica in forma energetica" $U = \tilde{U}(S, V, \vec{n})$. Si ha che:

$$H = L[U, V] = U - \frac{\partial U}{\partial V} V = U + pV$$

in particolare

$$H = \tilde{H}(S, p, \vec{n}).$$

Legge di Hess.

Questa legge, che fu enunciata per la prima volta dal chimico svizzero Germain Hess nel 1840, afferma: il ΔH di una reazione dipende soltanto dalla natura e dalla quantità delle specie di partenza e di quelle formate e non dalla via seguita dalla reazione. La sua formulazione è:

$$\Delta H_{\text{reazione}} = \sum i \Delta H_{\text{prodotti}}^{\circ} - \sum i \Delta H_{\text{reagenti}}^{\circ}$$

dove i sono i rispettivi coefficienti stechiometrici e ΔH° sono le entalpie molari standard (valori sperimentali).

L'energia libera.

In termodinamica, l'energia libera di un sistema è la quantità di lavoro macroscopico che il sistema può compiere sull'ambiente. Essa è funzione della temperatura, della pressione e della concentrazione della specie chimica considerata. L'energia libera di una specie chimica a concentrazione costante all'interno di un sistema a molti componenti è definita come il potenziale chimico di quella specie. Un processo che comporta un incremento di energia libera si dice endoergonico, se implica diminuzione si dice esoergonico.

L'energia libera può essere definita in due modi differenti, ottenendo due differenti funzioni: l'energia libera di Helmholtz e l'energia libera di Gibbs.

Quando un sistema di molecole subisce un cambiamento, ad esempio per una reazione chimica o per un cambio di fase, ci sono due grandezze che tendono ad avere due comportamenti opposti:

- l'energia libera tende a decrescere;
- l'entropia tende a crescere.

Se con E si indica l'energia, con T la temperatura e con S l'entropia, questi due comportamenti sono semplicemente scrivibili con la funzione di Helmholtz:

$$A = E - T S$$

Questa funzione, però, è valida solo a volume costante (ad esempio in un contenitore chiuso). Se ci si trova, invece, a pressione costante (ad esempio un contenitore aperto), l'entalpia $H = E + P V$ (dove P è la pressione e V il volume)

sostituisce l'energia, ottenendo così la quantità che deve essere minima, ovvero la funzione di Gibbs:

$$G = H - T S$$

In un sistema isolato, l'energia libera non può aumentare: rimane costante solo in caso di trasformazioni reversibili, negli altri casi diminuisce.

La diminuzione di G implica l'impossibilità di trasformazioni energetiche sempre con rendimento 1 e quantifica la cosiddetta degradazione dell'energia. Stabilisce anche l'impossibilità di un moto perpetuo di seconda specie.

Generalmente, mentre i fisici tendevano ad indicare con F l'energia libera di Helmholtz e con G quella di Gibbs, i chimici adottano la convenzione di A e F rispettivamente. Recentemente si è adottata una convenzione comune: A per Helmholtz, G per Gibbs, o a volte anche F.

L'energia libera di Gibbs.

L'energia libera di Gibbs è la funzione usata in termodinamica per rappresentare l'energia libera nelle trasformazioni a temperatura e pressione costante. Prese il nome da Willard Gibbs.

Il secondo principio della termodinamica impone che:

$$dq \leq T dS$$

dove dq è la variazione della quantità di calore del sistema, dS la variazione di entropia, e T la temperatura. L'equazione precedente si può riscrivere come:

$$dH - T dS \leq 0$$

dove dH è la variazione di entalpia, pari a $dH = dq$, a pressione costante.

La relazione si semplifica introducendo l'energia libera di Gibbs:

$$G = H - T S$$

che, a temperatura e pressione costanti, ha il seguente differenziale:

$$dG = dH - T dS$$

Quindi, a temperatura e pressione costanti, la diseguaglianza di partenza viene così semplificata:

$$dG \leq 0$$

Questa relazione indica che nelle trasformazioni a temperatura e pressione costanti l'energia libera di Gibbs diminuisce per un processo spontaneo (differenziale negativo) mentre è ad un valore minimo (differenziale nullo) per un processo reversibile, cioè in condizioni di equilibrio. Questo criterio è molto importante, in quanto di solito le trasformazioni nell'ambiente naturale ed in laboratorio avvengono a temperatura e pressione costante (piuttosto che a volume costante): è per questo che la funzione di Gibbs è più utilizzata rispetto a quella di Helmholtz.

L'energia libera di Helmholtz.

L'energia libera di Helmholtz è la funzione utilizzata in termodinamica per rappresentare l'energia libera nelle trasformazioni a volume costante: prese il nome da Hermann Helmholtz.

Il secondo principio della termodinamica impone che:

$$dq \leq T dS$$

dove dq è la variazione della quantità di calore del sistema, mentre dS la variazione di entropia, e con T è indicata la temperatura.

Nel caso in cui la sola forma di lavoro sia quella di espansione, si ha $dq = dU$, e quindi la disuguaglianza può anche essere così riscritta:

$$dU - T dS \leq 0$$

La relazione si semplifica introducendo l'energia libera di Helmholtz:

$$F = U - T S$$

che, a temperatura costante, ha il seguente differenziale:

$$dF = dU - T dS$$

che, a temperatura e volume costante, porta a semplificare la disuguaglianza di partenza nel modo seguente:

$$dF \leq 0$$

Questa relazione indica che nelle trasformazioni a temperatura e volume costante l'energia libera di Helmholtz diminuisce per un processo spontaneo (differenziale negativo) mentre è ad un valore minimo (differenziale nullo) per un processo reversibile, cioè in condizioni di equilibrio.

Alla definizione della grandezza si arriva applicando una trasformata di Legendre rispetto all'entropia della "relazione fondamentale termodinamica in forma

energetica" $U = \tilde{U}(S, V, \vec{n})$. Si ha che:

$$F = L[U, S] = U - \frac{\partial U}{\partial S} S = U - TS$$

in particolare

$$F = \tilde{F}(T, V, \vec{n}).$$

La temperatura.

In fisica, la temperatura è la proprietà fisica di un sistema corrispondente alle nozioni comuni di "caldo" e "freddo", che estende rendendole misurabili quantitativamente. La corrispondenza tra tali impressioni sensoriali e la temperatura misurata non è tuttavia perfetta: normalmente il materiale con temperatura più alta è più caldo al tatto, ma ci sono casi in cui ciò non vale: ad esempio un pezzo d'argento sembra molto più freddo di un pezzo di plastica alla stessa temperatura o anche a temperatura inferiore, a causa delle differenze tra il calore specifico e la conducibilità termica dei due materiali.

Formalmente, la temperatura è la proprietà che regola il trasferimento di energia termica o calore, da un sistema ad un altro. Quando due sistemi sono alla stessa temperatura, si dice che si trovano in equilibrio termico e non avviene nessun trasferimento di calore. Quando esiste una differenza di temperatura, il calore tenderà a muoversi dal sistema a temperatura più alta verso il sistema a temperatura più bassa, fino al raggiungimento dell'equilibrio termico. Il trasferimento di calore può avvenire per conduzione, convezione o radiazione. (Si veda la voce calore per un'ulteriore discussione dei vari meccanismi di trasferimento del calore). Le proprietà formali della temperatura vengono studiate dalla termodinamica. La temperatura gioca inoltre una parte importante in quasi tutti i campi della scienza, ivi inclusi, fisica, chimica e biologia.

La temperatura è correlata alla quantità di energia termica o calore di un sistema. Se viene aggiunto calore la temperatura sale, similmente un decremento di temperatura corrisponde a una perdita di calore del sistema. Su scala microscopica, questo calore corrisponde al movimento casuale degli atomi e delle molecole del sistema. Quindi un incremento di temperatura corrisponde a un incremento del movimento degli atomi del sistema.

Molte proprietà fisiche dei materiali, inclusi lo stato (gas, liquido, solido), la densità, la solubilità, la pressione del vapore e la conduttività elettrica dipendono dalla temperatura. La temperatura gioca inoltre un ruolo importante nel determinare il tasso e l'estensione con cui avvengono le reazioni chimiche. Questa è una delle ragioni per cui il corpo umano ha vari ed elaborati meccanismi per mantenere la temperatura attorno ai 37°C, in quanto pochi gradi in più possono risultare in reazioni dannose con serie conseguenze. La temperatura inoltre controlla il tipo e

la quantità di radiazione termica emessa da una superficie. Un'applicazione di questo effetto è la lampada ad incandescenza, nella quale un filamento di tungsteno viene riscaldato elettricamente ad una temperatura alla quale viene emessa una quantità significativa di luce visibile.

La temperatura è una proprietà intrinseca di un sistema, intendendo con ciò che non dipende dalle dimensioni o dalla quantità di materia del sistema. Altre proprietà intrinseche includono pressione e densità. Per contro massa e volume sono proprietà estrinseche, e dipendono dalla quantità di materia presente nel sistema.

L'unità base della temperatura nel Sistema Internazionale è il kelvin (simbolo: K).

Un kelvin viene formalmente definito come $1/273,16$ della temperatura del punto triplo dell'acqua (il punto in cui acqua, ghiaccio e vapore coesistono in equilibrio).

La temperatura 0 K viene detta zero assoluto e corrisponde al punto in cui le molecole e gli atomi hanno la minore energia termica possibile. Nessun sistema macroscopico può avere temperatura inferiore allo zero assoluto. Un'importante unità di temperatura nella fisica teorica è la temperatura di Planck ($1,4 \times 10^{32}$ K).

Nelle applicazioni di tutti i giorni è spesso conveniente usare la scala Celsius (scala centigrada), nella quale 0 °C corrisponde al punto di congelamento dell'acqua e 100 °C corrisponde al punto di fusione dell'acqua a livello del mare. In questa scala una differenza di temperatura di 1 grado è pari a 1 K; quindi la scala è essenzialmente la stessa della scala kelvin, ma con uno scostamento alla temperatura a cui l'acqua congela di (273,15 K). La seguente equazione può essere utilizzata per convertire i gradi Celsius in kelvin.

$$T(K) = T(C) + 273.15$$

Un'altra scala usata spesso nei paesi anglosassoni è la scala Fahrenheit. Su questa scala il punto di congelamento dell'acqua corrisponde a 32 °F e quello di ebollizione a 212 °F. La seguente formula può essere usata per convertire da gradi Fahrenheit a gradi Celsius:

$$T(C) = \frac{5}{9} \times (T(F) - 32)$$

Altre scale di misurazione della temperatura sono ad esempio la scala Rankine e la scala Reaumur.

Sono stati sviluppati molti metodi per la misurazione della temperatura. La maggior parte di questi si basano sulla misurazione di una delle proprietà fisiche di un dato materiale, che varia con la temperatura. Uno degli strumenti più comuni è il termometro di vetro. Esso consiste di un tubicino di vetro riempito con mercurio o un altro liquido. L'incremento di temperatura fa espandere il liquido e la temperatura può essere determinata misurando il volume del fluido. Questi termometri possono essere calibrati, in modo che sia possibile leggere le temperature su una scala graduata, semplicemente osservando il livello del fluido nel termometro. Un altro tipo di termometro scarsamente usato in pratica, ma molto importante dal punto di vista teorico è il termometro a gas precedentemente menzionato.

Altri strumenti importanti per la misurazione della temperatura sono:

- Termocoppie
- Termistori
- Resistance Temperature Detector (RTD)
- Pirometri

- Altri termometri

Si deve prestare attenzione quando si misura una temperatura, ed assicurarsi che lo strumento di misura sia veramente alla stessa temperatura del materiale misurato. Sotto certe condizioni il calore dello strumento può causare un gradiente di temperatura, e la misurazione risulta differente dalla temperatura reale del sistema. In questi casi la temperatura misurata varia non solo con la temperatura del sistema, ma anche con le proprietà di trasferimento di calore del sistema. Un caso estremo di questo effetto si sperimenta quando soffia un vento freddo, in questo caso l'aria, a parità di temperatura, sembra più fredda quando c'è vento. Questo perché il vento incrementa il tasso di trasferimento del calore dal corpo, producendo un maggiore abbassamento della temperatura corporea a parità di temperatura esterna.

La pressione.

La pressione è una grandezza fisica, definita come il rapporto tra la forza agente normalmente su una superficie e la superficie stessa.

$$p = \frac{F_{\perp}}{S}$$

La pressione è una grandezza intensiva e quindi si intende sempre riferita all'unità di superficie.

Le unità di misura della pressione sono:

- pascal (Pa), nel Sistema Internazionale, 1 newton per metro quadrato o $\text{kg}\cdot\text{s}^2\cdot\text{m}^{-1}$.

- baria, nel Sistema CGS (din/cm^2)
- bar (10^5 Pa) (sono di larga diffusione anche alcuni dei sottomultipli del bar, in particolare il millibar è molto usato in meteorologia ed il microbar in acustica).
- Atmosfera (unità di misura), pressione esercitata da una colonna di mercurio alta 760 mm
- kp_p , al cm^2 o al m^2
- at o ata, pari al kg_p/cm^2 , di poco inferiore all'atmosfera (1,033227 at.). Spesso distinta in ata, intesa come pressione assoluta, e ate, come pressione relativa.

Le macchine termiche.

Un sistema termodinamico, interagendo con l'ambiente durante una trasformazione, può compiere lavoro (ad esempio, un gas espandendosi può sollevare un peso).

Chiameremo macchina termica un sistema termodinamico che compie una trasformazione ciclica, interagendo con un dato numero di sorgenti di calore e producendo lavoro a spese del calore scambiato con i vari serbatoi.

A questo proposito ricordiamo che, per convenzione, si usa generalmente considerare positivo il calore che il sistema riceve (assorbe) e negativo quello che il sistema cede.

Per il I Principio della Termodinamica, il lavoro compiuto da una macchina alla fine di ogni ciclo deve essere uguale alla quantità totale di calore scambiata, cioè

uguale alla somma (algebraica) delle quantità di calore scambiate dal sistema con tutti i serbatoi con cui ha interagito. Infatti per tale principio (principio di conservazione dell'energia), l'energia può trasformarsi da una forma ad un'altra, può trasferirsi da un corpo ad un altro, ma non può essere né creata né distrutta.

D'altra parte il II Principio della Termodinamica (enunciato di Kelvin) afferma che non tutto il calore assorbito dalla macchina in un ciclo può essere convertito in lavoro, ma che necessariamente una certa parte deve essere ceduta ad altri corpi.

In base a questi due Principi, il lavoro compiuto da una qualunque macchina in un ciclo completo può essere espresso come:

$$L_{\text{prodotto}} = Q_{\text{scambiato}} = Q_{\text{assorbito}} + Q_{\text{ceduto}}$$

Rendimento di macchine termiche.

La grandezza che caratterizza il funzionamento delle macchine termiche è il rendimento η , definito come il rapporto fra il lavoro prodotto dalla macchina e la quantità di calore assorbita. Ricordando l'espressione data per il lavoro, avremo dunque:

$$\eta = L_{\text{prodotto}} / Q_{\text{assorbito}} = 1 + Q_{\text{ceduto}} / Q_{\text{assorbito}}$$

Poichè l'enunciato di Kelvin del II Principio della Termodinamica nega la possibilità che una macchina termica possa produrre lavoro interagendo con una sola sorgente, la macchina più semplice che possiamo ipotizzare è una macchina che scambia calore con due soli serbatoi: uno caldo, da cui la macchina riceve calore,

ed un altro freddo, a cui la macchina cede quella parte di calore che non è stata convertita in lavoro.

Per una tale macchina, chiamando Q_1 la quantità di calore assorbita e Q_2 la quantità di calore ceduta, il rendimento può essere espresso come:

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

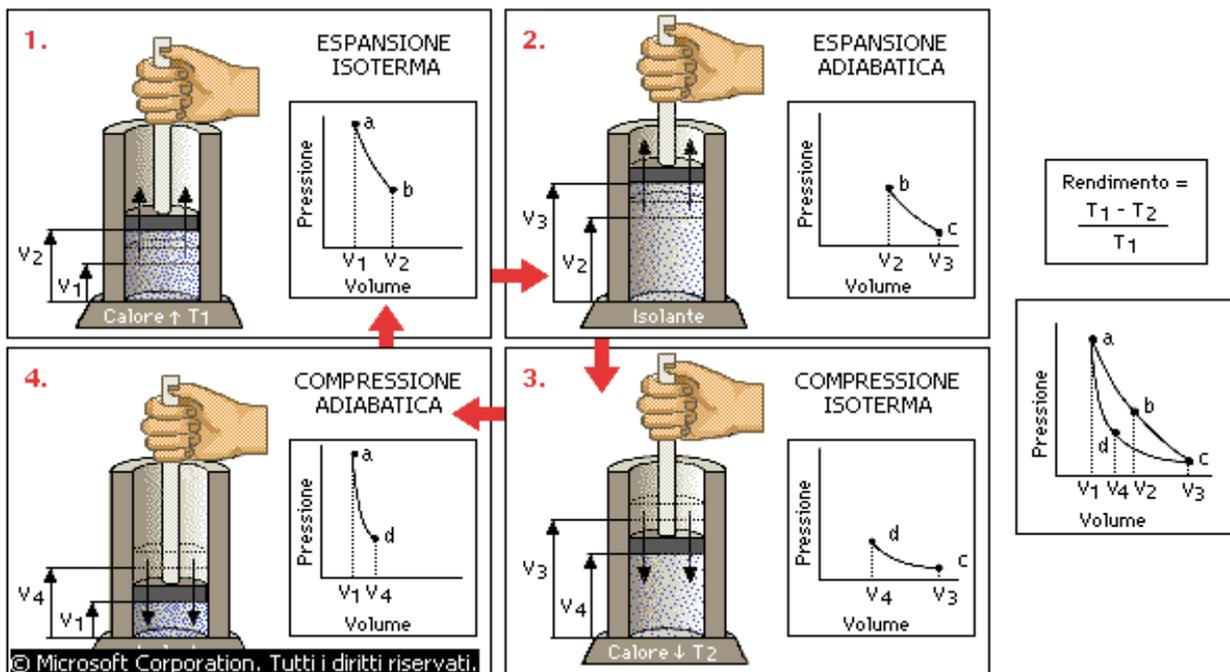
La macchina di Carnot.

Tra tutte le macchine che scambiano calore con due soli serbatoi, chiamiamo Macchina di Carnot una macchina che compie un ciclo reversibile (detto Ciclo di Carnot) costituito in successione da una espansione isoterma, una espansione adiabatica, una compressione isoterma ed una compressione adiabatica.

Caratteristica peculiare di una tale macchina è che il suo rendimento non dipende dalla sostanza termodinamica che compie il ciclo, ma solo dalle temperature dei due serbatoi.

Chiamando T_1 la temperatura assoluta del serbatoio caldo e T_2 la temperatura assoluta del serbatoio freddo, si può dimostrare che il rendimento risulta uguale a:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$



La macchina di Carnot rappresenta una macchina termodinamica “ideale” capace, operando fra due sorgenti di calore (termostati), di produrre lavoro meccanico con il massimo rendimento. Le fasi di un ciclo di Carnot sono mostrate nell’illustrazione. Durante la I fase (espansione isoterma), il sistema è posto in contatto con una sorgente a temperatura T_1 : si espande e assorbe calore dalla sorgente, mantenendo perciò la sua temperatura costante. Durante la fase II (espansione adiabatica) il sistema è isolato e non può scambiare calore con l’esterno: espandendosi, si raffredda fino alla temperatura T_2 . Nella fase III (compressione isoterma) il sistema è posto in contatto con una sorgente a temperatura T_2 (più fredda di T_1): mentre viene compresso, cede calore per mantenere costante la sua temperatura. La IV fase (compressione adiabatica), in cui il sistema è nuovamente isolato dall’esterno, chiude il ciclo: il sistema subisce una compressione e, non potendo cedere calore all’esterno, innalza la sua temperatura al valore iniziale T_1 . Il motore di un’automobile, ad esempio, compie un ciclo termodinamico, ma non ideale: la sua efficienza è perciò ridotta rispetto al valore massimo che si potrebbe ottenere con una macchina di Carnot. Solo in una macchina di Carnot, infatti, il

lavoro fornito è esattamente pari alla differenza fra calore assorbito e calore ceduto durante il ciclo.

Il teorema di Carnot.

Nessuna macchina che lavori tra due serbatoi può avere un rendimento superiore a quello di una macchina di Carnot che lavori tra i medesimi serbatoi.

Questo risultato, a cui pervenne Carnot intorno al 1825, è noto come teorema di Carnot. Per questo teorema sarà sempre:

$$\eta \leq \eta_C$$

ovvero:

$$1 + \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

da cui segue :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

dove il segno di uguaglianza vale per i cicli reversibili e quello di minoranza per cicli irreversibili.

La disuguaglianza di Clausius.

Circa trenta anni più tardi Clausius generalizzò il precedente risultato al caso di una macchina termica interagente con un numero n di serbatoi (con n grande a piacere), dimostrando che:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \dots + \frac{Q_1}{T_1} + \dots + \frac{Q_n}{T_n} \leq 0$$

o, equivalentemente: $\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$

dove il segno di uguaglianza vale per cicli reversibili e il segno di minoranza per cicli irreversibili.

Estendendo poi tale risultato al caso in cui il sistema scambia calore con una distribuzione continua di sorgenti (ipotizzando cioè che il numero n delle sorgenti tenda all'infinito), scriveremo:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (\text{disuguaglianza di Clausius})$$

dove il cerchietto sul simbolo di integrale indica che l'integrale è esteso ad un ciclo e δQ è la quantità infinitesima di calore scambiata dal sistema e T la temperatura della sorgente con cui è avvenuto lo scambio.

Ricordiamo che il simbolo usato per indicare la quantità infinitesima di calore scambiato, sottolinea il fatto che δQ non rappresenta una 'variazione' di calore: infatti il calore non è una forma di energia che un sistema possiede (e che può quindi variare) ma è una energia di 'scambio'. Il calore viene definito proprio come l'energia che due sistemi si scambiano quando sono posti in contatto termico, in virtù di una loro differenza di temperatura.

Il segno di uguaglianza, come è già stato ricordato, vale per cicli reversibili e il segno di minoranza per cicli irreversibili.