
Tullio Papa

Appunti di Termodinamica

1

Sistemi e variabili termodinamiche. Equazioni di stato

1. Introduzione

La termodinamica classica studia il comportamento e le proprietà della materia quando in essa si verificano scambi di energia sotto forma di lavoro e calore con l'ambiente esterno, in condizioni determinate da grandezze fisiche macroscopiche (di solito volume, temperatura, pressione). In questa disciplina, trascurando la costituzione atomica o molecolare della materia e la sua descrizione dinamica microscopica, si considerano situazioni di equilibrio caratterizzate da valori ben precisi delle grandezze macroscopiche anzidette.

La frase “scambio di energia” è, dal punto di vista moderno, una locuzione perfettamente corretta; va tenuto presente, tuttavia, che fino alla prima metà del secolo scorso si riteneva che il calore fosse una sorta di fluido materiale, chiamato “calorico”, e che il fluire o il defluire di questo da un corpo ad un altro ne determinasse il riscaldamento o il raffreddamento inteso nel senso più usuale.

Storicamente è notevole il fatto che l'ingegnere francese Sadi Carnot sia riuscito nel 1824, in base a questa teoria fluidica, a stabilire entro quali limiti sia possibile la trasformazione di calore in lavoro, ponendo così le premesse per l'enunciato del secondo principio o seconda legge della termodinamica.

Nel 1842 J.R.Mayer dimostrò l'equivalenza tra calore e lavoro meccanico prendendo in esame alcuni risultati sperimentali di Gay-Lussac e ricavò per l'equivalente meccanico del calore un valore che nelle moderne unità di misura corrisponde a $3,6 J/cal$. Qualche anno più tardi e indipendentemente da Mayer, Joule con una famosa esperienza, trovò per l'equivalente meccanico del calore, misurato in calorie, un valore che differisce di qualche per cento da quello attualmente accettato che è $4,186 J/cal$. Il primo principio della termodinamica o prima legge della termodinamica, nella forma più generale di legge di conservazione dell'energia, fu enunciato nel 1847 da H. Helmholtz.

Più recentemente si è riconosciuto che è possibile spiegare l'equivalenza tra calore ed energia con considerazioni microscopiche, secondo le quali i fenomeni termici vengono determinati da moti disordinati di atomi o molecole e dalle loro interazioni. Per questo motivo lo studio della termodinamica può essere affrontato con i metodi della meccanica statistica in cui, però, la descrizione del moto della singola particella perde d'interesse in quanto ciò che serve è la conoscenza delle proprietà medie dell'insieme di particelle. Infatti una mole di sostanza contiene un numero di molecole pari al numero di Avogadro, il cui ordine di grandezza è di $10^{23} molecole/mol$, perciò lo studio dinamico di una porzione anche piccolissima di materia coinvolgerebbe un numero estremamente grande di variabili.

La termodinamica statistica è stata sviluppata principalmente da Maxwell, Boltzmann e Gibbs ed è pervenuta ad una comprensione molto accurata delle leggi della termodinamica. In termodinamica classica, invece, viene assunto un punto di vista differente. Le leggi fondamentali vengono stabilite come postulati fondati sull'esperienza e da esse vengono dedotti risultati generali senza entrare in dettagli microscopici e nell'interpretazione cinetica dei fenomeni. Questo modo di procedere conduce a risultati molto precisi senza dover ricorrere a ipotesi semplificatrici che inevitabilmente si è costretti a formulare quando si studia un insieme di molte particelle. D'altra parte una trattazione statistica dei fenomeni termodinamici molte volte è necessaria, sia per ricavare espressioni di grandezze termodinamiche che altrimenti è impossibile ottenere, sia per dare una interpretazione microscopica delle grandezze stesse.

2. Sistemi termodinamici

Si definisce sistema termodinamico (o semplicemente *sistema*) una porzione finita di materia, un corpo o un insieme di corpi separati dall'ambiente circostante da una superficie, opportunamente scelta, che chiamiamo *confine* del sistema; l'ambiente circostante, a sua volta, è costituito da materia od altri corpi. Il sistema e l'ambiente possono interagire tra loro mediante scambi di energia che determinano lo stato termodinamico e l'evoluzione nel

tempo del sistema stesso. Lo stato termodinamico è caratterizzato da grandezze macroscopiche: volume, pressione, temperatura, facilmente misurabili, e poche altre (energia interna, entalpia, entropia,...) che verranno definite in seguito.

È fondamentale ora definire con precisione cosa si intende per sistema termodinamico. Esemplicando, consideriamo un recipiente contenente dell'acqua scaldata mediante un fornello. Come sistema possiamo scegliere l'acqua e come ambiente esterno il vapore circostante, il recipiente, e la sorgente termica; il confine del sistema è costituito dalla superficie dell'acqua liquida e dalle pareti del recipiente. Possiamo ridefinire il sistema scegliendo come confine una superficie diversa; se infatti il recipiente che contiene l'acqua è chiuso, possiamo considerare come sistema l'acqua e il suo vapore. Il confine del sistema ora è costituito dalle pareti del recipiente; l'ambiente esterno è la sorgente termica e tutto ciò che lo circonda.

Se attraverso il confine del sistema si verificano scambi di materia e di energia il sistema si dice *aperto*, primo caso dell'esempio riportato: vapore fluisce nell'ambiente circostante. Se attraverso il confine sono esclusi gli scambi di materia ma non gli scambi di energia, termica e/o meccanica, secondo caso dell'esempio riportato, il sistema si dice *chiuso*. Un sistema si dice *isolato* se attraverso il suo confine sono esclusi sia gli scambi di energia termica e meccanica che gli scambi di materia. In particolare, se sono esclusi soltanto gli scambi di energia termica il sistema si dice *adiabatico*. Un sistema può essere più o meno complesso; il suo grado di complessità dipende dal numero di sottosistemi semplici in cui esso può essere suddiviso e dal numero di grandezze macroscopiche occorrenti per caratterizzarlo.

Chiamiamo sistemi semplici quelli *omogenei*; essi hanno composizione uniforme in ogni punto, nel senso che sono costituiti interamente da solido o liquido oppure vapore, pur contenendo eventualmente più sostanze ovvero più componenti; per esempio: liquidi miscibili fra loro, soluzioni omogenee, miscele di gas e simili. Il sistema omogeneo più semplice è costituito da una sostanza pura (molecole tutte della stessa specie), interamente sotto forma di solido o liquido o gas.

Sistemi complessi sono quelli *eterogenei*; essi sono costituiti da regioni omogenee separate da confini netti attraverso cui può avvenire scambio di materia. Ognuna di queste regioni si chiama *fase*. Ovviamente un sistema eterogeneo può contenere più componenti (sostanze). In particolare una sostanza pura può costituire un sistema eterogeneo quando sono presenti più fasi. Riferendoci all'esempio precedente, nel primo caso il sistema è omogeneo perché come confine si è scelto la superficie dell'acqua, nel secondo caso il sistema è eterogeneo in quanto sono presenti due fasi: l'acqua liquida ed il suo vapore. Ancora: l'acqua in presenza di ghiaccio e del suo vapore è un sistema eterogeneo, sebbene sia costituito da una sostanza pura.

Va inoltre notato che qualunque sistema, anche complesso, che scambia energia con l'esterno, come ad esempio una pila, una termocoppia, un dielettrico polarizzato, un materiale magnetico, una cavità contenente radiazione elettromagnetica in equilibrio, può essere studiato termodinamicamente.

3. Variabili termodinamiche

Si è detto che un sistema termodinamico è caratterizzato da poche grandezze macroscopiche direttamente misurabili. Prendiamo in esame una sostanza pura, omogenea (presente in una fase); in generale essa è caratterizzata da molte grandezze: massa, volume, densità, pressione, temperatura, indice di rifrazione, costante dielettrica ecc.; non tutte queste grandezze sono indipendenti né tutte sono importanti in termodinamica. Per lo studio termodinamico, in genere, vengono scelte: volume, pressione, temperatura ed altre come l'energia interna, l'entalpia, l'entropia ecc., ognuna delle quali può dipendere da alcune altre. Le grandezze indipendenti vengono chiamate *variabili termodinamiche*, che si distinguono in variabili intensive e variabili estensive. Le prime descrivono le caratteristiche locali del sistema (pressione, temperatura, densità ...), le altre le caratteristiche globali (massa, volume, energia...). In queste due categorie esistono coppie di variabili, una intensiva l'altra estensiva, tali che il loro prodotto risulta dimensionalmente un'energia (variabili coniugate); per esempio pressione e volume. Una viene indicata come forza generalizzata, l'altra come spostamento generalizzato.

Le variabili termodinamiche devono essere definibili in tutto lo spazio occupato dal sistema e devono essere uniformi in tutti i punti di tale spazio; solo in questo modo lo stato

macroscopico del sistema può essere completamente caratterizzato. Per questo motivo le variabili termodinamiche vengono chiamate anche *variabili di stato*. In altri termini devono essere escluse le variazioni locali dipendenti dal tempo. Se vengono realizzate queste condizioni, si dice che il sistema è in equilibrio: le variabili intensive risultano uniformi, le variabili estensive costanti e ben definite.

La definizione di equilibrio di un sistema è molto importante in quanto lo studio della termodinamica è basato essenzialmente su questo concetto, sul quale torneremo nel prossimo paragrafo. Quando un sistema, interagendo con l'esterno, passa da uno stato, caratterizzato da certi valori delle variabili di stato, ad un nuovo stato in cui le variabili di stato hanno valori diversi, si dice che esso compie una *trasformazione*, durante la quale si verificano infiniti stati in cui le variabili termodinamiche, in generale, non sono definibili in tutto il sistema, in quanto possono dipendere dal tempo e dal punto. Tuttavia questo non significa che sia impossibile definire una certa trasformazione; infatti, in termodinamica, il concetto di trasformazione è fondamentale. Se, durante la trasformazione, si vuole descrivere il sistema per mezzo delle variabili di stato, si può supporre di controllare convenientemente l'interazione con l'esterno. In questo modo è possibile realizzare una successione infinita di stati di equilibrio, ciascuno diverso dall'altro, purché si attenda un intervallo di tempo sufficientemente lungo affinché in ciascuno di questi infiniti stati, tutte le variabili termodinamiche assumano valori uniformi in tutto il sistema. Una trasformazione di questo tipo si chiama *quasi statica*.

4. Equilibrio termodinamico

Esaminiamo in dettaglio sotto quali condizioni un sistema si trova in equilibrio termodinamico. Un sistema generico, comunque complesso, è in uno stato di equilibrio termodinamico se sono verificate nello stesso tempo le seguenti condizioni:

- a) *equilibrio meccanico*
- b) *equilibrio termico*
- c) *equilibrio chimico*.

L'equilibrio meccanico è realizzato quando la pressione è costante in tutte le parti del sistema. Se nel sistema esistono, oltre alle forze di pressione, forze di volume, la risultante di tali forze dev'essere nulla. Si noti che la pressione è una variabile intensiva; in genere l'equilibrio meccanico è stabilito se sono costanti le variabili intensive.

L'equilibrio termico è realizzato quando la temperatura in ogni punto del sistema è uniforme; ciò è intuitivo per un sistema isolato. Se il sistema è chiuso ma in contatto termico con l'esterno, la temperatura del sistema all'equilibrio deve essere uguale alla temperatura dell'ambiente esterno.

In termodinamica per equilibrio chimico si intende non solo il fatto che eventuali reazioni chimiche siano giunte all'equilibrio o siano cessate ma che non esistano processi che comportino trasferimento di materia da una fase all'altra. Nel seguito tratteremo in dettaglio quest'ultimo caso, omettendo la parte relativa alla termodinamica chimica.

Se il sistema è chiuso, l'equilibrio chimico, inteso come precisato più sopra, viene raggiunto attraverso processi di omogeneizzazione di una fase, per esempio soluzione completa di un composto in un solvente, oppure quando cessa il passaggio di materia da una fase all'altra, come si verifica, ad esempio, nel caso di un liquido in presenza del suo vapore saturo. La grandezza fisica che caratterizza l'equilibrio chimico è il *potenziale chimico*: esso è una grandezza intensiva che, all'equilibrio, deve essere costante in tutto il sistema.

5. Equazione di stato, trasformazioni reversibili

Una volta chiarito il concetto di equilibrio termodinamico, consideriamo un sistema chiuso in equilibrio, costituito da una sostanza omogenea. Le variabili di stato macroscopiche che caratterizzano il sistema sono il volume V , la pressione p e la temperatura θ che, come apparirà chiaro nel seguito, chiameremo empirica. La funzione che lega le tre variabili all'equilibrio si chiama *equazione di stato* che, in generale, indichiamo con

$$f(V, p, \theta) = 0. \quad (5.1)$$

Da questa è possibile dedurre:

$$p = p(V, \theta), \quad V = V(p, \theta), \quad \theta = \theta(p, V) \quad (5.2)$$

L'equazione di stato è caratteristica di ogni sistema e nel diagramma $V-p-\theta$ è rappresentata da una superficie (superficie di stato); essa può essere determinata sperimentalmente e, qualche volta, teoricamente in base a modelli di struttura molecolare.

Va notato che l'equazione di stato può essere definita entro intervalli più o meno ampi di V, p e θ ; cioè entro i limiti per cui il sistema è omogeneo; se si verificano transizioni di fase essa cambia forma.

Si è detto che l'equazione di stato può essere determinata solo in condizioni di equilibrio; a questo punto ci si chiede come può essere descritta l'evoluzione, *trasformazione*, di un sistema che passa da uno stato di equilibrio iniziale ad uno stato di equilibrio finale.

Sebbene, generalmente, in termodinamica interessino quantitativamente gli stati iniziale e finale, lo studio delle trasformazioni è molto importante nell'esame dell'interazione del sistema con l'ambiente esterno. Questo studio può essere fatto concettualmente per mezzo di trasformazioni ideali che conducono il sistema dallo stato iniziale a quello finale attraverso una successione continua, infinita, di stati di equilibrio: uno qualsiasi di questi stati può essere descritto da valori uniformi delle variabili termodinamiche in tutto lo spazio occupato dal sistema, e per ognuno di essi è valida l'equazione di stato. Come si è detto più sopra, queste trasformazioni sono quasistatiche.

Se esse avvengono anche senza dissipazione di energia (assenza di attrito e di fenomeni di isteresi) si dice che la trasformazione è *reversibile*; ciò significa che percorrendo la trasformazione in senso inverso, con gli stessi criteri stabiliti più sopra, si ritrovano integralmente *tutti gli stati del sistema e dell'ambiente con cui esso ha interagito*. Naturalmente tali condizioni possono essere realizzate solo in un tempo infinitamente lungo. È evidente che esse non sono mai strettamente soddisfatte; tuttavia, operando in maniera opportuna, talvolta possono essere realizzate con sufficiente approssimazione. Per esempio, supponiamo di volere fare espandere o comprimere reversibilmente, a temperatura costante, una certa quantità di gas contenuta in un recipiente cilindrico. Il cilindro ha una base perfettamente conduttrice del calore, le pareti perfettamente isolanti ed è chiuso da un pistone, anch'esso perfettamente isolante, che può scorrere senza attrito nel cilindro. Poniamo la base del cilindro in contatto con una sorgente termica, dispositivo che mantiene costante la sua temperatura e che, in questo caso, costituisce l'ambiente esterno, e collochiamo un gran numero di piccoli pesi sul pistone in modo da bilanciare la pressione del gas. Dopo un certo tempo il gas risulterà in equilibrio, cioè caratterizzato da certi valori uniformi in tutto il cilindro delle variabili di stato V, p, T . Volendo fare espandere il gas reversibilmente occorre rimuovere i pesi con una cadenza tale che il gas, ogni volta, abbia il tempo di portarsi in condizioni di equilibrio. Raggiunto lo stato finale, rimettiamo i pesetti uno alla volta con gli stessi criteri usati nella fase di espansione, fino a raggiungere lo stato iniziale, in cui anche lo stato della sorgente termica risulta ripristinato. La trasformazione rispetterà le condizioni di reversibilità quanto più numerosi sono i pesetti e quanto più lentamente viene effettuata l'operazione. Torneremo successivamente su questo argomento.

6. Postulato zero della Termodinamica, Temperatura

La temperatura è una variabile termodinamica importantissima: nel sistema internazionale di unità di misura (SI) è assunta come grandezza fondamentale e quindi merita una definizione molto accurata.

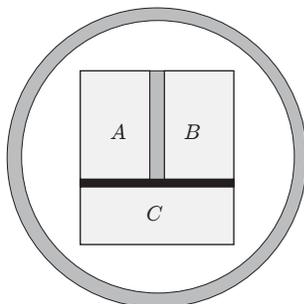


Fig. 1

Sulla base di risultati sperimentali, peraltro intuitivi e largamente verificati, si giunge alla enunciazione del *postulato zero della termodinamica* che, in accordo con R. H. Fowler, si può esprimere: *Due sistemi A e B separatamente in equilibrio termico con un terzo sistema C sono in equilibrio termico tra loro*. In conformità con le (5.2), i sistemi semplici ed omogenei possono essere descritti mediante una sola coppia di variabili di stato; per esempio: pressione e volume. Se il sistema è in equilibrio termodinamico, queste variabili assumono valori uniformi in tutto il sistema. L'esistenza dello stato di equilibrio dipende dalla presenza di altri sistemi, vicini a quello considerato, e dalla natura dei confini che li separano. Questi possono essere adiabatici oppure conduttori del calore, ossia diatermici. Se, per esempio, la parete che separa due sistemi A e

B è adiabatica, lo stato del sistema A , definito dalle variabili p_A, V_A , e lo stato del sistema B , definito da p_B, V_B , possono coesistere separatamente in stati di equilibrio, per qualunque valore delle due coppie delle variabili considerate. Se viceversa A e B sono separati da una parete diatermica, i valori p_A, V_A e p_B, V_B cambiano spontaneamente finché non viene raggiunto lo stato di equilibrio del sistema complessivo $A + B$, assumendo valori diversi. In tal caso i due sistemi si dicono in equilibrio termico fra loro.

Il postulato zero della termodinamica può essere illustrato mediante la figura 1. I sistemi A e B sono separati da una parete adiabatica, grigia; ciascuno però è in contatto, per mezzo di una parete conduttrice del calore, in nero, con un terzo sistema C . L'insieme è racchiuso in un involucro adiabatico. L'esperienza mostra che tra A e C , B e C si raggiunge l'equilibrio termico. Se sostituiamo la parete adiabatica che separa A e B con una parete conduttrice, non si osserva alcun cambiamento nelle variabili p e V dei tre sistemi. Si ottiene lo stesso risultato utilizzando tutte le combinazioni di A, B e C .

6.1 Temperatura empirica

Il postulato zero della termodinamica permette di definire la temperatura empirica. Consideriamo due sistemi A e B , ciascuno descritto dalle variabili p_A, V_A e p_B, V_B . Se i sistemi sono in equilibrio termico ($\theta_A = \theta_B$), deve esistere una funzione delle variabili di stato (equazione di stato) del tipo

$$F(p_A, V_A, p_B, V_B) = 0, \quad (6.1)$$

la cui espressione dipende dalle sostanze di cui sono costituiti i sistemi. In queste condizioni deve essere possibile riscrivere la (6.1) nella forma

$$\varphi_1(p_A, V_A) = \varphi_2(p_B, V_B).$$

Infatti, consideriamo tre sistemi A, B e C ; la condizione perché A sia in equilibrio termico con C è espressa da una relazione analoga alla (6.1):

$$F_1(p_A, V_A, p_C, V_C) = 0,$$

che risolta rispetto a p_C diventa

$$p_C = f_1(p_A, V_A, V_C).$$

Analogamente, se B e C sono in equilibrio termico si ha:

$$F_2(p_B, V_B, p_C, V_C) = 0,$$

che risolta rispetto a p_C dà

$$p_C = f_2(p_B, V_B, V_C).$$

Pertanto, per il postulato zero della termodinamica, la condizione per cui A e B sono separatamente in equilibrio termico con C è espressa dall'equazione:

$$f_1(p_A, V_A, V_C) = f_2(p_B, V_B, V_C). \quad (6.2)$$

Ma, per ipotesi, A e B sono in equilibrio termico tra loro, perciò la (6.2) deve essere equivalente alla (6.1). Va osservato però che la variabile V_C non compare in quest'ultima, mentre essa è presente nella (6.2). Se le due equazioni sono equivalenti, f_1 e f_2 devono essere fattorizzabili nella forma

$$\varphi_1(p_A, V_A)\psi(V_C) = \varphi_2(p_B, V_B)\psi(V_C),$$

da cui si deduce

$$\varphi_1(p_A, V_A) = \varphi_2(p_B, V_B).$$

Per esempio, nel caso che i sistemi siano costituiti da gas ideali che, a temperatura costante, seguono la legge di Boyle ($pV = cost$), la precedente si scrive:

$$p_A V_A = p_B V_B.$$

Con ovvia estensione alle possibili combinazioni dei tre sistemi si ottiene:

$$\varphi_1(p_A, V_A) = \varphi_2(p_B, V_B) = \varphi_3(p_C, V_C),$$

e così per qualsiasi numero di sistemi in equilibrio termico tra loro.

Si è trovato che per ogni sistema è possibile stabilire una funzione delle variabili di stato, ovviamente diversa per ogni sistema, che ha la proprietà di assumere lo stesso valore numerico per tutti i sistemi in equilibrio termico tra loro. Chiamiamo temperatura empirica θ tale proprietà, cioè

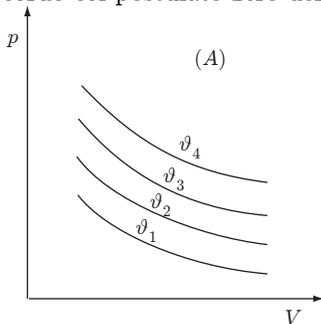
$$\theta = \varphi(p, V). \quad (6.3)$$

Questa funzione non è altro che l'equazione di stato.

Per dare un significato fisico più chiaro alle considerazioni svolte sopra, prendiamo in esame un sistema A ed un sistema di riferimento C . Fissato uno stato di C , caratterizzato da p_C, V_C , è possibile far variare p_A, V_A in maniera tale che i sistemi A e C risultino in equilibrio. Tale equilibrio è descritto dalla funzione

$$F(p_A, V_A, p_C, V_C) = 0,$$

la quale contiene quattro variabili di stato, di cui due prefissate. Di queste variabili, una sola risulta indipendente, dunque è possibile stabilire una relazione che lega p_A e V_A , rappresentata nel diagramma $V-p$ da una curva, in genere regolare entro ampi intervalli di variazione delle variabili. Tale curva si chiama *isoterma* del sistema A . Si osservi che la forma dell'isoterma è indipendente dalla natura del sistema di riferimento C . Infatti, scelto un altro sistema di riferimento C' in equilibrio con A , per ogni stato di A appartenente all'isoterma, in cui si ha equilibrio tra C ed A , si deve verificare l'equilibrio di C' con A , in accordo col postulato zero della termodinamica.



Pertanto l'isoterma di A può essere ottenuta usando il sistema C' al posto di C ; essa dipende dalla natura di A e non dal sistema di riferimento. È ovvio che scegliendo stati di C diversi è possibile ottenere un insieme di isoterme di A , come mostrato in figura 2. Contrassegnando ciascuna isoterma con un numero θ (temperatura empirica), si deduce che per il sistema C è possibile trovare una relazione, non necessariamente analitica, tra V, p e θ che può essere scritta nella stessa forma della (6.3), ossia:

$$\theta = \varphi(V, p).$$

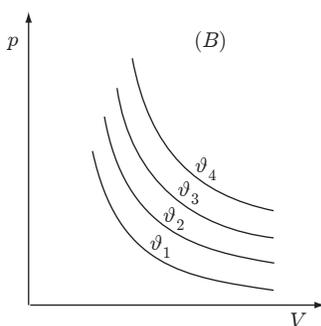


Fig. 2

Abbiamo così fissato, come si fa per qualsiasi grandezza fisica, un criterio di confronto che, per quanto detto prima, consiste nell'osservazione sperimentale dello stato di un sistema C , posto in equilibrio termico con un sistema A . Se si considera un sistema B , in equilibrio termico col sistema di riferimento C , con gli stessi criteri adottati per stabilire l'equilibrio termico tra A e C , è possibile ottenere un insieme di isoterme di B , figura 2. In questo modo, per il postulato zero della termodinamica, si ha equilibrio termico tra A e B e dunque uguaglianza delle temperature di A e di B . Le isoterme di A e B si dicono *isoterme corrispondenti*. Ovviamente l'operazione può essere estesa a più sistemi; in queste condizioni il sistema C costituisce un *termoscopio*.

È facile trovare sistemi semplici per i quali una sola variabile termodinamica presenta sensibili variazioni durante il processo che porta il termoscopio all'equilibrio termico, mentre

altre variabili presentano variazioni irrilevanti. Un termoscopio, per esempio, può essere costituito da un piccolo bulbo di vetro pieno di liquido, per esempio alcool o mercurio, munito di un capillare. Il volume del liquido varia sensibilmente senza essere influenzato dalla variazione della pressione ambiente, quando il termoscopio viene posto in contatto termico con un sistema. La semplice lettura della lunghezza della colonna di liquido nel capillare dà una immediata indicazione dell'equilibrio termico. La variazione di volume è una proprietà termometrica; altre proprietà termometriche sono la variazione di pressione a volume costante, le variazioni di resistenza elettrica, l'effetto termoelettrico, ecc...

Una volta stabilita operativamente l'uguaglianza delle temperature di due o più sistemi, operazione indispensabile quando si definiscono grandezze fisiche fondamentali, occorre fissare una scala per la temperatura. Il procedimento è semplice poiché abbiamo scelto come termoscopio un sistema in cui una sola variabile termodinamica presenta variazioni rilevanti (volume nel caso del termoscopio ad alcool o mercurio). Poniamo il termoscopio in contatto termico con un sistema in uno stato di riferimento caratterizzato da valori ben precisi delle variabili termodinamiche (tali valori si realizzano facilmente nelle transizioni di fase che, come vedremo, avvengono a temperatura e pressione costanti) e ne osserviamo l'indicazione. Successivamente portiamo il termoscopio in contatto termico con un altro sistema o con lo stesso sistema in uno stato di riferimento diverso; osservando la nuova indicazione, possiamo dividere l'intervallo tra le due indicazioni in parti uguali costruendo una scala empirica di temperatura. Gli stati di riferimento costituiscono due punti fissi facilmente riproducibili.

Storicamente, come punti fissi sono stati presi: il punto di fusione del ghiaccio (ghiaccio in equilibrio con la sua acqua di fusione) alla pressione di una atmosfera ed il punto di ebollizione dell'acqua alla pressione di una atmosfera (equilibrio tra acqua ed il suo vapore saturo). Questo intervallo è stato diviso in 100 parti, ottenendo la scala di temperature centigrada o Celsius, così chiamata perché proposta nel 1742 dall'astronomo svedese Celsius. L'intervallo unitario di questa scala si chiama grado centigrado e si indica col simbolo $^{\circ}C$. Così facendo si è costruita una *scala empirica* di temperature θ ed il termoscopio è ormai diventato un termometro. Non entriamo in dettagli relativi ad altre scale ormai abbandonate.

La scala di temperature Fahrenheit è tuttoggi usata nei paesi anglosassoni. Il punto fisso inferiore ($0^{\circ}F$) è stabilito alla temperatura di una miscela di acqua, ghiaccio e sale ammoniaco o sale marino, e il punto fisso superiore ($98^{\circ}F$) alla temperatura "del sangue di una persona sana". In questa scala i punti fissi del ghiaccio fondente e dell'ebollizione dell'acqua, alla pressione di una atmosfera, hanno rispettivamente valori $32^{\circ}F$ e $212^{\circ}F$. Poiché sia la scala centigrada che quella Fahrenheit sono lineari, indicando con θ_F e θ_C le temperature Fahrenheit e centigrada, si ha

$$\frac{\theta_F - 32}{\theta_C - 0} = \frac{212 - 32}{100}.$$

da cui:

$$\theta_F = 32 + \frac{9}{5}\theta_C, \quad \theta_C = \frac{5}{9}(\theta_F - 32).$$

7. Proprietà termometriche del gas ideale, Temperatura assoluta

Nel 1600 vi fu un grande interesse per i dispositivi, già noti nell'antichità, atti alla misura della temperatura. La prima utilizzazione dei termometri viene attribuita a Galilei e nei Rendiconti degli Esperimenti di Scienze Naturali dell'Accademia del Cimento del 1684, si legge: *Descriveremo uno strumento che può essere utilizzato per l'osservazione delle modificazioni che si producono nell'aria in relazione al calore e al freddo e che comunemente viene chiamato termometro... Il bulbo e il tubo di questo strumento devono essere di capacità tale che, se lo si riempie di spirito di vino fino ad un certo segno del collo, il semplice freddo della neve o del ghiaccio applicati esternamente non riesca a condensarlo al di sotto di 20 gradi della canna; e che viceversa il più grande vigore dei raggi del Sole in piena estate non riesca a rarefarlo al di sopra di 80 gradi... Il tubo dello strumento va poi marcato con precisione in gradi; per questo occorre suddividere l'intero tubo in dieci parti uguali usando un compasso.... Fatto ciò, e determinata la giusta proporzione di spirito di vino mediante la*

prova del Sole e del ghiaccio, la bocca del tubo va sigillata sciogliendovi della ceralacca con la fiamma di una lampada, e il termometro è completato.

Come si può osservare, questo metodo è lo stesso di quello usato per definire la temperatura centigrada di un termometro a mercurio nel quale, come proprietà termometrica, viene presa in considerazione la dilatazione termica del mercurio che ha un andamento lineare in un ampio intervallo di temperature. Molti termometri si basano sul tale dipendenza che è la più conveniente; tuttavia esistono ottimi termometri in cui la proprietà termometrica non dipende linearmente dalla temperatura; il problema invero non è la linearità, ma l'univocità di tale dipendenza, che deve essere ben definita e misurabile, come accade per i termometri a resistenza elettrica e le termocoppie.

I gas sono sistemi in cui la proprietà termometrica, pressione o volume, a pressioni moderate, è lineare con la temperatura. Se il gas viene mantenuto a volume costante, indicando rispettivamente con θ_0 e θ_{100} le temperature empiriche dei due punti fissi, $0^\circ C$ e $100^\circ C$, con p_0 e p_{100} le pressioni del gas a queste temperature, la temperatura θ corrispondente alla pressione p soddisfa la relazione

$$\frac{\theta}{p - p_0} = \frac{100}{p_{100} - p_0},$$

che si può scrivere:

$$\theta = 100 \frac{p - p_0}{p_{100} - p_0};$$

oppure:

$$p = p_0(1 + \beta' \theta), \quad (7.1)$$

dove

$$\beta' = \frac{1}{100} \left(\frac{p_{100}}{p_0} - 1 \right). \quad (7.2)$$

La (7.1) viene indicata come seconda legge di Gay-Lussac.

La quantità β' è costante per il gas ideale ed, in pratica, per la maggior parte dei gas a pressioni e temperature ordinarie. Sperimentalmente si trova che quanto più ci si avvicina al comportamento del gas ideale, ossia se la pressione del gas è sufficientemente bassa, il valore di β' tende a

$$\lim_{p \rightarrow 0} \beta' = \beta'_0 = \frac{1}{273,15} (^\circ C)^{-1}.$$

In queste condizioni la (7.1) si scrive:

$$p = p_0(1 + \beta'_0 \theta) = p_0 \left(1 + \frac{1}{273,15} \theta \right), \quad (7.3)$$

Introducendo la *temperatura assoluta* $T = 273,15 + \theta$, in questa nuova scala di temperature, la (7.3) diventa:

$$p = p_0 \frac{273,15 + \theta}{273,15} = p_0 \frac{T}{T_0}, \quad (7.4)$$

dove $T_0 = 273,15 K$ è la temperatura assoluta corrispondente a $0^\circ C$.

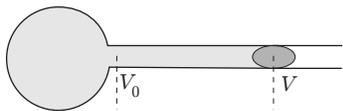


Fig. 3

La temperatura introdotta si dice assoluta perché si riferisce alla proprietà termometrica caratteristica del gas ideale. La scala delle temperature assolute è detta scala Kelvin; la temperatura è misurata in *kelvin* (K); l'ampiezza dell'intervallo unitario di temperatura rimane immutata; lo zero di questa scala corrisponde a $-273,15^\circ C$. Un'altra proprietà termometrica dei gas è la variazione di volume con la temperatura, mantenendo costante la pressione. Consideriamo il dispositivo mostrato in figura 3, costituito da una ampolla munita di un tubicino, chiuso da una goccia di mercurio che può liberamente scorrere e che dunque assicura la costanza della pressione esterna, agente sul gas. Nell'ipotesi che il gas sia sufficientemente rarefatto, e quindi approssimabile al gas ideale, con ragionamenti

analoghi al caso precedente, in cui è mantenuto costante il volume, si trova la legge di Charles, espressa dalla relazione:

$$V = V_0(1 + \beta\theta), \quad (7.5)$$

in cui V_0 è il volume del gas a $0^\circ C$ e β è il coefficiente di espansione o di dilatazione a pressione costante.

Nel 1802 Gay-Lussac, dimostrò che tutti i gas, a pressioni modeste e a temperature ordinarie, approssimabili quindi al gas ideale, hanno lo stesso coefficiente di dilatazione. Anzi, in queste condizioni, i valori di β' e β nelle equazioni (7.1), (7.5) coincidono.

Infatti consideriamo un gas ideale, nello stato iniziale A , di coordinate termodinamiche $V_0, p_0, \theta_0 = 0^\circ C$, che viene scaldato reversibilmente a pressione costante, fino allo stato B , in cui le variabili di stato sono $V_{100}, p_0, \theta = 100^\circ C$. Per la (7.5), si ha

$$V_{100} = V_0(1 + \beta 100). \quad (7.6)$$

Successivamente il gas viene compresso reversibilmente, a temperatura costante, in modo che il suo volume assuma il valore iniziale V_0 , fino allo stato finale C , dove pressione e temperatura hanno i valori $p_{100}, \theta = 100^\circ C$.

Le trasformazioni, nel diagramma $V-p$ (diagramma di Clapeyron) sono mostrate in figura 4; la prima, AB , è isobarica, retta parallela all'asse V , la seconda BC , isoterma, è un tratto di iperbole equilatera, rappresentata dalla legge di Boyle:

$$pV = cost$$

che verrà ricavata al n. 3 del capitolo 2. Pertanto, tenuto conto della (7.5), il legame tra lo stato finale e quello iniziale del gas è:

$$p_{100}V_0 = p_0V_{100} = p_0V_0(1 + \beta 100). \quad (7.6)$$

Da questa relazione si trae:

$$\beta = \frac{1}{100} \left(\frac{p_{100}}{p_0} - 1 \right) = \beta',$$

identica alla (7.2). Pertanto la (7.5) diventa:

$$V = V_0 \frac{273,15 + \theta}{273,15} = V_0 \frac{T}{T_0}, \quad (7.7)$$

analoga alla (7.4).

Dalle (7.4) e (7.7) si deduce che allo zero assoluto, $T = 0$, pressione e volume del gas ideale sono nulli. Va osservato tuttavia che il gas ideale, per molti versi, è solo un utile modello. Tutte le sostanze reali, al diminuire della temperatura, tendono a condensare; si dimostrerà, per mezzo della terza legge della termodinamica, che lo zero assoluto è una temperatura irraggiungibile con un numero finito di operazioni. Recentemente Cohen-Tannoudji e collaboratori in una serie di esperimenti svolti tra il 1988 e il 1995, in cui hanno usato fasci laser per rallentare, e quindi raffreddare atomi di elio, sono riusciti a raggiungere la temperatura di $180 nK$.

8. Equazione di stato del gas ideale

Ricordiamo che l'equazione di stato $f(V, T, p) = 0$ è tipica di ogni sistema e che nel diagramma $V-T-p$ è rappresentata da una superficie. Di solito però si considerano rappresentazioni più semplici: cioè le proiezioni di tale superficie nei piani $V-p$, $T-p$ e $V-T$, dove ogni trasformazione reversibile è rappresentata da una curva particolare. Per esempio, nel diagramma $V-p$ di figura 4, considerato più sopra, sono state indicate tre trasformazioni reversibili del gas ideale: l'isobara AB , l'isoterma BC ed una isocora (isovolumica)

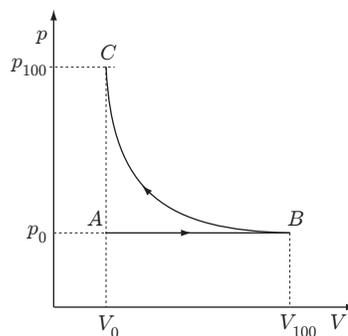


Fig. 4

AC. La (7.6) costituisce l'equazione di stato del gas ideale, in quanto lega le tre variabili termodinamiche v, p, T in modo naturale; infatti

$$pV = p_0V_0 \left(1 + \frac{1}{273,15}\theta \right) = p_0V_0 \frac{T}{T_0} \Rightarrow \frac{pV}{T} = \frac{p_0V_0}{T_0}.$$

In alternativa consideriamo, nel diagramma p - V di figura 5, uno stato iniziale A di coordinate termodinamiche p_0, V_0, T_0 e riscaldiamo il gas reversibilmente a volume costante fino allo stato B dove assume la temperatura T dell'isoterma passante per un generico stato C , in cui la pressione e il volume siano p e V .

Per la (7.4) si ha:

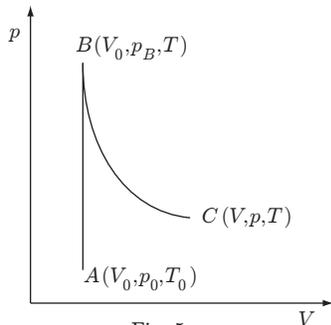


Fig. 5

$$p_B = p_0 \frac{T}{T_0}.$$

Facendo quindi espandere il gas reversibilmente, a temperatura costante T fino ai valori p e V dello stato C , si ha

$$p_B V_0 = pV.$$

Sostituendo a p_B il valore ricavato dalla precedente relazione, si ottiene

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} T = pV,$$

ossia,

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{pV}{T} = K, \quad (8.1)$$

dove K è una costante direttamente proporzionale alla massa del gas ideale, o meglio, al numero di moli n , quantità che definiremo più avanti.

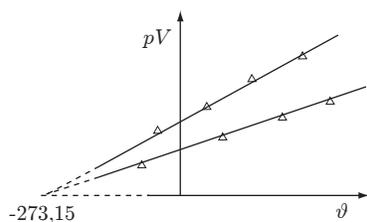


Fig. 6

Infatti dalla (8.1) si deduce che per gas sufficientemente rarefatti, ossia approssimabili al gas ideale, assegnato il numero di moli, il prodotto pV varia linearmente con la temperatura. In pratica, fissato il volume, viene misurata la pressione in funzione della temperatura. In figura 6 è mostrato l'andamento della grandezza

$$pV = KT = K(273,15 + \theta),$$

in funzione della temperatura centigrada θ , relativa a due masse di gas contenenti rispettivamente n_1 ed n_2 moli.

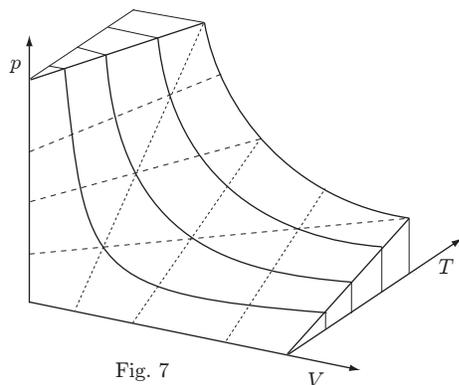


Fig. 7

Si osserva che i punti sperimentali si trovano su due rette che, estrapolate, incontrano entrambe l'asse delle temperature nel punto $\theta = -273,15^\circ C$. I coefficienti angolari delle rette sono diversi ed è maggiore quello della retta relativa al gas con $n_2 > n_1$. Se si considerasse un numero di moli diverso, si otterrebbe una nuova retta con caratteristiche analoghe alle precedenti. Si deduce che la costante K è proporzionale al numero di moli attraverso una grandezza R , chiamata costante universale dei gas. Pertanto, essendo il prodotto pV una grandezza estensiva (energia), per n moli si può porre $K = nR$ e la (8.1) diventa

$$pV = nRT, \quad (8.2)$$

che è l'equazione di stato del gas ideale. Il valore di R , ricavato sperimentalmente, risulta

$$R = (8,31434 \pm 0,00035) \frac{J}{mole \cdot K},$$

oppure:

$$R = 1,98717 \pm 0,00008 \frac{cal}{mole \cdot K}.$$

La (8.2), nel diagramma $V-p-T$, descrive la superficie di stato del gas ideale, figura 7. In figura 8, sono mostrate le sue proiezioni sui piani $V-p$ e $T-p$. Si osserva che nel piano $V-p$ le linee punteggiate e tratteggiate rappresentano, rispettivamente, un insieme di trasformazioni a volume costante e a pressione costante, mentre quelle a tratto pieno un insieme di isoterme. Nel piano $T-p$ sono mostrate le stesse trasformazioni; analoga proiezione si potrebbe effettuare nel piano $V-T$.

8.1 Legge di Dalton

Se il gas è costituito da una miscela, in cui ogni componente è presente per n_1, n_2, n_3, \dots moli, si ha

$$pV = (n_1 + n_2 + \dots)RT.$$

Se i gas separatamente occupassero lo stesso volume V si avrebbe

$$p_1V = n_1RT, \quad p_2V = n_2RT, \dots$$

sommando,

$$(p_1 + p_2 + \dots)V = (n_1 + n_2 + \dots)RT,$$

da cui si deduce

$$p = p_1 + p_2 + \dots,$$

che esprime la legge di Dalton.

In una miscela di gas la pressione è la somma delle pressioni che ciascun gas eserciterebbe se da solo occupasse tutto il volume.

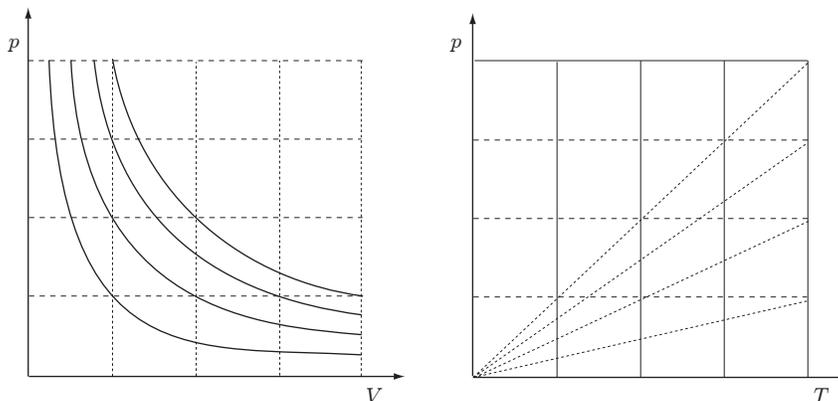


Fig. 8

8.2 Numero di Avogadro, costante di Boltzmann

Secondo la convenzione internazionale stabilita nel 1960, la massa atomica viene espressa per mezzo dell'unità di massa atomica, *a.m.u* (atomic mass unit), che indichiamo con m_0 . Questa unità è definita con riferimento alla massa del particolare isotopo ^{12}C del carbonio, il cui nucleo è costituito da sei protoni e da sei neutroni. La massa di tale isotopo viene posta esattamente uguale a 12 unità di massa atomica, pertanto:

$$m_0 = \frac{m(^{12}C)}{12}.$$

Il rapporto tra la massa m_A di un atomo o di una molecola di un qualsiasi elemento e m_0 , si chiama *peso atomico o molecolare* M :

$$M = \frac{m_A}{m_0}. \quad (8.3)$$

Dunque il peso atomico o molecolare di ogni elemento viene determinato con riferimento a questo standard. Perciò il peso molecolare dell'azoto è 28, il peso atomico del sodio è 11 e così via.

Il numero di atomi o di molecole N_A , di massa pari all'unità di massa atomica, che hanno massa totale 1 grammo, è

$$N_A = \frac{1}{m_0} = \frac{M}{m_A}, \quad (8.4)$$

dove si è tenuto conto della (8.3). Tale numero, chiamato *numero di Avogadro*, è quindi uguale al rapporto tra il peso atomico o molecolare e la massa dell'atomo o della molecola della sostanza.

Si definisce *mole* (o quantità di sostanza) di una certa specie di atomi o molecole, l'insieme di N_A atomi o molecole di tale specie; essa, per la (8.4), ha la massa di M grammi e nel SI ha come simbolo *mol*. Misurando l'unità di massa atomica in grammi, $m_0 = 1,66 \cdot 10^{-23}g$, il valore del numero di Avogadro, determinato sperimentalmente e oggi universalmente accettato, è

$$N_A = (6,02252 \pm 0,00009) \cdot 10^{23} \text{ molecole/mol}$$

Pertanto, se N è il numero di molecole presenti in una certa massa di sostanza, il numero di moli n è

$$n = \frac{N}{N_A},$$

oppure, tenuto conto della (8.4),

$$n = \frac{m_A N}{M} = \frac{m}{M},$$

dove m è la massa della sostanza.

L'equazione di stato del gas ideale si può dunque scrivere:

$$pV = nRT = \frac{N}{N_A}RT = Nk_B T,$$

dove $k_B = R/N_A$ è la costante di Boltzmann. Il valore della costante di Boltzmann è

$$k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}.$$

Dalle considerazioni precedenti si deduce la legge di Avogadro:

Uguali volumi di gas nelle stesse condizioni di pressione e temperatura contengono lo stesso numero di molecole.

Perciò una mole di gas in condizioni normali,

$$p_0 = 1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}, \quad T_0 = 273,15 \text{ K},$$

occupa il volume:

$$V_0 = 22,4144 \text{ litri} = 22,4144 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3.$$

Dall'equazione (8.1) si deduce inoltre che, essendo p_0 , T_0 grandezze intensive, il rapporto $p_0 V_0 / T_0$ dipende dal numero di moli. Ponendo V_0 uguale al volume molare in condizioni normali, è possibile ricavare la costante R .

ESEMPIO

In figura 9 sono mostrate un insieme di trasformazioni reversibili di un gas ideale nel diagramma v - p , di cui AC è una isoterma a temperatura T , AB e DC sono isobare, AD e BC isocore. Sull'asse delle ascisse sono riportati i volumi per kilomole che, per non generare confusione, indichiamo con v . Assegnati: $v_A = 2,5 \text{ m}^3/\text{kmole}$, $p_A = 8 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $p_C = 4 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, determinare: le temperature T_A , T_B e T_D , il volume molare v_C , il volume reale V_A e la massa del gas, supponendo che sia costituito da $n = 4 \text{ kmol}$ di idrogeno. Rappresentare le trasformazioni nei diagrammi T - p e v - T .

Dall'equazione di stato del gas ideale si ha:

$$T_A = T_C = \frac{p_A v_A}{R} = 240,6 \text{ K},$$

$$p_A v_A = p_C v_C$$

$$T_B = \frac{p_B v_B}{R} = 481,3 \text{ K}$$

$$T_D = \frac{p_D v_D}{R} = 120,3 \text{ K}$$

$$v_C = v_B = \frac{p_A v_A}{p_C} = 5 \frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}$$

$$V_A = n v_A = 10 \text{ m}^3$$

$$m = n M_{H_2} = 8 \text{ kg}$$

dove M_{H_2} è il peso molecolare dell'idrogeno. Le trasformazioni nei diagrammi $T-p$ e $V-T$ sono rappresentate nelle figure 10 e 11.

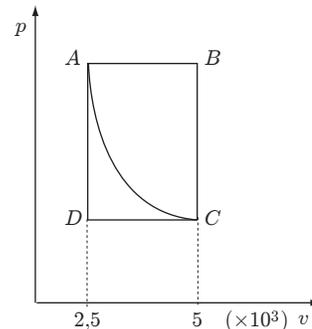


Fig. 9

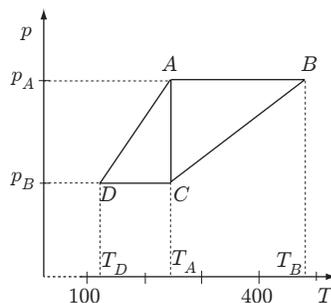


Fig.10

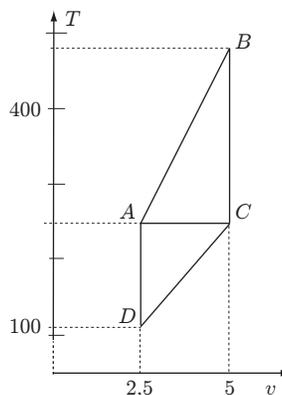


Fig.11

9. Misura della temperatura assoluta

Si è stabilito che i termometri in cui vengono usate sostanze con diverse proprietà termometriche, in genere, presentano valori delle scale non coincidenti, pur essendo stati tarati con gli stessi punti fissi. La scala così ottenuta è la scala empirica. Per molte sostanze le differenze tra una scala e l'altra non sono notevoli, però è chiaro che sorge la necessità di misurare la temperatura con un termometro che dia indicazioni indipendenti dalla sostanza termometrica. Tale termometro in pratica non esiste, tuttavia nel paragrafo 7 si è mostrato che la pressione del gas ideale, a volume costante, dipende linearmente dalla temperatura assoluta, equazione (7.4). Dunque se il gas si trova a temperature lontane dal suo punto di condensazione e a pressioni piuttosto modeste, al limite tendenti a zero, il suo comportamento è praticamente quello del gas ideale.

Fino al 1954 per stabilire una scala di temperature, sono stati usati due punti fissi: quelli relativi alle transizioni di fase dell'acqua che abbiamo menzionato prima. In seguito si è scelto un solo punto fisso: il punto triplo dell'acqua in cui si realizza la coesistenza delle fasi solida, liquida e vapore; questo punto, in cui la pressione di vapore è di 4,57 mm di Hg, per convenzione internazionale, è stato fissato alla temperatura di $0,01^\circ\text{C}$, ossia alla temperatura assoluta $T_{tr} = 273,16 \text{ K}$. In figura 12 è mostrato il dispositivo che realizza il punto triplo dell'acqua, usato per la taratura del termometro a gas. Esso è costituito da una ampolla di vetro ermeticamente chiusa, dalla quale è stata estratta l'aria, contenente acqua purissima in presenza del suo vapore. Inizialmente nella cavità A dell'ampolla viene posta una miscela frigorifera, costituita da ghiaccio

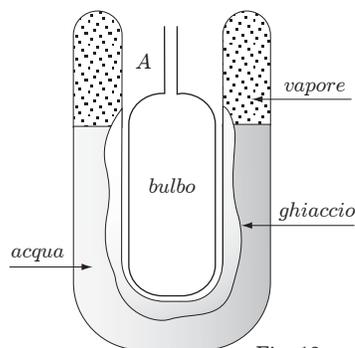


Fig. 12

e sale. Una volta che si è formato un sufficiente strato di ghiaccio sulla parete interna dell'ampolla, la miscela frigorifera viene rimossa e si pone il bulbo del termometro, provocando la fusione di un sottile strato di ghiaccio. In queste condizioni e finché le fasi solida, liquida e gassosa coesistono in equilibrio, il dispositivo si trova al punto triplo.

Definiamo temperatura assoluta T , la temperatura misurata con un termometro a gas secondo la relazione:

$$T = T_{tr} \lim_{p_i \rightarrow 0} \frac{p}{p_i}, \quad (9.1)$$

in cui T_{tr} è la temperatura del punto triplo dell'acqua fissato a $273,16 K$, p_i la pressione del gas termometrico a questa temperatura. Come s'è detto, l'intervallo unitario di questa scala è uguale a quello della scala Celsius, l'unità è il grado Kelvin. Un termometro a gas a volume costante è schematizzato in figura 13.

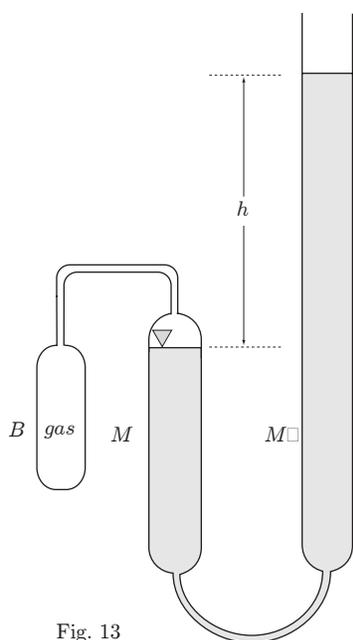


Fig. 13

Il gas termometrico è contenuto nel bulbo B , costituito generalmente di platino, e per mezzo di un capillare, è posto in comunicazione con un tubo M contenente mercurio, collegato a M' mediante un condotto flessibile. Il volume del gas è mantenuto costante facendo variare l'altezza di M' fino a che la superficie del mercurio non tocchi la punta di un indice di riferimento posto in corrispondenza dell'innesto con il capillare. La pressione del gas è misurata dall'altezza h della colonna di mercurio. I valori della pressione vanno corretti per una serie di errori sistematici di cui i principali sono: la diversa temperatura del gas nel bulbo e nello spazio vicino al mercurio, il gradiente di temperatura esistente lungo il capillare e la dilatazione termica del bulbo. Omettiamo di discutere in dettaglio tali correzioni. In figura 14 sono mostrate una serie di misure del punto di ebollizione dell'acqua, $T = 373,16 K$, alla pressione di una atmosfera, effettuate con gas diversi. Si osserva che nonostante le misure dipendano dal tipo di gas impiegato, tutte danno indicazioni convergenti verso la stessa temperatura quando p_i tende a zero; si noti, ad esempio, che per p_i uguale a circa 20 cm di Hg lo scarto massimo delle misure con i vari gas è di qualche parte su diecimila. È

da notare il comportamento quasi ideale dell'elio e dell'idrogeno. La scala delle ordinate, per comodità di lettura, è stata molto espansa.

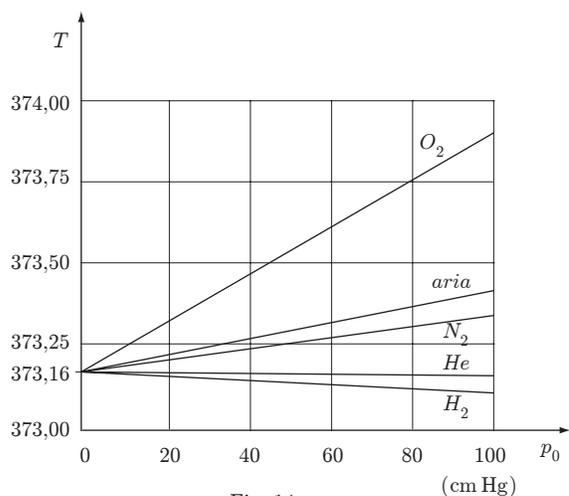


Fig. 14

Moltiplicando e dividendo la (9.1) per il volume molare V/n , si ha

$$T = T_{tr} \lim_{p_i \rightarrow 0} \frac{pV/n}{p_i V/n},$$

da cui:

$$\frac{\lim_{p_i \rightarrow 0} pV/n}{T} = \frac{\lim_{p_i \rightarrow 0} p_i V/n}{T_{tr}} = cost = R,$$

ossia il rapporto indicato in questa relazione è indipendente dalla temperatura ed uguale alla costante R del gas ideale. Le esperienze, condotte con vari gas, figura 15, mostrano che per $p_i \rightarrow 0$ la quantità pV/n tende al valore 22,4144 litri - atm/mol; quindi dividendo per T_{tr} , si ottiene $R = 0,0820$ litri - atm/(mol · K).

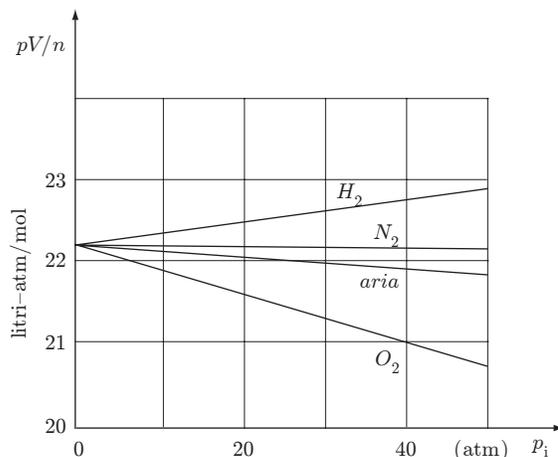


Fig. 15

10. Equazione di stato dei gas reali

Nell'introdurre la temperatura assoluta si è visto che tutti i gas, nel limite in cui la pressione iniziale p_i tende a zero, danno per la temperatura la stessa indicazione, cioè si comportano come il gas ideale. Viceversa, quando la pressione è sufficientemente elevata e/o la temperatura si avvicina alla temperatura di condensazione, i gas reali presentano caratteristiche diverse. Per studiare il loro comportamento ci si rivolge all'esperienza e si osserva, di solito, la dipendenza, a temperatura costante, del prodotto pV dalla densità molare n/V , dove n è il numero di moli del gas. L'equazione di stato del gas si può quindi esprimere per mezzo di una serie di potenze del tipo

$$pV = A \left(1 + \frac{nB}{V} + \frac{n^2C}{V^2} + \frac{n^3D}{V^3} + \dots \right)$$

in cui A, B, C, \dots sono i cosiddetti *coefficienti del viriale*. Se si considera una mole, l'equazione di stato diventa:

$$pV = A \left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots \right) \quad (10.1)$$

dove V ora denota il volume molare, volume che per semplicità indichiamo con lo stesso simbolo.

Esperimenti di questo tipo furono eseguiti per la prima volta intorno al 1870 da Kamerlingh-Onnes e collaboratori. L'esperienza mostra che i coefficienti del viriale dipendono dalla sola temperatura e sono caratteristici di ciascun gas; essi infatti sono correlati alle interazioni intermolecolari. In genere, a temperature non troppo basse i coefficienti del viriale sono piuttosto piccoli e la relazione tra il prodotto pV e $1/V$, per pressioni fino a 40 atmosfere, è circa lineare, dunque i termini significativi dello sviluppo sono i primi due.

Nella tabella sono riportati i valori dei coefficienti B e C per l'azoto per alcune temperature comprese tra 80 K e 273 K .

Coefficienti del viriale B e C dell'azoto						
$T(K)$	80	100	120	150	200	273
$B(\text{cm}^3/\text{mole})$	-250,8	-162,1	-114,6	-71,16	-34,3	-9,5
$C \cdot 10^4(\text{cm}^6/\text{mole}^2)$	210	85	48	22	12	8,2

La (10.1) comprende il caso del gas ideale; infatti quando la pressione tende a zero la densità molare tende a zero ($n/V \rightarrow 0$), quindi il prodotto pV tende al primo coefficiente del viriale, cioè

$$\lim_{p \rightarrow 0} (pV) = A.$$

In figura 16 è riportato l'andamento di B in funzione della temperatura per alcuni gas.

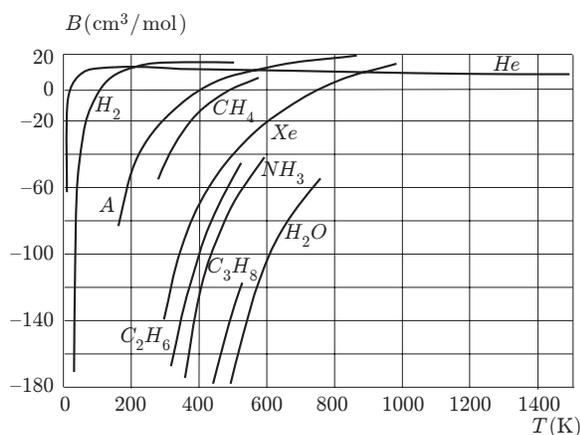


Fig. 16

Tenendo presente l'equazione di stato del gas ideale, possiamo porre $A = RT$; allora la (10.1) si riscrive nella forma

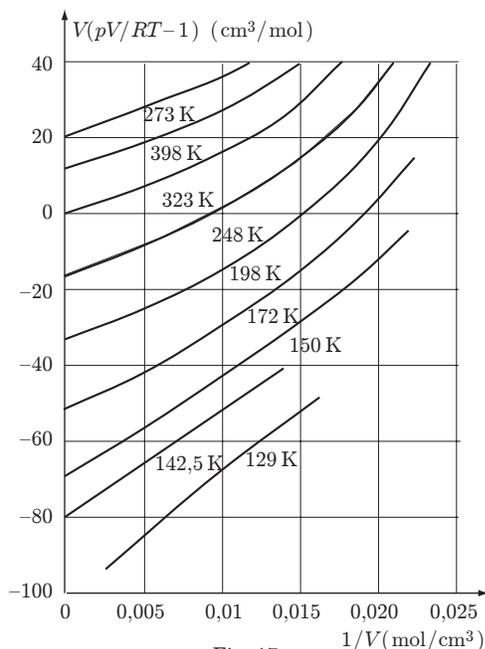


Fig. 17

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots,$$

oppure

$$V \left(\frac{pV}{RT} - 1 \right) = B + \frac{C}{V} + \dots \quad (10.2)$$

Si osservi che la funzione definita dalla (10.2), limitandosi ai primi due termini del secondo membro, dipende linearmente da $1/V$, per cui è possibile ricavare i primi due coefficienti del viriale: B è dato dall'intersezione della curva con l'asse delle ordinate, C dalla pendenza della retta. In figura 17 sono riportate un insieme di isoterme sperimentali per l'azoto ed esprimibili mediante l'equazione (10.2). Si osservi l'andamento lineare nella zona di basse densità. Poiché in pratica le misure vanno effettuate facendo variare la pressione, in alternativa alla (10.1), il prodotto pV può essere espresso per mezzo di una serie di potenze di p ,

$$pV = A'(1 + B'p + C'p^2 + \dots). \quad (10.3)$$

I coefficienti A', B', C', \dots hanno le stesse caratteristiche dei coefficienti A, B, C, \dots e vengono chiamati ancora, in assenza di altra nomenclatura, coefficienti del viriale. In particolare $A' = RT$, gli altri sono funzioni della sola temperatura e dipendono dal tipo di gas. In figura 18 sono mostrate un insieme di isoterme sperimentali relative all'azoto ed esprimibili mediante la (10.3). Si osserva che, per temperature e pressioni sufficientemente basse, tutte le curve hanno pendenza negativa che, all'aumentare della pressione, raggiunge il valore zero e poi diventa positiva. Si vede subito che per $p = 0$, la pendenza $(\partial(pV)/\partial p)_{p=0} = A'B'$, fornisce il secondo coefficiente del viriale; il punto in cui la pendenza è nulla si chiama punto di Boyle; il gas, nell'intorno di questo punto, si comporta come il gas ideale.

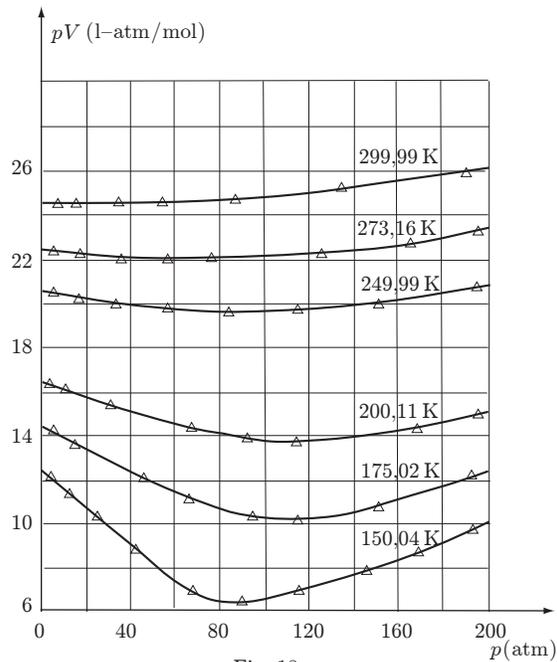


Fig. 18

Si noti inoltre che, per pressioni sufficientemente basse, l'andamento delle isoterme è all'incirca rettilineo; nella (10.3) basta considerare soltanto il termine lineare. All'aumentare della pressione, per avere una descrizione più precisa, occorre prendere in considerazione i termini successivi.

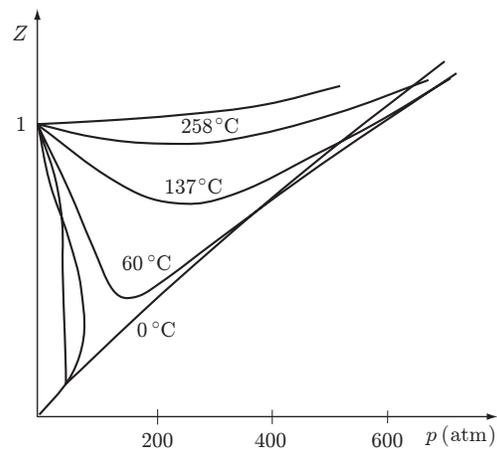


Fig. 19

La grandezza che esprime chiaramente il comportamento di un gas reale è il *fattore di compressibilità* Z che si ricava dalle (10.1) e (10.3), ossia:

$$Z = \frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots$$

$$Z = \frac{pV}{RT} = 1 + B'p + C'p^2 + \dots$$
(10.4)

Per il gas ideale esso assume il valore uno. In figura 19 è riportato l'andamento di Z dell'anidride carbonica, in conformità con la seconda delle (10.4).

OSSERVAZIONE

Le equazioni (10.1) e (10.3) sono equivalenti; tuttavia, sebbene la seconda sia più pratica perché la misura della pressione è molto più agevole, viene preferita la prima poiché si trova che la serie converge più rapidamente. In ogni caso è possibile esprimere la (10.3) per mezzo dello sviluppo di $1/V$; illustriamo il procedimento limitandoci ai coefficienti A , B e C .

Tralasciando, nelle (10.1) e (10.3), tutti i termini successivi al primo, si ha

$$pV = A, \quad pV = A'; \quad \Rightarrow \quad A = A'.$$

Consideriamo ora i primi due termini della (10.3),

$$\frac{pV}{A} = 1 + B'p, \quad \Rightarrow \quad p = \frac{1}{V/A - B'}.$$

Sostituendo nella (10.3) e trascurando i termini di ordine superiore al secondo, si ottiene

$$\begin{aligned} \frac{pV}{A} &= 1 + \frac{B'}{V/A - B'} + \frac{C'}{(V/A - B')^2} \\ &= 1 + \frac{AB'}{V} \left(1 - \frac{AB'}{V}\right)^{-1} + \frac{A^2C'}{V^2} \left(1 - \frac{AB'}{V}\right)^{-2}. \end{aligned}$$

Poiché il termine AB'/V , come si può verificare, ad esempio, con i valori riportati in tabella per l'azoto, è in genere molto minore di uno, possiamo scrivere:

$$\begin{aligned} \frac{pV}{A} &= 1 + \frac{AB'}{V} \left(1 + \frac{AB'}{V}\right) + \frac{A^2C'}{V^2} \left(1 + \frac{2AB'}{V}\right) \\ &\approx 1 + \frac{AB'}{V} + \frac{A^2(B'^2 + C')}{V^2}, \end{aligned}$$

dove si è tralasciato il termine che contiene $1/V^3$. Si ha dunque

$$A = A', \quad B = AB', \quad C = A^2(B'^2 + C').$$

11. Equazione di stato di Van der Waals

Non è possibile descrivere il comportamento di una sostanza con una sola equazione di stato esatta, cioè che non sia del tipo (10.1) o (10.3), in tutto l'intervallo di valori misurabili di p , V , e T . Sono state proposte numerose equazioni di stato; molte sono originate dall'equazione di stato del gas ideale e sono applicabili solo se il sistema si trova in una particolare fase. Alcune sono completamente empiriche e descrivono al meglio i valori delle variabili di stato, misurati in certi intervalli; altre hanno un fondamento teorico nella teoria cinetica dei gas.

Una equazione semiempirica famosa è quella di Van der Waals, che descrive in modo soddisfacente lo stato di una sostanza pura nella fase di vapore ed in prossimità del punto critico. L'equazione per una mole è la seguente

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT,$$

oppure

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}, \quad (11.1)$$

con a e b costanti caratteristiche del gas. Per n moli:

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT. \quad (11.2)$$

Come si può osservare dalla sua struttura, essa deriva dall'equazione del gas ideale apportando in questa opportune modifiche che si possono giustificare con le seguenti considerazioni. Le molecole di un gas reale, contrariamente a quelle del gas ideale, hanno dimensioni finite per cui il volume disponibile a ciascuna di esse è minore del volume totale; quindi al volume si deve sottrarre una quantità b che chiamiamo *covolume*. Inoltre non è possibile trascurare le interazioni intermolecolari che non siano prodotte da urti perfettamente elastici, come nel caso del gas ideale.

Come si è visto in Meccanica, le interazioni intermolecolari fra coppie di molecole sono descritte abbastanza bene, mediante l'energia potenziale di Lennard-Jones che, ricordiamo, è data dall'equazione:

$$U(r) = U_0 \left[\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - 2\left(\frac{r_0}{r}\right)^6 \right],$$

in cui r_0 è la distanza di equilibrio. Successivamente, con la maggiore raffinatezza raggiunta dalle esperienze e lo sviluppo della teoria del potenziale intermolecolare, sono state introdotte espressioni analitiche più complesse e sempre più aderenti ai risultati sperimentali.

In figura 20, per esempio, è mostrata l'energia potenziale intermolecolare U/U_0 dell'Argon, in funzione della distanza ridotta r/r_0 .

Questa curva, di cui non riportiamo la complessa espressione analitica, descrive i risultati sperimentali con una precisione di una parte su mille; tuttavia se viene confrontata con quella che mostra l'andamento dell'energia potenziale di Lennard-Jones in meccanica, si osserva una sostanziale concordanza, anche se in quest'ultima vengono introdotti soltanto due parametri caratteristici; ossia U_0 e r_0 . A destra del punto di equilibrio, l'energia potenziale corrisponde ad una forza attrattiva tra le molecole; questa forza, che decresce rapidamente dopo circa due volte la distanza di equilibrio, è responsabile di un termine che possiamo indicare genericamente come pressione interna, da sommare alla pressione esterna misurabile con un manometro. A sinistra del punto d'equilibrio la forza diventa fortemente repulsiva. Va ancora osservato che l'energia potenziale di Lennard-Jones è stata proposta negli anni trenta ed ha avuto molto successo perché applicabile in svariati casi; l'equazione di Van der Waals fu formulata nel 1873 e il tipo di energia potenziale ipotizzata è diversa, figura 21.

Essa, in funzione della distanza r , è descritta da una legge del tipo

$$U(r) = -U_0 \left(\frac{d}{r}\right)^m,$$

dove m è un numero positivo maggiore di 3 e d il diametro delle molecole. Queste sono immaginate come sfere rigide che non si possono avvicinare al di sotto della distanza d , in corrispondenza alla quale le superfici delle sfere sono tangenti una all'altra; per $r > d$ l'energia potenziale corrisponde ad una forza attrattiva che tende a zero quando r è alcune volte d . Lo spazio entro cui agisce la forza attrattiva si può schematizzare mediante una certa sfera d'azione, caratteristica del tipo di molecola, centrata nella molecola stessa. Di conseguenza una molecola all'interno del gas è in equilibrio

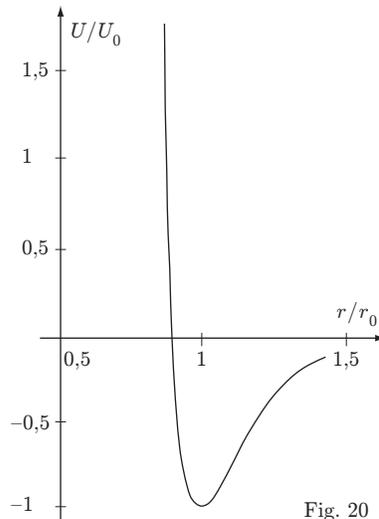


Fig. 20

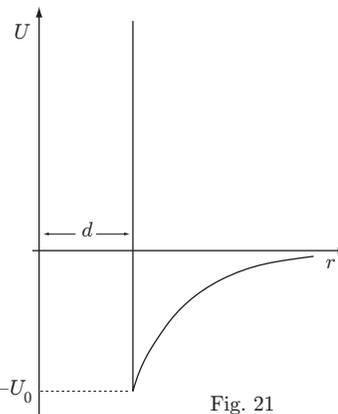


Fig. 21

con tutte le altre che la circondano, perché le forze attrattive si compensano a vicenda. Viceversa, le molecole che si trovano in corrispondenza alle pareti del recipiente in cui sono contenute, sono soggette ad una forza risultante diretta verso l'interno che è responsabile della pressione interna. Questo comportamento, peraltro, è comune nella materia che tende generalmente ad "impacchettarsi" in modo da essere contenuta entro superfici di minimo volume; si ricordino, per esempio, i fenomeni di tensione superficiale a causa dei quali i liquidi, in piccole quantità, tendono ad assumere la forma di goccia sferica. La pressione interna può essere valutata qualitativamente nel modo seguente.

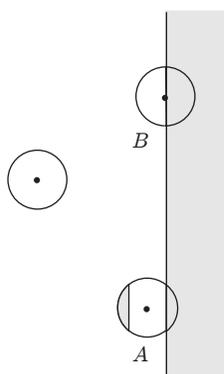


Fig. 22

Una molecola come *A*, figura 22, che si trovi nelle vicinanze della parete, ad una distanza inferiore al raggio della sfera d'azione, è sottoposta ad una forza verso l'interno causata dalle molecole che si trovano nella regione ombreggiata della sfera d'azione; infatti nella regione simmetrica non ci sono molecole a causa della parete. Così accade per una molecola come *B* che si trova esattamente sulla parete del recipiente; essa sarà soggetta ad una forza dovuta alle molecole che si trovano nella mezza sfera d'azione all'interno della parete. Poiché l'intensità della forza è proporzionale al numero di molecole che si trovano in queste zone di asimmetria, essa sarà proporzionale a n/V . D'altra parte il numero di molecole che è sottoposto a tale forza è anch'esso proporzionale a n/V , pertanto la pressione interna si può descrivere con un termine del tipo $a(n/V)^2$.

Altre equazioni di stato che possiamo menzionare sono:

a) Equazione di stato di Clausius

$$p(V - b) = RT.$$

b) Equazione di stato di Dieterici

$$p(V - b)e^{a/VRT} = RT,$$

con a e b costanti caratteristiche.

Entrambe le equazioni sono originate dall'equazione di stato del gas ideale apportandovi correzioni che sono facilmente giustificabili; nella prima non si tiene conto dell'interazione intermolecolare mentre è presente il termine relativo al covolume, nella seconda è presente anche il termine di interazione, rappresentato dall'esponenziale; quest'ultimo diventa trascurabile quando volume e temperatura sono elevati.

ESEMPI

Le equazioni di stato citate possono essere espresse secondo lo sviluppo (10.1), in termini di coefficienti del viriale.

1) Equazione di stato di Van der Waals.

Scriviamo l'equazione come segue:

$$pV = RT \left[\left(1 - \frac{b}{V}\right)^{-1} - \frac{a}{RTV} \right].$$

poiché

$$\left(1 - \frac{b}{V}\right)^{-1} = 1 + \frac{b}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \dots,$$

si ha

$$pV = RT \left[1 + \frac{b - a/RT}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \dots \right].$$

I coefficienti del viriale sono:

$$A = RT, \quad B = b - \frac{a}{RT}, \quad C = b^2.$$

2) Equazione di stato di Clausius.

Possiamo scrivere:

$$pV = \frac{RT}{1 - b/V};$$

come per l'equazione di Van der Waals si ottiene

$$pV = RT \left(1 + \frac{b}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \dots \right).$$

3) Equazione di Dieterici.

Si ha:

$$pV = \frac{RT}{1 - b/V} e^{-a/(RTV)}.$$

Esprimiamo il denominatore come prima e l'esponenziale mediante lo sviluppo

$$e^{-a/(RTV)} = 1 - \frac{a}{RTV} + \frac{a^2}{(RTV)^2} + \dots$$

Limitandosi, per semplicità, a considerare i primi due termini si ottiene

$$pV = RT \left(1 + \frac{b}{V} \right) \left(1 - \frac{a}{RTV} \right) = RT \left(1 + \frac{b - a/RT}{V} - \frac{ab/RT}{V^2} \right).$$

2

Lavoro termodinamico

1. Lavoro di un sistema idrostatico

Un sistema termodinamico compie lavoro esterno quando, esercitando forze sull'ambiente col quale scambia energia, determina variazioni della configurazione e dello stato dell'ambiente stesso. Analoghe variazioni possono verificarsi nel sistema quando, viceversa, lavoro viene fatto dall'esterno. Per convenzione, il primo si considera positivo, il secondo negativo; pertanto, detto \mathcal{L} il lavoro del sistema ed \mathcal{L}_e il lavoro fatto da forze esterne, si ha $\mathcal{L} = -\mathcal{L}_e$. Il lavoro in genere è espresso dal prodotto di due variabili termodinamiche, una intensiva e l'altra estensiva. In termodinamica classica non viene preso in considerazione il lavoro interno, cioè quello riguardante l'interazione tra parti del sistema; per esempio, tra le particelle o le molecole che lo costituiscono; perciò parleremo semplicemente di lavoro, omettendo l'attributo esterno. Se il lavoro è compiuto da forze di pressione, puramente meccaniche, ossia riguarda un sistema idrostatico, la variabile intensiva è la pressione e la variabile estensiva il volume.

Consideriamo un sistema limitato da una superficie S qualsiasi, figura 1, che si espande o si contrae per effetto di una forza di pressione che agisce dall'interno o dall'esterno; il lavoro elementare viene definito, come è noto, dal prodotto scalare della forza per lo spostamento elementare. Detta $F_n = pdS$ la componente normale della forza che agisce sull'elemento di superficie dS e ds lo spostamento in direzione normale all'elemento, il lavoro infinitesimo corrispondente è $pdSds$; quello relativo allo spostamento ds di tutta la superficie è ovviamente $pSds$. Ne segue che il lavoro termodinamico elementare è, in valore assoluto:

$$\delta\mathcal{L} = pdV.$$

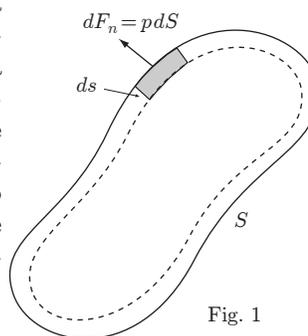


Fig. 1

Consideriamo ora un cilindro verticale contenente un gas, chiuso mediante un pistone a tenuta, scorrevole senza attrito, figura 2. Le pareti laterali del cilindro ed il pistone sono adiabatiche mentre la base, diatermica, è posta in contatto con una sorgente termica a temperatura T . Sul pistone, che supponiamo di massa trascurabile, è posto un peso F_A in modo da equilibrare la forza di pressione esercitata dal gas. Nello stato iniziale A , il gas è in equilibrio termodinamico e le variabili di stato assumono i valori p_A, V_A, T . In queste condizioni poniamo improvvisamente sul pistone un altro peso F_B ; il gas viene compresso ed il pistone, dopo un certo numero di oscillazioni, si stabilizzerà in una nuova posizione corrispondente allo stato finale B di equilibrio termodinamico, dove le variabili di stato hanno i valori p_B, V_B, T . Durante la fase transitoria il gas si riscalda per l'improvvisa compressione. Inoltre, il moto del pistone provoca moti collettivi del gas con dissipazione di energia, sotto forma di calore, a causa della viscosità. Con un termometro molto pronto e sensibile potremmo constatare che le oscillazioni del pistone sono accompagnate da oscillazioni della temperatura, maggiori della temperatura della sorgente; tali oscillazioni diventano sempre più piccole perché il gas cede una certa quantità di calore Q_1 alla sorgente ed infine si porrà in equilibrio termodinamico. Il lavoro fatto sul sistema è il lavoro della forza di gravità; indicando con Δx lo spostamento del pistone, con S la sua sezione e con $p_B = (F_A + F_B)/S$ la pressione agente sul gas, il lavoro fatto dall'esterno risulta

$$\mathcal{L} = -(F_A + F_B)\Delta x = -p_B S\Delta x = -p_B(V_B - V_A) = p_B(V_A - V_B).$$

Questo lavoro, nel diagramma $V-p$ è rappresentato dal valore numerico dell'area del rettangolo $ECBF$. Rimuovendo improvvisamente F_B , il gas si espande ed il pistone, dopo un certo numero di oscillazioni si ferma nella posizione iniziale. Infatti, essendo il gas in contatto con la sorgente termica, dopo un certo tempo, raggiunge l'equilibrio termodinamico. L'espansione improvvisa causa raffreddamento del gas anche se, come si è detto, i moti

collettivi del gas provocano una certa dissipazione di energia dovuta alla viscosità. Come prima, potremmo osservare che la temperatura oscilla in corrispondenza alle oscillazioni del pistone e che, una volta realizzato l'equilibrio, il gas ha assorbito dalla sorgente una certa quantità di calore $Q_2 < Q_1$.

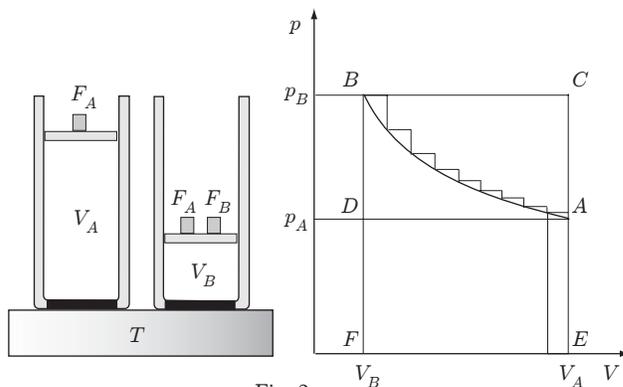


Fig. 2

Il lavoro fatto dal sistema sull'ambiente esterno,

$$F_A \Delta x = p_A S \Delta x = p_A (V_A - V_B),$$

dove $p_A = F_A/S$; tale lavoro è rappresentato dal valore numerico dell'area del rettangolo $EFDA$. Non è stato considerato il lavoro della forza dovuta alla pressione atmosferica perché nei processi di compressione e di espansione, si cancella. Come risultato dell'operazione complessiva si ha una perdita di lavoro:

$$\Delta \mathcal{L} = (p_B - p_A)(V_A - V_B),$$

rappresentata dal valore numerico dell'area $ADBC$. Lo stato iniziale del gas è stato ripristinato ma l'ambiente esterno non si trova più nel suo stato iniziale. Infatti la capacità di lavoro è diminuita di $\Delta \mathcal{L}$, il peso F_B è sceso di un'altezza Δx , gli scambi di calore con la sorgente non sono stati compensati; infatti questa ha ricevuto una quantità di calore $Q_1 - Q_2$. Queste considerazioni mostrano come va calcolato il lavoro nei processi irreversibili. Tuttavia va osservato che esso dipende solo dai valori che assumono le variabili termodinamiche negli stati iniziale e finale e che non può essere espresso come funzione delle variabili termodinamiche di stato; infatti, in queste condizioni, è impossibile esprimere p in funzione di quest'ultime.

Se però consideriamo trasformazioni reversibili, nel senso descritto nel capitolo precedente, l'espressione del lavoro risulta funzione delle variabili di stato che caratterizzano la trasformazione. Infatti, la compressione può essere effettuata ponendo, uno alla volta, un grandissimo numero di piccoli pesi sul pistone e attendendo ogni volta che il sistema raggiunga l'equilibrio con la sorgente termica. In questo modo, nella fase di compressione, viene realizzata la curva a gradini che va da A a B della figura 2, in cui l'area del piccolo rettangolo, avente come base l'ampiezza del gradino e come altezza la pressione corrispondente, rappresenta il lavoro fatto sul gas in quel particolare stato di equilibrio. Nello stesso modo si può procedere nella fase di espansione del gas. Il lavoro di compressione o di espansione, a parte il segno, è dato dal valore numerico dell'area sottesa dalla curva a gradini in corrispondenza alle ascisse V_A e V_B . Si capisce subito che quanto più piccoli e numerosi sono i pesi, tanto più ci si avvicina alle condizioni di reversibilità; allora gli spostamenti del pistone diventano infinitesimi, la curva diventa continua e, nel caso esaminato, risulta una isoterma reversibile. Le quantità di calore scambiate (cedute/assorbite) con la sorgente termica, durante i processi infinitesimi di compressione e di espansione, si compensano esattamente. Il lavoro reversibile è dunque dato dall'espressione:

$$\Delta \mathcal{L} = \int_A^B p dV. \quad (1.1)$$

Queste considerazioni mostrano che il lavoro fatto sul sistema lungo la trasformazione reversibile è esattamente uguale, in valore assoluto, al lavoro fatto dal sistema quando questo ritorna nelle condizioni iniziali.

Ciò costituisce una caratteristica fondamentale delle trasformazioni reversibili; in altri termini, in una trasformazione reversibile percorsa in senso inverso, non solo viene ripristinato lo stato iniziale del sistema ma anche quello dell'ambiente circostante. In generale, tenendo presente che la pressione è espressa dall'equazione di stato, $p = p(V, T)$, ogni curva che nel diagramma $V-p$ congiunge lo stato iniziale V_A, p_A con lo stato finale V_B, p_B (e viceversa), è una possibile trasformazione reversibile dipendente dall'equazione di stato. Si deduce che il lavoro dipende dalla trasformazione che si considera; ciò appare chiaro dalla figura 3, dove il lavoro definito dalla (1.1), come si è detto, è pari al valore numerico dell'area sottesa dalla trasformazione in corrispondenza alle ascisse V_A, V_B .

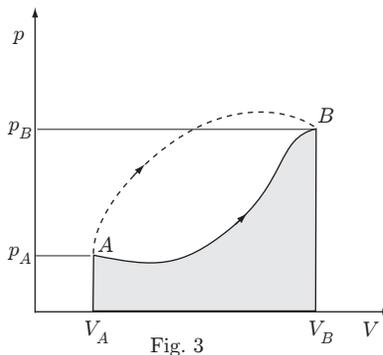


Fig. 3

È inoltre evidente che se consideriamo una trasformazione reversibile ciclica, mediante la quale dallo stato iniziale A viene raggiunto lo stato finale B , lungo la trasformazione reversibile (a), e quindi si ritorna nello stato iniziale lungo la trasformazione reversibile (b), figura 4, il lavoro eseguito dal sistema è pari al valore numerico dell'area racchiusa tra le due trasformazioni; esso, per convenzione, è positivo se il ciclo è percorso in senso orario, negativo se percorso al contrario; pertanto si ha

$$\mathcal{L} = \oint pdV. \quad (1.2)$$

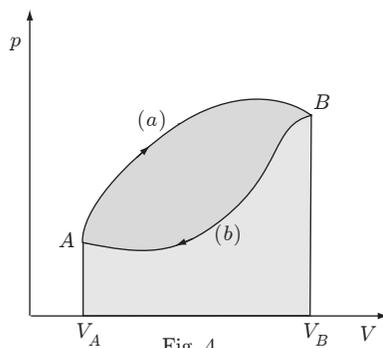


Fig. 4

ESEMPI

1) Lavoro lungo una isoterma reversibile del gas ideale.

$$\mathcal{L} = \int_{V_A}^{V_B} pdV;$$

tenendo presente l'equazione di stato

$$pV = nRT$$

e ricavando p , si ottiene

$$\mathcal{L} = \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT}{V} = nRT \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_B}{V_A}.$$

Poiché la temperatura è costante, $p_A V_A = p_B V_B$, risulta anche

$$\mathcal{L} = nRT \ln \frac{p_A}{p_B}.$$

2) Lavoro lungo una isoterma reversibile di una mole di gas di Van der Waals:

$$\begin{aligned} \mathcal{L} &= \int_A^B pdV = \int_{V_A}^{V_B} \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) dV \\ &= RT \ln \frac{V_B - b}{V_A - b} + a \left(\frac{1}{V_B} - \frac{1}{V_A} \right). \end{aligned}$$

3) In una trasformazione a pressione costante il lavoro è semplicemente:

$$\mathcal{L} = \int_{V_A}^{V_B} p dV = p \int_{V_A}^{V_B} dV = p(V_B - V_A).$$

2. Coefficiente di espansione

Si definisce coefficiente di espansione medio a pressione costante, nell'intervallo di temperature $\Delta T = T_2 - T_1$, la grandezza

$$\bar{\beta} = \frac{V_2 - V_1}{V_1(T_2 - T_1)}.$$

Tale coefficiente rappresenta la variazione relativa di volume per kelvin, nell'intervallo di temperature considerato e si misura in K^{-1} . Il coefficiente di espansione alla temperatura T si ottiene come valore limite per ΔT tendente a zero:

$$\beta = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}.$$

Poiché il volume dipende dalla pressione e dalla temperatura, a pressione costante si scrive:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (2.1)$$

Il coefficiente di espansione è funzione della pressione e della temperatura. In tabella sono riportati i valori di β , espressi in K^{-1} , di alcune sostanze a temperatura e pressione ambiente.

Valori di β (K^{-1}) di alcune sostanze			
Diamante	$0,035 \cdot 10^{-4}$	Acqua	$0,207 \cdot 10^{-3}$
Vetro	$0,25 \cdot 10^{-4}$	Alcool	$1,12 \cdot 10^{-3}$
Ferro	$0,35 \cdot 10^{-4}$	Benzolo	$1,24 \cdot 10^{-3}$
Ghiaccio	$1,125 \cdot 10^{-4}$	Mercurio	$0,182 \cdot 10^{-3}$

In figura 5 è mostrato l'andamento del coefficiente di espansione del rame in funzione della temperatura, alla pressione costante di una atmosfera.

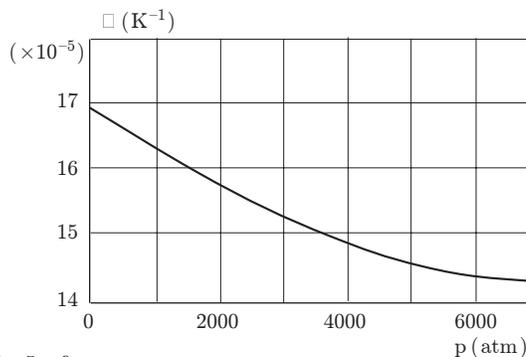
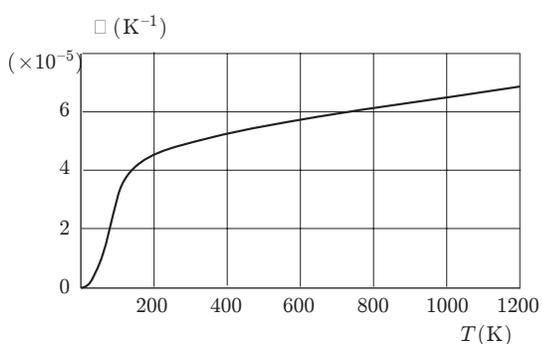


Fig. 5 e 6

Si noti che esso tende a zero al tendere a zero della temperatura assoluta; questo comportamento è tipico di tutte le sostanze e assume un significato importante nella formulazione della terza legge della termodinamica. La figura 6 mostra l'andamento del coefficiente di espansione β del mercurio in funzione della pressione, alla temperatura costante di $0^\circ C$. In figura 7 è riportato, perché molto interessante, il coefficiente di espansione dell'acqua in funzione della temperatura alla pressione di una atmosfera.

Si noti che esso è negativo a temperature molto basse e nell'intorno di $273K$. Si capisce perché, in quest'intorno, la densità dell'acqua aumenta ed è massima a $4^\circ C$. In figura 8 è mostrato l'andamento del volume specifico dell'acqua, che mostra un minimo proprio in corrispondenza del massimo della densità.

Introducendo la densità ρ , il coefficiente di espansione si può scrivere

$$\beta = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p, \quad (2.2)$$

perciò dalla misura della densità in funzione della temperatura, è possibile ricavare β . Molte volte la misura non è agevole; in tal caso è possibile risalire al coefficiente di espansione per mezzo dei coefficienti di espansione lineari.

Consideriamo un corpo di volume V e dimensioni lineari l_1, l_2, l_3 ; essendo $V = l_1 l_2 l_3$, si ha:

$$\begin{aligned} \frac{\partial V}{\partial T} &= l_2 l_3 \frac{\partial l_1}{\partial T} + l_1 l_3 \frac{\partial l_2}{\partial T} + l_1 l_2 \frac{\partial l_3}{\partial T}, \\ \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} &= \frac{1}{l_1} \frac{\partial l_1}{\partial T} + \frac{1}{l_2} \frac{\partial l_2}{\partial T} + \frac{1}{l_3} \frac{\partial l_3}{\partial T}. \end{aligned}$$

Indicando con $\alpha = (\partial l / \partial T) / l$ il coefficiente di espansione lineare, si ottiene

$$\beta = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3.$$

Il coefficiente di espansione β è somma dei coefficienti di espansione lineari; se il corpo è isotropo, risulta $\beta = 3\alpha$. Il coefficiente di espansione lineare ha importanza notevole quando una delle dimensioni del corpo prevale rispetto alle altre, come ad esempio nel caso di sbarre, travi, rotaie e simili. Indicando con $\bar{\alpha}$ il coefficiente di espansione lineare medio in un certo intervallo di temperature, possiamo scrivere

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{l_0} \frac{l - l_0}{T - T_0},$$

da cui si ottiene la nota legge di dilatazione lineare:

$$l = l_0 [1 + \bar{\alpha}(T - T_0)]. \quad (2.3)$$

Quando l'intervallo di temperatura è piccolo, si può ritenere che $\bar{\alpha}$ sia sensibilmente uguale al coefficiente di dilatazione lineare α alla temperatura T .

ESEMPI

3) Gas ideale

$$\beta = \frac{1}{V} \frac{R}{p} = \frac{1}{T}.$$

4) Gas che obbedisce all'equazione di stato di Clausius

$$p(V - b) = RT.$$

Si ha

$$V = \frac{RT}{p} + b, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p}.$$

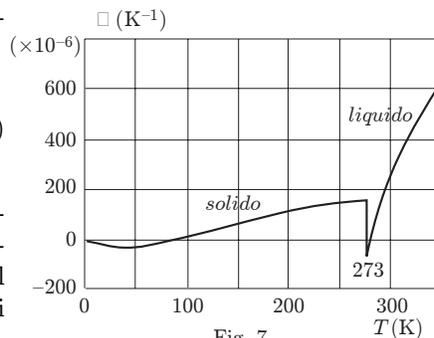


Fig. 7

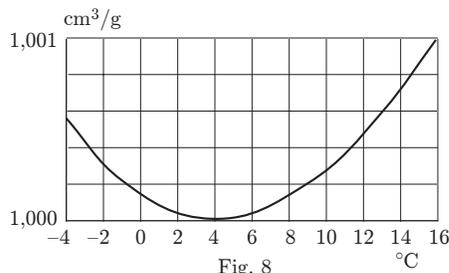


Fig. 8

Pertanto:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{RT + pb} = \frac{1}{T} \frac{1}{1 + pb/RT}.$$

Tenuto conto dell'equazione di stato e sostituendo RT con $p(V - b)$, si ottiene anche:

$$\beta = \frac{1}{T} \left(1 - \frac{b}{V} \right).$$

5) Gas di Van der Waals

In questo caso è difficile esplicitare V perché l'equazione di stato è di terzo grado in V . Tuttavia assumendo come variabili indipendenti V e T e differenziando l'equazione di stato $p(V, T)$, si ha

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT$$

ed essendo $dp = 0$, si trae

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T^{-1}.$$

Dall'equazione di Van der Waals si ricava

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V - b}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -\frac{RT}{(V - b)^2} + \frac{2a}{V^3},$$

ed il coefficiente di espansione a pressione costante risulta:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{RV^2(V - b)}{RTV^3 - 2a(V - b)^2}.$$

Si ottiene lo stesso risultato osservando che

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p^{-1},$$

e ricavando T dall'equazione di stato

$$T = \frac{1}{R} \left[p(V - b) + \frac{a(V - b)}{V^2} \right].$$

Si lascia la verifica al lettore.

6) Gas che obbedisce all'equazione di stato di Dieterici

$$p(V - b)e^{a/(VRT)} = RT.$$

Anche in questo caso è difficile esplicitare V , però scrivendo:

$$p = \frac{RT}{(V - b)} e^{-a/(VRT)},$$

analogamente al gas di Van der Waals, si ha

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T^{-1} = \frac{1}{VT} \frac{1 + a/(VRT)}{1/(V - b) - a/(V^2RT)}.$$

7) Equazione di stato del tipo

$$pV = RT(1 + B'p), \quad \Rightarrow \quad V = \frac{RT}{p}(1 + B'p),$$

dove B' è il coefficiente del viriale, funzione della sola temperatura. Si ha:

$$\beta = \frac{1}{V} \left[\frac{R}{p}(1 + B'p) + RT \frac{dB'}{dT} \right] = \frac{1}{T} + \frac{p}{1 + pB'} \frac{dB'}{dT}.$$

8) Equazione di stato del tipo

$$pV = RT \left(1 + \frac{B}{V} \right),$$

dove B è il coefficiente del viriale. Come prima, si ha

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T^{-1} \\ &= \frac{1}{V} \frac{1 + B/V + (dB/dT)T/V}{T/V + (2TB)/V^2} = \frac{1}{T} \frac{1 + B/V + (dB/dT)T/V}{1 + (2B)/V}. \end{aligned}$$

In genere, esprimendo l'equazione di stato per mezzo del fattore di compressibilità Z , definito dall'equazione (10.4) del capitolo 1, si ha

$$V = \frac{RT}{p} Z, \quad \Rightarrow \quad \beta = \frac{1}{T} + \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p.$$

Si noti che in questa relazione compaiono le derivate rispetto alla temperatura dei coefficienti del viriale.

3. Coefficiente di compressibilità isoterma

Si definisce coefficiente di compressibilità isoterma medio la grandezza:

$$\bar{\kappa}_T = -\frac{V_2 - V_1}{V_1(p_2 - p_1)},$$

il segno negativo indica che, in genere, ad un aumento di pressione corrisponde una diminuzione di volume.

Come per il coefficiente di espansione, il coefficiente di compressibilità isoterma alla pressione p è definito da

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad (3.1)$$

che nel SI è misurato in Pa^{-1} . Il suo inverso

$$K_T = \frac{1}{\kappa_T} = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$$

si chiama modulo di compressibilità isoterma. In tabella sono riportati i valori del coefficiente di compressibilità isoterma, espressi in atm^{-1} , di alcune sostanze, alla temperatura ambiente e in un dato intervallo di pressioni Δp .

Valori di κ_T (atm^{-1}) di alcune sostanze		
	Δp (atm)	κ_T
Acqua	1 ÷ 25	$48 \cdot 10^{-6}$
Alcool	150 ÷ 400	$81 \cdot 10^{-6}$
Mercurio	1 ÷ 50	$3,7 \cdot 10^{-6}$
NaCl	1 ÷ 2	$4,36 \cdot 10^{-6}$

Come β , il coefficiente di compressibilità isoterma è funzione della pressione e della temperatura. In figura 9 è mostrato l'andamento del coefficiente di compressibilità isoterma del rame in funzione della temperatura, alla pressione di una atmosfera. La figura 10 mostra l'andamento di κ_T relativo al mercurio in funzione della pressione, alla temperatura costante di 0°C . Si definisce coefficiente di compressibilità adiabatica la grandezza:

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S, \quad (3.2)$$

in cui l'indice S indica che la compressione avviene ad entropia, grandezza che definiremo in seguito, costante. Questo coefficiente è molto importante nelle compressioni che avvengono senza scambi di calore, come si è visto nelle onde elastiche di compressione. Il suo inverso $K_S = 1/\kappa_S$ è chiamato modulo di compressibilità adiabatica.

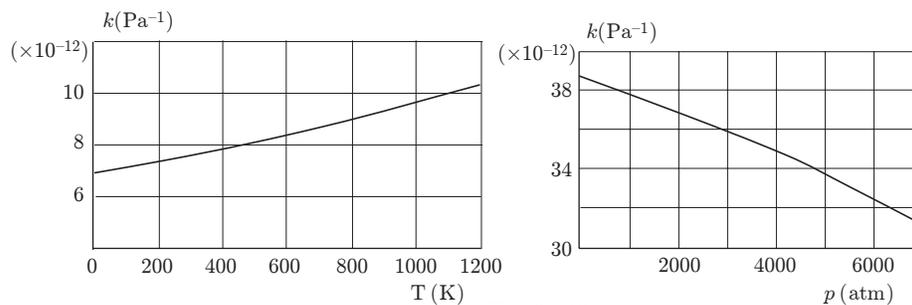


Fig. 9 e 10

ESEMPI

9) Gas ideale

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(-\frac{RT}{p^2} \right) = \frac{1}{p}.$$

Pertanto dalla (3.1) si ha

$$\frac{1}{p} = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dp}, \quad \Rightarrow \quad \frac{dp}{p} = -\frac{dV}{V}$$

che integrata fornisce

$$\ln p = -\ln V + \ln C, \quad \Rightarrow \quad \ln pV = \ln C.$$

Dunque:

$$pV = C$$

che rappresenta la legge di Boyle.

10) Gas che obbedisce all'equazione di Clausius

$$p(V - b) = RT;$$

si ottiene facilmente:

$$\kappa_T = \frac{1}{p} \frac{1}{1 + bp/RT},$$

oppure, usando l'equazione di stato:

$$\kappa_T = \frac{1}{p} \left(1 - \frac{b}{V} \right).$$

11) Gas di Van der Waals

Come s'è visto prima, a proposito del coefficiente di espansione, c'è la difficoltà di esplicitare V dall'equazione di stato; tuttavia assumendo come variabili indipendenti V e p e differenziando l'equazione di stato $T(V, p)$, si ha

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV + \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp$$

ed essendo $dT = 0$, si ricava

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p^{-1}.$$

Differenziando inoltre le equazioni di stato $V(p, T)$ e $p(V, T)$, rispettivamente a volume ed a pressione costante, si ha:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^{-1}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^{-1}$$

In definitiva si ottiene

$$\kappa_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^{-1} = \beta \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^{-1};$$

approfittando di questa relazione, noto β , in generale è possibile determinare κ_T . Pertanto:

$$\kappa_T = \frac{V^2(V-b)^2}{RTV^3 - 2a(V-b)^2}.$$

Oppure si può usare la relazione:

$$\kappa_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T^{-1}.$$

12) Equazione di stato espressa per mezzo del fattore di compressibilità

Come per β , si verifica facilmente che

$$\kappa_T = \frac{1}{p} - \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_T.$$

In questa relazione intervengono i coefficienti del viriale.

4. Equazione di stato, lavoro in sistemi condensati

Nei paragrafi precedenti sono stati ricavati i coefficienti di espansione e di compressibilità isoterma presupponendo nota un'unica equazione di stato del sistema. Quando l'equazione di stato di una sostanza non può essere espressa in forma analitica semplice, oppure non è nota, la conoscenza di β e κ_T può dare utili informazioni sulla sua espressione.

Supponiamo che l'equazione di stato sia esprimibile nella forma $V = V(p, T)$ e consideriamo una trasformazione infinitesima, come tale reversibile, in cui si hanno variazioni infinitesime delle variabili di stato: dV , dp , dT . Tali variazioni sono da considerarsi dei differenziali legati tra loro dall'equazione di stato considerata; vale a dire:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp. \quad (4.1)$$

Le quantità $(\partial V/\partial T)_p$ e $(\partial V/\partial p)_T$, per le (2.1) e (3.1), sono correlate a β e κ_T dalle relazioni

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \beta V, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\kappa_T V. \quad (4.2)$$

Introducendo queste espressioni nella (4.1), si ha

$$dV = V(\beta dT - \kappa_T dp). \quad (4.3)$$

Poiché β e κ_T possono essere misurati sperimentalmente, almeno in certi intervalli di variazione delle variabili di stato, integrando la (4.3), è possibile ottenere informazioni sull'equazione di stato. Il lettore può verificare tale procedimento per il gas ideale.

Si deduce inoltre che il lavoro elementare può essere espresso dalla relazione:

$$d\mathcal{L} = p dV = pV(\beta dT - \kappa_T dp),$$

particolarmente utile se riferita a sistemi liquidi e solidi.

Un altro importante problema è quello di determinare la variazione di pressione in un solido o in un liquido che viene riscaldato a volume costante. Dalla (4.1) si ha

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T^{-1},$$

e tenendo conto delle (4.2):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{\beta V}{-\kappa_T V} = \frac{\beta}{\kappa_T}. \quad (4.4)$$

In generale, tenuto conto di quest'ultima e della seconda delle (4.2), la variazione infinitesima di pressione è data da

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV = \frac{\beta}{\kappa_T} dT - \frac{1}{\kappa_T V} dV.$$

ESEMPI

12) Lavoro nella compressione isoterma reversibile di un solido o di un liquido

$$\mathcal{L} = \int_A^B p dV$$

dove

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp.$$

Poiché $dT = 0$, dalla (4.3) si ha

$$dV = -\kappa_T V dp.$$

Supponendo che le variazioni di V siano trascurabili:

$$\mathcal{L} = - \int_{p_A}^{p_B} \kappa_T V p dp = -\frac{\kappa_T V}{2} (p_B^2 - p_A^2).$$

13) Lavoro nel riscaldamento reversibile di un solido o di un liquido da T_A a T_B , a pressione costante.

$$\mathcal{L} = \int_A^B p dV = p \int_A^B dV.$$

Ma:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT = \beta V dT.$$

Supponendo che le variazioni di volume e del coefficiente di espansione con la temperatura siano piccole, si ottiene

$$\mathcal{L} = p_A V \beta \int_{T_A}^{T_B} dT = p_A V \beta (T_B - T_A).$$

14) Lavoro nella compressione reversibile di un solido o di un liquido in cui la pressione varia secondo la legge $p = p_0 + aT$, con a costante, espressa in Pa/K .

$$\begin{aligned} \mathcal{L} &= \int_A^B p dV = \int_A^B p \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \right] \\ &= \int_A^B (p \beta V dT - p \kappa_T V dp). \end{aligned}$$

Supponendo che V non subisca variazioni apprezzabili e che β e κ_T siano circa costanti nell'intervallo considerato, si ha

$$\begin{aligned} \mathcal{L} &\approx \beta V \int_{T_A}^{T_B} (p_0 + aT) dT - \kappa_T V \int_{p_A}^{p_B} p dp \\ &= \beta V p_0 (T_B - T_A) + \frac{\beta V a}{2} (T_B^2 - T_A^2) - \frac{\kappa_T V}{2} (p_B^2 - p_A^2). \end{aligned}$$

Tale espressione, tenuto conto della legge con cui varia la pressione, si può scrivere:

$$\begin{aligned} \mathcal{L} &\approx \frac{1}{2} \beta V (T_B - T_A) [2p_0 + a(T_B + T_A)] - \frac{\kappa_T V}{2} (p_B^2 - p_A^2) \\ &= \beta V \frac{p_A + p_B}{2} (T_B - T_A) - \frac{\kappa_T V}{2} (p_B^2 - p_A^2). \end{aligned}$$

15) Se il rapporto espresso dalla (4.3), in prima approssimazione, si può ritenere costante e la variazione di volume trascurabile, la variazione di pressione nel riscaldamento di un solido è data da,

$$dp = \frac{\beta}{\kappa_T} dT \quad \Rightarrow \quad p_B - p_A = \frac{\beta}{\kappa_T} (T_B - T_A).$$

Per il mercurio tra $0^\circ C$ e $10^\circ C$ si può assumere $\beta = 181 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ e $\kappa_T = 3,87 \cdot 10^{-6} atm^{-1}$; pertanto:

$$\Delta p = \frac{\beta}{\kappa_T} \Delta T = 467,7 atm = 4,74 \cdot 10^7 Pa.$$

Per il rame, assumendo, tra $250 K$ e $300 K$, $\beta = 49 K^{-1}$ e $\kappa_T = 0,77 atm^{-1}$:

$$\Delta p = \frac{\beta}{\kappa_T} \Delta T = 3181 atm = 3,22 \cdot 10^8 Pa.$$

3

Prima legge della termodinamica

1. Introduzione

La prima legge della termodinamica o primo principio della termodinamica, come correntemente si usa dire, costituisce la legge di conservazione dell'energia per i sistemi termodinamici. Sappiamo dalla meccanica che le forze fondamentali della natura sono conservative; persino l'attrito e, in genere, i fenomeni dissipativi, che danno luogo a forze macroscopiche non conservative, se osservati a livello microscopico sono, in ultima analisi, il risultato di interazioni elettromagnetiche elementari. Lo stesso vale per le forze che si manifestano nelle interazioni atomiche e molecolari, che sono tutte di origine elettromagnetica. Per i sistemi termodinamici chiusi, costituiti da un insieme di particelle, atomi o molecole, dotate di energia cinetica e la cui interazione, a livello microscopico, è descritta da una opportuna forma di energia potenziale, vale dunque il principio di conservazione dell'energia. Pertanto la variazione di energia totale di sistemi siffatti, qualora interagiscano con l'esterno, è determinata da scambi di energia che avvengono attraverso i loro confini. Per confermare questa proposizione, ricordiamo che il teorema dell'energia cinetica per i sistemi di particelle, stabilisce che il lavoro delle forze esterne è uguale alla variazione dell'energia propria E_p del sistema, vale a dire:

$$\mathcal{L}^{(e)} = \Delta E_p,$$

con E_p somma dell'energia cinetica e dell'energia potenziale interna del sistema. Quando il sistema è isolato l'energia propria rimane costante e, indicando con A e B le configurazioni dinamiche iniziale e finale, si ha

$$E_p(A) = E_p(B).$$

Ricordiamo inoltre che l'energia potenziale interna è indipendente dal riferimento mentre l'energia cinetica, per il teorema di König, può essere espressa come somma dell'energia cinetica del centro di massa e dell'energia cinetica rispetto al riferimento solidale col centro di massa. Poiché nel nostro studio non interessa il moto del centro di massa, definiamo energia interna E_i del sistema, la somma dell'energia cinetica rispetto al centro di massa e dell'energia potenziale interna. Assumendo, secondo la convenzione adottata in termodinamica, positivo il lavoro del sistema verso l'esterno e negativo il lavoro effettuato dall'esterno sul sistema, si ha

$$-\mathcal{L}^{(e)} = \Delta E_i = E_i(B) - E_i(A).$$

La variazione di energia interna, come dell'energia propria, dipende solo dagli stati iniziale e finale e non dalla particolare evoluzione dinamica del sistema, né dal valore dell'energia assunto come riferimento che, in meccanica, può essere opportunamente fissato.

In termodinamica classica, in cui i sistemi sono costituiti da un numero enorme di particelle, il valore dell'energia di riferimento non è facilmente valutabile; tuttavia poiché, di solito, interessano solo le variazioni di energia, lo stato di riferimento non compare nei risultati finali. Quando il bilancio energetico, definito più sopra, non è rispettato, si deve concludere che nel sistema l'energia non è conservata oppure che oltre al lavoro meccanico, si deve prendere in considerazione lo scambio di altri tipi di energia.

2. Prima legge della termodinamica

Esemplificando, consideriamo un sistema costituito da una certa massa di acqua, in cui la pressione ed il volume rimangono sensibilmente costanti, che passa da uno stato iniziale A ad uno stato finale B in cui la temperatura sia maggiore rispetto a quella dello stato A ; l'unica variabile termodinamica che individua i due stati è quindi la temperatura. Si può pensare di far passare il sistema da A a B in due modi diversi.

a) Riscaldiamo la massa d'acqua su un fornello in modo da innalzare la sua temperatura da T_A a T_B ; il lavoro della forza di pressione, in questo processo, è praticamente nullo. Sarebbe esattamente zero se non si manifestasse una piccola variazione di volume dell'acqua dovuta alla dilatazione termica, che comunque è trascurabile.

b) Poniamo l'acqua in un recipiente isolato termicamente, cioè adiabatico; agitiamo semplicemente l'acqua oppure usiamo un meccanismo, facilmente immaginabile, che produce dissipazione di energia meccanica per attrito. Dopo un certo tempo si ottiene esattamente lo stesso innalzamento di temperatura che si è verificato nel modo a); ora sul sistema è stato compiuto un lavoro esclusivamente meccanico.

Esistono altri modi per cedere energia al sistema, per esempio si può dissipare energia elettrica mediante una resistenza, energia magnetica mediante processi di magnetizzazione, energia elettromagnetica per mezzo di microonde e così via; in ogni caso è sempre possibile ottenere lo stesso stato finale del sistema. Nonostante il lavoro in molti di tali processi non sia sempre agevolmente misurabile, i risultati indicano che il lavoro, *lavoro adiabatico*, è sempre lo stesso qualunque sia il modo seguito. Questa conclusione costituisce uno degli enunciati della prima legge della termodinamica:

Se un sistema passa da uno stato iniziale ad uno stato finale, entrambi di equilibrio termodinamico, soltanto per mezzo di processi adiabatici, il lavoro compiuto dall'esterno è lo stesso qualunque sia il percorso che collega i due stati.

Indicando col simbolo U , adottato in termodinamica, l'energia interna del sistema, possiamo scrivere

$$-\mathcal{L} = U(B) - U(A).$$

L'energia interna è funzione di tutte le variabili termodinamiche. Limitandosi a sistemi che interagiscono con l'esterno solo con forze di pressione, essa è funzione di V , p , e T ; tuttavia poiché esiste una funzione di stato del sistema, si possono assumere due sole variabili indipendenti; pertanto si può porre

$$U = U(V, p), \quad U = U(V, T), \quad U = U(p, T).$$

Ritornando al processo descritto in a), riconosciamo che il sistema è passato allo stato finale senza che sia stato compiuto lavoro meccanico o di altra natura dall'esterno; se supponiamo valido il principio generale di conservazione dell'energia, dobbiamo dedurre che il sistema ha assorbito una qualche altra forma di energia equivalente a quella meccanica. Chiamiamo *calore* Q questa forma di energia.

Se dunque il sistema non è termicamente isolato e su di esso viene compiuto lavoro meccanico dall'esterno, possiamo scrivere il bilancio dell'energia come segue

$$Q - \mathcal{L} = \Delta U. \tag{2.1}$$

Il calore Q è stato preso col segno positivo perché in termodinamica si considera positivo il calore assorbito dal sistema, negativo quello ceduto. Questa convenzione è stata adottata in base al funzionamento delle macchine termiche in cui, di solito, è assorbito calore e viene compiuto lavoro. La (2.1) può essere riscritta anche:

$$Q = \Delta U + \mathcal{L}. \tag{2.2}$$

Questa relazione fornisce la definizione termodinamica di calore:

Quando un sistema compie una trasformazione, l'energia non meccanica o di altra natura assorbita dal sistema, pari alla somma della variazione dell'energia interna e del lavoro fatto dal sistema, si chiama calore.

Si deve fare molta attenzione alla fraseologia corrente e non parlare di "quantità di calore posseduta da un corpo" o, peggio, fare confusione tra calore e temperatura. Queste locuzioni non hanno significato fisico perché calore e lavoro sono due forme di energia che vengono scambiate dal sistema con l'esterno, quindi sono energie in transito. È corretto invece parlare di energia interna posseduta da un sistema, secondo la definizione che è stata data più sopra. Si noti che nella prima legge della termodinamica, stabilita dalle (2.1) e (2.2), non è stata fatta alcuna ipotesi sul tipo di trasformazione eseguita; però solo se la trasformazione è reversibile è possibile esprimere le grandezze che vi compaiono in termini di variabili termodinamiche. Inoltre sebbene il lavoro e il calore dipendano dalla trasformazione effettuata, la loro differenza, nel passaggio del sistema dallo stato iniziale a quello finale, è indipendente dalla trasformazione. Si può cioè affermare che qualunque coppia di valori di

Q ed \mathcal{L} , purché la loro differenza sia assegnata, corrisponde alla stessa variazione di energia interna tra i due stati.

È importante sottolineare il fatto che il calore scambiato dipende dalla trasformazione. Sarebbe comodo dire che un sistema possiede una certa energia termica. Infatti potremmo scaldare un corpo dallo zero assoluto, dove si può assumere nulla l'energia termica, fino allo stato che si desidera e chiamare calore l'energia termica del corpo. Purtroppo otterremmo risultati diversi, dipendenti dal modo con cui riscaldiamo il corpo. Potremmo, per esempio, riscaldarlo a pressione costante fino a raggiungere la temperatura voluta, e poi portare la pressione al valore che si desidera, mantenendo costante la temperatura; oppure potremmo portare il corpo alla pressione richiesta e poi riscaldarlo a pressione costante fino alla temperatura finale, o seguire altri percorsi. Ognuno di questi processi darebbe una risposta diversa.

Nel caso di una trasformazione ciclica, che riporti il sistema nello stato iniziale, la variazione di energia interna è nulla; in questo caso $Q = \mathcal{L}$, il calore assorbito è esattamente uguale al lavoro fatto dal sistema. Ciò significa anche che è impossibile costruire una macchina, operante secondo un ciclo, che fornisca lavoro in quantità maggiore del calore che ha assorbito. Se ciò fosse possibile si realizzerebbe un "moto perpetuo di prima specie".

È conveniente scrivere la (2.2) per una trasformazione infinitesima; in tal caso si ha

$$\delta Q = dU + \delta \mathcal{L}. \quad (2.3)$$

In questa espressione si è evidenziato il fatto che dU è un differenziale esatto, variazione infinitesima di una funzione di stato, mentre δQ , $\delta \mathcal{L}$ sono soltanto quantità infinitesime; tuttavia poiché gli stati iniziale e finale differiscono per un infinitesimo, possiamo ritenere legittimamente che queste quantità assumano un unico valore e che la (2.3) rappresenti sostanzialmente un processo infinitesimo reversibile.

3. Capacità termica, calore specifico, calore molare

Quando un sistema, costituito da una sostanza pura omogenea, scambia calore con l'esterno, a secondo della trasformazione, la sua temperatura può variare oppure no.

Supponendo che si abbia una certa variazione di temperatura, si definisce capacità termica media \bar{C} il rapporto tra la quantità di calore assorbita e la variazione di temperatura corrispondente

$$\bar{C} = \frac{Q}{\Delta T}.$$

Di solito ci si riferisce all'unità di massa oppure alla mole; nel primo caso si definisce il calore specifico c , nel secondo il calore molare C . Poiché queste grandezze sono funzioni della temperatura, per il calore specifico si ha

$$c = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{m} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{dT},$$

con m massa della sostanza. Il calore specifico si misura in $J/(kg \cdot K)$. Per il calore molare si ha

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{n} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{1}{n} \frac{\delta Q}{dT},$$

con n numero di moli. Il calore molare si misura in $J/(mol \cdot K)$. Poiché Q dipende dalla trasformazione, i calori sopra definiti dipendono da essa. Basti osservare che, come casi limite, in una trasformazione adiabatica, $\delta Q = 0$, risulta $C = 0$; in una isoterma, $dT = 0$, si ha $C = \pm\infty$. Particolarmente importanti, come vedremo nel seguito, sono i *calori molari principali*, cioè i calori molari a volume costante (C_V) ed a pressione costante (C_p), associati

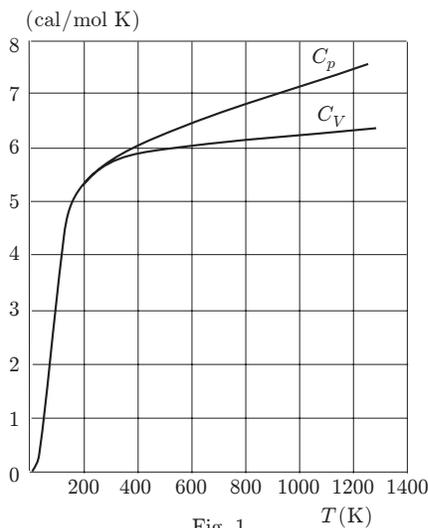


Fig. 1

rispettivamente a trasformazioni reversibili in cui le variabili V e p sono mantenute costanti. La figura 1 mostra l'andamento di C_V e C_p del rame, in funzione della temperatura, alla pressione di una atmosfera. A bassa temperatura essi assumono lo stesso valore e decrescono rapidamente vicino allo zero assoluto. Questo andamento, come vedremo, è caratteristico della materia condensata. A temperature elevate rispetto allo zero assoluto C_p cresce, mentre C_V si mantiene costante ed uguale a circa $3R$.

ESEMPI

1) Il calore molare a pressione costante di alcune sostanze a temperature non molto basse è espresso dalla relazione empirica

$$C_p = a + 2bT - cT^{-2},$$

con a, b, c costanti; trovare il calore necessario per aumentare da T_1 a T_2 la temperatura di una mole di sostanza ed il calore molare medio in tale intervallo.

$$\begin{aligned} Q &= \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = \int_{T_1}^{T_2} (a + 2bT - cT^{-2}) dT \\ &= a(T_2 - T_1) + b(T_2^2 - T_1^2) + c \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \end{aligned}$$

$$\bar{C}_p = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = a + b(T_2 + T_1) - \frac{c}{T_1 T_2}.$$

2) Per i solidi non metallici il calore molare a volume costante a basse temperature, è dato dalla legge di Debye:

$$C_V = A \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3,$$

dove $A = 19,4 \cdot 10^5 J/(kmol \cdot K)$ e Θ_D è una temperatura caratteristica, chiamata temperatura di Debye che per il cloruro di sodio è $281K$. Determinare il calore necessario per aumentare, a volume costante, la temperatura del NaCl da $10K$ a $50K$. Si assuma che nell'intervallo di temperature assegnato i calori molari a pressione ed a volume costante coincidano.

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = \frac{A}{\Theta_D^3} \int_{10}^{50} T^3 dT = \frac{1}{4} \frac{A}{\Theta_D^3} [T^4]_{10}^{50} = 1,36 \cdot 10^5 J.$$

4. Calore specifico dell'acqua, equivalente meccanico della caloria

La misura del calore specifico dell'acqua è un argomento storicamente importante perché verso la metà del diciannovesimo secolo dette luogo alla definizione dell'unità di misura del calore che fu chiamata caloria. In una prima approssimazione, fu definita caloria la quantità di calore necessaria per fare variare di un grado della scala Celsius la temperatura di un grammo di acqua. Ciò era dettato da ragioni puramente pratiche in quanto è semplice studiare un sistema come l'acqua in un intervallo di temperature facilmente riproducibile.

In seguito, l'affinamento delle misure condusse a risultati più precisi e si definì caloria la quantità di calore che occorre per far passare un grammo di acqua da $14,5^\circ C$ a $15,5^\circ C$. Infatti il calore specifico dell'acqua, come d'altra parte quello di tutte le sostanze, varia al variare della temperatura e pertanto occorre specificare esattamente la temperatura. In figura 2 è mostrato l'andamento del calore specifico dell'acqua tra $0^\circ C$ e $100^\circ C$.

D'altra parte misure volte a stabilire l'equivalente meccanico della caloria, portano al risultato che per innalzare la temperatura di un grammo d'acqua da $14,5^\circ C$ a $15,5^\circ C$ occorre un lavoro meccanico di $4,1858 J/cal$. Questo valore esprime dunque l'equivalente meccanico della caloria, che in realtà non è altro che il calore specifico dell'acqua a quella temperatura, usando il joule come unità di misura del calore. Per la determinazione dell'equivalente meccanico della caloria sono stati usati, anche in anni recenti, metodi molto precisi; il valore oggi universalmente accettato è quello dato più sopra. Riportiamo, perché di importanza storica e concettuale, l'esperienza di J.P.Joule schematizzata in figura 3.

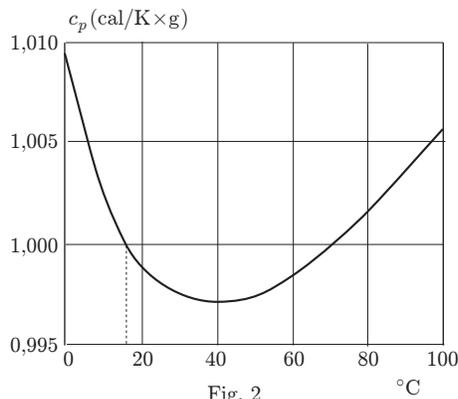


Fig. 2

Lungo l'asse di un contenitore cilindrico adiabatico, contenente acqua o un altro liquido, è disposto un mulinello posto in rotazione, mediante un sistema di carrucole, da una massa, fissata ad una estremità di un filo, che scende sotto l'azione della gravità. Sulla parete interna del contenitore sono disposte delle palette fisse, intervallate con quelle mobili del mulinello, per impedire che il liquido acquisti energia cinetica di rotazione nel suo insieme, cosicché viene resa massima la dissipazione di energia per attrito. L'esperienza va eseguita determinando, col contenitore vuoto, il peso necessario a mantenere il moto uniforme per compensare l'attrito delle parti ruotanti. Successivamente, riempito il contenitore, il mulinello viene posto in rotazione applicando un peso mg . Dopo una breve fase iniziale, il moto di discesa del peso diventa uniforme con velocità v . Il lavoro della forza di gravità in corrispondenza ad una certa altezza di discesa z è $\mathcal{L}_g = mgz$, mentre l'energia cinetica che il grave assume è $T = mv^2/2$.

Il bilancio dell'energia indica che nell'acqua è stato dissipato per attrito un lavoro meccanico uguale a

$$\Delta\mathcal{L} = \mathcal{L}_g - T = mgz - \frac{1}{2}mv^2,$$

e poiché si verifica un aumento di temperatura si può concludere che il sistema ha acquistato una quantità di calore ΔQ . Rimuoviamo tale calore così da riportare il sistema nelle condizioni iniziali, per esempio ponendo il recipiente in contatto con una sorgente termica alla temperatura iniziale; in questo modo viene effettuato un processo ciclico, in cui la variazione di energia interna ΔU è nulla. Si trova che il valore numerico del rapporto tra il lavoro meccanico dissipato, misurato in joule, e il corrispondente calore ottenuto, misurato in calorie, è costante e dà l'equivalente meccanico cercato. In generale in esperienze di questo tipo, eseguite con dispositivi svariati, e nelle quali si confronta il lavoro meccanico eseguito su un sistema e la corrispondente quantità di calore sviluppata per attrito, risulta sempre:

$$J = \frac{\oint \delta\mathcal{L}}{\oint \delta Q} = 4,1858 J/cal.$$

Misurando calore e lavoro nelle stesse unità, per esempio in joule, si ottiene

$$\oint (\delta Q - \delta\mathcal{L}) = 0.$$

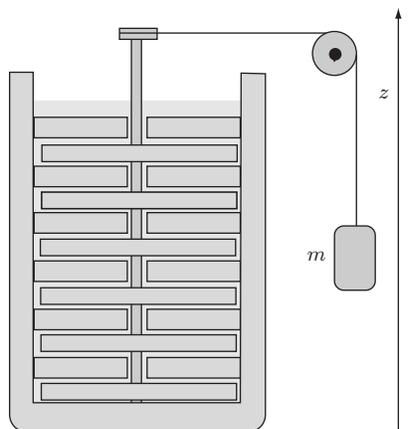


Fig. 3

Ciò significa che per una qualsiasi trasformazione di un sistema tra due stati, iniziale e finale, di equilibrio, esiste una funzione di stato indipendente dalla trasformazione che abbiamo chiamato energia interna. Assumendo V e p come variabili indipendenti, nel diagramma V - p fissiamo due stati A e B , iniziale e finale, come in figura 4. Possiamo percorrere un ciclo lungo due trasformazioni reversibili generiche $AB_{(1)}$ e $BA_{(2)}$, scrivendo:

$$\oint (\delta Q - \delta \mathcal{L}) = \int_{A(1)}^B (\delta Q - \delta \mathcal{L}) + \int_{B(2)}^A (\delta Q - \delta \mathcal{L}) = 0.$$

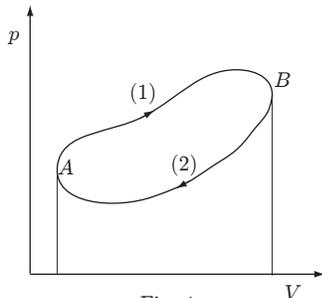


Fig. 4

Poiché le trasformazioni sono reversibili, nel secondo integrale possiamo invertire gli estremi di integrazione; pertanto

$$\int_{A(1)}^B (\delta Q - \delta \mathcal{L}) = \int_{A(2)}^B (\delta Q - \delta \mathcal{L}).$$

Si conclude che per una qualunque trasformazione, l'integrale dipende solo dagli estremi della trasformazione; l'integrando è un differenziale esatto:

$$\delta Q - \delta \mathcal{L} = dU,$$

che esprime la prima legge della termodinamica.

5. Conseguenze della prima legge della termodinamica

L'energia interna di un sistema, in generale, non sempre può essere espressa analiticamente in funzione delle variabili di stato né può essere ricavata dall'equazione di stato. Tuttavia le misure sperimentali delle capacità termiche e dei coefficienti di espansione e compressibilità possono dare importanti informazioni sulle derivate parziali di U ; cosicché, in molti casi, essa può essere determinata per integrazione. Prendiamo in considerazione i calori molari poiché per le capacità termiche ed i calori specifici basta riferirsi all'intera massa oppure all'unità di massa; supponiamo inoltre che il lavoro sia dovuto solo a forze di pressione.

Tenuto conto che, per quanto detto al paragrafo 2, l'energia interna può essere espressa in funzione delle coppie di variabili indipendenti (V, T) , (p, T) e (V, p) , nelle relazioni che verranno stabilite nel seguito sarà presa in considerazione la prima coppia, essendo le altre equazioni facilmente deducibili.

5.1 Variabili indipendenti V e T

Essendo dU un differenziale esatto, si ha:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV, \quad (5.1)$$

perciò la (2.3) diventa

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV, \quad (5.2)$$

relazione generale, applicabile a qualsiasi sostanza e per qualunque processo reversibile.

Casi particolari

VOLUME COSTANTE ($dV = 0$)

Dalla (5.2) si ha:

$$\delta Q_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT_V.$$

Ricordando la definizione di calore molare, che a volume costante è espresso da

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V,$$

si deduce:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (5.3)$$

Il calore molare a volume costante è pari alla derivata dell'energia interna di una mole di sostanza rispetto alla temperatura a volume costante. Inoltre, per la (2.3), è

$$\delta Q_V = dU, \quad \Rightarrow \quad Q_V = \Delta U.$$

Il calore assorbito dal sistema, a volume costante, è pari alla variazione di energia interna sia per trasformazioni reversibili che irreversibili.

PRESSIONE COSTANTE ($dp = 0$)

Possiamo scrivere la (5.2) nel modo seguente

$$\delta Q_p = C_p dT_p = C_V dT_p + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV_p,$$

ed essendo

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp, \quad \Rightarrow \quad dV_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT_p,$$

segue:

$$C_p = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p; \quad (5.4)$$

da cui

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (5.5)$$

TEMPERATURA COSTANTE ($dT = 0$)

Dalla (5.2) si ha

$$\delta Q_T = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV_T. \quad (5.6)$$

Il calore elementare assorbito è pari alla variazione infinitesima di energia interna rispetto al volume più il lavoro elementare.

TRASFORMAZIONI ADIABATICHE ($\delta Q = 0$)

La (5.2) diventa:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT_S + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV_S = 0,$$

che si può scrivere:

$$C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S = 0, \quad (5.7)$$

oppure,

$$C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] = 0. \quad (5.8)$$

L'indice S indica che la trasformazione adiabatica reversibile è, per motivi che vedremo in seguito, ad entropia costante.

Tenuto conto che, per la (5.5),

$$\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] = (C_p - C_V) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^{-1}, \quad (5.9)$$

la (5.8) si scrive:

$$C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S + (C_p - C_V) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^{-1} = 0.$$

Dividendo per C_V e indicando con $\gamma = C_p/C_V$ si ha

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S + (\gamma - 1) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = 0; \quad (5.10)$$

oppure

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + (\gamma - 1) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S = 0; \quad (5.11)$$

equazioni fondamentali per le trasformazioni adiabatiche reversibili.

RELAZIONI NOTEVOLI

Usando i coefficienti di espansione β e di compressibilità isoterma κ_T , si possono stabilire le seguenti relazioni.

Dalla (5.9):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = (C_p - C_V) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^{-1} - p = \frac{C_p - C_V}{\beta V} - p. \quad (5.12)$$

Dalla (5.6):

$$\delta Q_T = \frac{C_p - C_V}{\beta V} dV_T. \quad (5.13)$$

Dalla (5.10):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S &= -(\gamma - 1) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = -(\gamma - 1) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^{-1} \\ &= -\frac{\gamma - 1}{\beta V} = \frac{C_V - C_p}{\beta V C_V}. \end{aligned} \quad (5.14)$$

6. Entalpia

Si definisce entalpia la grandezza

$$H = U + pV. \quad (6.1)$$

Essa è una funzione di stato in quanto è costituita dall'energia interna e dalle variabili di stato p , V ; la sua unità di misura è il joule o la caloria. Per qualsiasi trasformazione, reversibile o irreversibile si ha

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = U_B - U_A + p_B V_B - p_A V_A,$$

essendo A e B gli stati di equilibrio iniziale e finale.

Per una trasformazione infinitesima si ha

$$dH = dU + p dV + V dp = \delta Q + V dp. \quad (6.2)$$

L'entalpia è molto importante nelle trasformazioni a pressione costante, molto frequenti in termodinamica. Per una trasformazione finita che avviene in queste condizioni:

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V,$$

e per la (6.2)

$$dH = \delta Q_p = C_p dT_p.$$

Ne segue che la quantità di calore scambiata dal sistema, a pressione costante, è uguale alla corrispondente variazione di entalpia:

$$Q_p = \Delta H$$

ed inoltre:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p . \quad (6.3)$$

Il calore molare a pressione costante è uguale alla derivata dell'entalpia di una mole di sostanza rispetto alla temperatura, a pressione costante.

Se $dV = 0$,

$$dH = dU;$$

la variazione di entalpia è uguale alla variazione di energia interna.

Dalle proprietà ora descritte si deduce che l'entalpia assume, nelle trasformazioni a pressione costante, un ruolo analogo a quello dell'energia interna nelle trasformazioni a volume costante. Si noti l'analogia che sussiste tra ΔU e ΔH ; in ogni processo reversibile la variazione di energia interna è pari al calore assorbito dal sistema, a volume costante; la variazione di entalpia è uguale al calore assorbito a pressione costante. L'entalpia è anche chiamata *calore totale o contenuto termico*. Si osservi ancora che mentre il calore scambiato dipende dalla trasformazione, l'entalpia ne è indipendente, per la proprietà di cui godono le funzioni di stato; inoltre, come l'energia interna, costituisce una grandezza caratteristica del sistema.

7. Calorimetria

La calorimetria è un argomento piuttosto specifico, quindi ne daremo alcuni cenni. Ci limiteremo a descrivere, perché molto interessante sotto il profilo concettuale e pratico, il calorimetro isoterma di Bunsen usato per la misura di quantità di calore di corpi solidi e liquidi, figura 5. Una provetta di vetro A è saldata ad un bulbo B connesso inferiormente ad un tubo C che termina all'esterno, in D , con un capillare tarato in volume o direttamente in calorie. L'intercapedine tra A e B è colma di acqua distillata e nel tubo C è posto mercurio. Tutto il sistema si trova in un recipiente a pressione atmosferica, contenente ghiaccio in equilibrio con la sua acqua di fusione a $0^\circ C$.

Prima di procedere alla misura si fa evaporare in A un liquido molto volatile, per esempio etere; il calore sottratto in questa operazione determina la formazione di uno strato di ghiaccio sulla parete dell'intercapedine di A . A causa dell'aumento di volume nella solidificazione dell'acqua, il mercurio viene spinto nel capillare D finché, essendosi arrestata la formazione di ghiaccio, non si ferma in corrispondenza ad un certo valore della scala graduata. Se in A viene introdotto un corpo di massa m , preventivamente scaldato ad una certa temperatura, si ha la fusione di una certa quantità del ghiaccio aderente alla parete della provetta; l'indice di mercurio segnala la variazione di volume o le quantità di calore. Quantitativamente possiamo ragionare in termini di teoria fluidica del calore: il calore ceduto dal corpo è

$$Q = \bar{c}m\Delta T,$$

con \bar{c} calore specifico medio nell'intervallo di temperature ΔT . Tale calore è uguale a quello assorbito nella fusione del ghiaccio

$$Q = m_g \lambda_f ;$$

dove m_g è la massa di ghiaccio fusa e λ_f il calore "latente" di fusione del ghiaccio, cioè il calore necessario per la fusione dell'unità di massa a pressione costante, capitolo 4, n. 5.

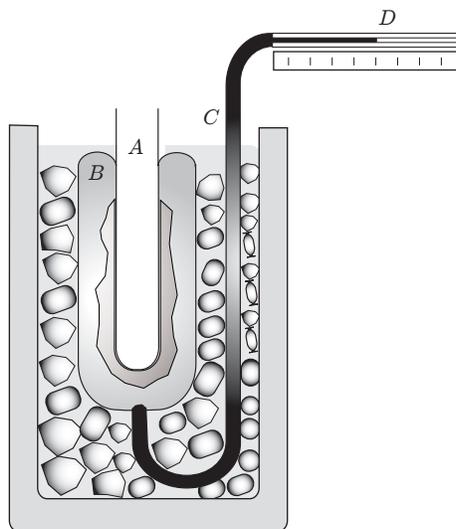


Fig. 5

Uguagliando i calori ceduto ed assorbito, si ottiene il calore specifico medio:

$$\bar{c} = m_g \frac{\lambda_f}{m \Delta T}.$$

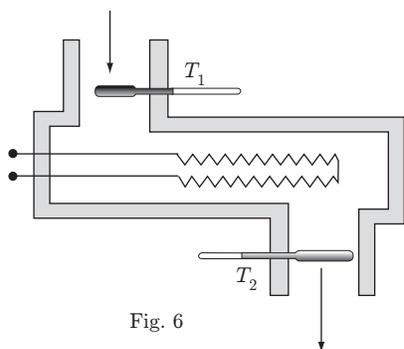
La massa m_g di ghiaccio fusa si può valutare, noto il volume specifico dell'acqua a $0^\circ C$, dalla variazione di volume segnalata sul capillare D .

Più correttamente: il sistema costituito dal corpo e dal ghiaccio del calorimetro ha entalpia totale H costante poiché non scambia energia con l'esterno; indicando con H_1 ed H_2 rispettivamente l'entalpia del corpo e del ghiaccio, si ha

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0, \quad \Rightarrow \quad \Delta H_1 = -\Delta H_2.$$

Ritenendo trascurabile la variazione di volume del corpo, è sensibilmente $\Delta H_1 = \Delta U = \bar{c} m \Delta T$ e $\Delta H_2 = m_g \lambda_f$ poiché il calore di fusione è pari alla variazione di entalpia per unità di massa nella transizione dalla fase solida alla fase liquida; si può ottenere così il calore specifico medio a pressione costante del corpo.

Per misurare il calore specifico dei fluidi, in particolare dei gas, viene usato il calorimetro a flusso, schematizzato in figura 6.



Il fluido, in moto stazionario, scorre all'interno di un condotto termicamente isolato dove è disposta una resistenza elettrica che dissipa una certa energia costante. Indicando con m la massa di fluido che passa nell'intervallo di tempo $t_2 - t_1$, con T_1 la sua temperatura d'ingresso e con T_2 quella di uscita, misurate con termometri molto sensibili, il calore Q assorbito dal fluido è uguale all'energia elettrica dissipata nello stesso intervallo di tempo. Pertanto la capacità termica media della massa di fluido, nell'intervallo di temperature $T_2 - T_1$, è data da

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1},$$

perciò, restringendo opportunamente l'intervallo di temperatura, è possibile ottenere l'andamento reale di C .

8. Trasmissione del calore

L'esperienza comune indica che se due corpi o parti di un corpo, a temperature iniziali diverse, vengono posti in contatto termico si ha trasferimento di calore nel verso che va dal corpo a temperatura maggiore a quello a temperatura minore; tale trasferimento avviene attraverso tre processi: conduzione, convezione ed irraggiamento.

8.1 Conduzione

Nella conduzione, la legge che descrive il fenomeno è il risultato di esperienze che si possono descrivere come segue. Consideriamo una piastra molto estesa con facce piane e parallele di superficie S e spessore Δx ; se tra le due facce viene mantenuta una differenza di temperatura ΔT , il calore che fluisce attraverso la piastra, nell'intervallo di tempo Δt , è dato dalla relazione

$$Q = -\kappa \frac{S \Delta T \Delta t}{\Delta x}; \quad (8.1)$$

in cui il segno negativo indica una diminuzione di temperatura quando il calore fluisce nel verso positivo dell'asse x ; κ , misurata in $W/m \cdot K$, è la conducibilità termica del materiale, in genere funzione della temperatura. In tabella sono dati i valori κ per alcune sostanze a temperatura ambiente.

Valori di κ ($W/m \cdot K$) di alcune sostanze			
Azoto	0,024	Acqua	0,59
Vetro	0,95	Ghiaccio ($^\circ C$)	2,1
Alluminio	210	Argento	405
Rame	380	Polistirolo	0,04

La (8.1) è valida in prima approssimazione perché κ dipende dalla temperatura, ma risulta esatta se si considerano differenze di temperatura e spessori infinitesimi; in tal caso si ha

$$\frac{dQ}{dt} = -\kappa S \frac{dT}{dx}, \quad (8.2)$$

che è la legge di Fourier di conduzione del calore in una dimensione.

In figura 7 è mostrata la dipendenza di κ dalla temperatura di alcune sostanze. Va notato che l'elio e, in genere, i gas sono i peggiori conduttori del calore mentre i metalli sono buoni conduttori sia del calore che della corrente elettrica; anzi la loro conducibilità termica è legata alla conducibilità elettrica secondo un rapporto circa costante per tutti i metalli (legge di Wiedemann e Franz). Nei problemi fisici si desidera ottenere la distribuzione delle temperature nei punti del materiale e nel tempo; occorre quindi trovare una relazione che leghi queste due grandezze. Allo scopo, consideriamo un elemento di materiale di massa dm , superficie S e spessore dx , figura 10, e definiamo il "flusso di calore" J , ossia il calore che fluisce attraverso la superficie unitaria ortogonale alla direzione x di propagazione, nell'unità di tempo, misurato in W/m^2 , con la relazione:

$$J = \frac{1}{S} \frac{dQ}{dt} = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (8.3)$$

che nelle tre dimensioni cartesiane possiamo scrivere

$$\mathbf{J} = -\kappa \left(\frac{\partial T}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial T}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial T}{\partial z} \mathbf{k} \right) = -\kappa \text{grad}T,$$

dove \mathbf{J} indica il vettore "flusso di calore".

La variazione di J dopo aver attraversato l'elemento di materiale nella direzione x , è data dal suo differenziale

$$dJ = -\kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} dx.$$

In corrispondenza, l'energia dissipata nell'unità di tempo nell'elemento è uguale a

$$S\kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} dx.$$

D'altra parte, se non si verifica nessun altro processo, tale energia è anche uguale all'aumento di entalpia nell'unità di tempo dell'elemento di massa dm :

$$c_p dm \frac{\partial T}{\partial t} = c_p \rho S dx \frac{\partial T}{\partial t},$$

dove con c_p e ρ indichiamo rispettivamente il calore specifico a pressione costante e la densità del materiale. Uguagliando le due ultime relazioni, si ottiene:

$$S\kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} dx = c_p \rho S dx \frac{\partial T}{\partial t}, \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{1}{\chi} \frac{\partial T}{\partial t}.$$

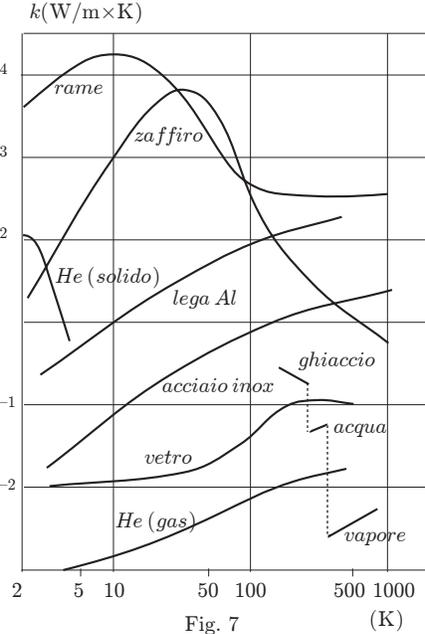


Fig. 7

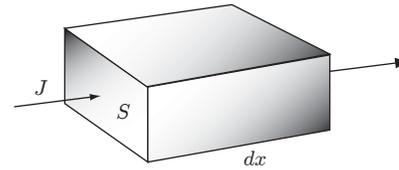


Fig. 8

dove con $\chi = \kappa/(\rho c_p)$ si è definita una grandezza chiamata *diffusività termica*, che si misura in m^2/s . In tre dimensioni si ha:

$$\frac{1}{\chi} \frac{\partial T}{\partial t} = \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) \equiv \nabla^2 T; \quad (8.4)$$

equazione che a differenza dell'equazione delle onde, contiene al primo ed al secondo membro derivate di ordine diverso; quindi non rappresenta un fenomeno di propagazione ma di diffusione. Con ∇^2 si è indicato l'operatore

$$\nabla^2 \equiv \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right).$$

La soluzione della (8.4), che soddisfi determinate condizioni al contorno, richiede l'introduzione di funzioni particolari descritte in trattazioni più avanzate.

ESEMPI

Prenderemo in considerazione situazioni stazionarie, cioè casi in cui la temperatura in ciascun punto del mezzo non varia col tempo, $\partial T/\partial t = 0$. Si deduce che $\partial J/\partial x = 0$, cioè $J = cost$, attraverso qualsiasi sezione; supponiamo inoltre che la conducibilità termica sia costante.

3) Conduzione attraverso una sbarra di sezione costante le cui basi sono a temperature T_0 e $T_1 < T_0$ e con la superficie laterale isolata termicamente, figura 9.

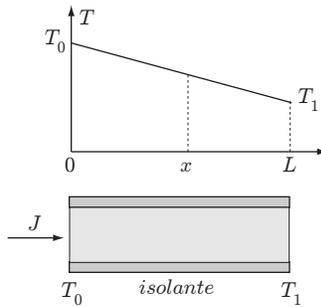


Fig. 9

Integrando la (8.3) si ottiene la temperatura in una sezione generica:

$$T = -\frac{J}{\kappa}x + T_0,$$

dove T_0 è la temperatura in corrispondenza ad $x = 0$. L'andamento della temperatura nella sbarra è lineare, decrescente, come mostrato in figura 11. Dalla precedente si ricava

$$J = \kappa \frac{T_0 - T}{x}.$$

4) Conduzione attraverso due sbarre di lunghezza L_1 , L_2 e sezione costante, poste in contatto termico e con superfici laterali isolate termicamente.

Si vuole determinare la temperatura T nella sezione comune in condizioni stazionarie, $J_1 = J_2$. Indicando con κ_1 , κ_2 le conducibilità termiche delle due sbarre, con T_1 e $T_2 < T_1$ le temperature agli estremi e tenendo presente il risultato precedente, si ha:

$$J_1 = \kappa_1 \frac{T_1 - T}{L_1}; \quad J_2 = \kappa_2 \frac{T - T_2}{L_2}; \quad \Rightarrow \quad \kappa_1 \frac{T_1 - T}{L_1} = \kappa_2 \frac{T - T_2}{L_2};$$

$$T = \frac{\kappa_1 T_1 L_2 + \kappa_2 T_2 L_1}{\kappa_1 L_2 + \kappa_2 L_1}.$$

5) Conduzione radiale tra due cilindri coassiali molto lunghi.

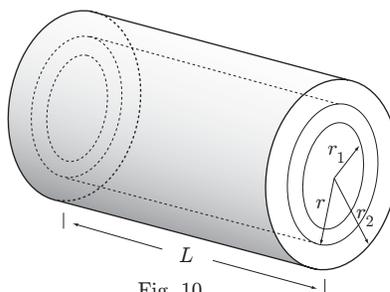
Il cilindro interno abbia raggio r_1 e si trovi a temperatura T_1 , mentre il cilindro esterno, di raggio r_2 , si trovi a temperatura $T_2 < T_1$; si può pensare a due cilindri con pareti sottili tra i quali sia contenuto un materiale, oppure a un tubo con pareti spesse; figura 10.

Assumendo costante la conducibilità termica, il flusso di calore è solo radiale e dalla (8.3) si ha

$$J = -\kappa \frac{\partial T}{\partial r}.$$

In condizioni stazionarie tale flusso è costante attraverso una qualsiasi superficie cilindrica di raggio $r_1 < r < r_2$, di area $2\pi rL$. Indicando con C il flusso costante si ha

$$2\pi rL \frac{\partial T}{\partial r} = C, \quad \Rightarrow \quad r \frac{\partial T}{\partial r} = C_1.$$



Integrando:

$$\int_{T_1}^T dT = C_1 \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{r}, \quad \Rightarrow \quad T - T_1 = C_1 \ln \frac{r}{r_1}.$$

La costante si ricava dalle condizioni al contorno, infatti, per $T = T_2$, otteniamo $C_1 = (T_2 - T_1) / \ln(r_2/r_1)$. La temperatura alla distanza r è

$$T = T_1 + (T_2 - T_1) \frac{\ln(r/r_1)}{\ln(r_2/r_1)}.$$

8.2 Convezione

Nella convezione si ha un trasferimento di calore per mezzo di un flusso naturale continuo di un fluido che si scalda venendo in contatto con un corpo a temperatura elevata e in seguito si raffredda cedendo calore ad un corpo a temperatura inferiore. Il fluido riscaldato diventa meno denso del fluido circostante e quindi sale a causa della spinta d'Archimede, al suo posto viene richiamato fluido più freddo che a sua volta acquista calore e sale. Nello stesso tempo il fluido vicino al corpo freddo perde calore, diventa più denso e scende; si innesca così un flusso continuo di fluido caldo verso il corpo freddo e di fluido freddo verso il corpo caldo finché esiste una differenza di temperatura tra i due corpi. In altri termini il moto del fluido è originato da una differenza di densità dovuta a una differenza di temperatura. Tale processo è quello che si verifica nel riscaldamento di ambienti per mezzo di termosifoni e in moltissimi fenomeni naturali; per esempio, il movimento di grandi masse d'aria, causato da gradienti regionali di temperatura, contribuisce alla regolazione climatica dell'ambiente. Nell'applicazione a casi concreti lo studio quantitativo della convezione richiede una trattazione fluidodinamica avanzata.

Consideriamo una parete la cui temperatura sia maggiore di quella del fluido circostante; vicino alla parete, anche se il fluido è in movimento, si ha uno strato di fluido fermo il cui spessore dipende dal moto del fluido. Una certa quantità di calore passa dalla parete al fluido per conduzione e successiva convezione nel fluido stesso. Trascurando l'effetto di radiazione, possiamo stabilire la relazione empirica

$$\frac{dQ}{dt} = hS\Delta T, \quad (8.5)$$

che dà il calore trasferito per convezione nell'unità di tempo. In questa relazione S è la superficie della parete, ΔT la differenza di temperatura tra parete e fluido ed h un coefficiente che dipende da numerosi fattori: forma ed orientazione della parete, natura, velocità, viscosità, calore specifico, conducibilità termica del fluido. La determinazione di h è un problema complesso che può essere risolto sperimentalmente in casi particolari.

ESEMPIO

6) Un interessante esempio è quello relativo ad una sbarra molto lunga e sottile, conduttrice del calore, un estremo della quale è mantenuto a temperatura T_1 , mentre l'altro estremo si trova sensibilmente alla temperatura dell'ambiente circostante $T_2 < T_1$. In regime stazionario, la temperatura varia lungo la sbarra secondo una legge che ci proponiamo di determinare. Si consideri un elemento $ABCD$ della sbarra di spessore dx , figura 11.

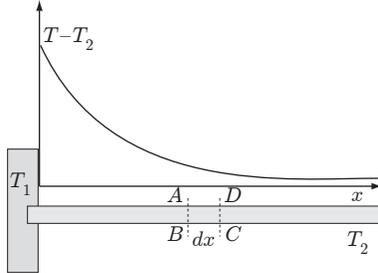


Fig. 11

Poiché il regime è stazionario, la sbarra non accumula calore. Detto Q_{AB} il calore, trasmesso per conduzione attraverso la sezione AB , Q_{CD} quello che fluisce attraverso CD , e Q_L il calore perduto dalla superficie laterale dell'elemento per convezione, nell'intervallo di tempo Δt si ha:

$$Q_{AB} = Q_{CD} + Q_L. \quad (8.6)$$

Indicando con S la sezione della sbarra, con $S_L = Pdx$ la superficie laterale dell'elemento, dove P è il perimetro della sezione, tenuto conto delle (8.2) e (8.5), si ha

$$Q_{AB} = -\kappa S \Delta t \left(\frac{dT}{dx} \right)_x,$$

$$Q_{CD} = -\kappa S \Delta t \left(\frac{dT}{dx} \right)_{x+dx},$$

$$Q_L = h P dx_L \Delta t (T - T_2).$$

Perciò ricordando la (8.2), la (8.6) diventa:

$$\kappa S \Delta t \left[\left(\frac{dT}{dx} \right)_{x+dx} - \left(\frac{dT}{dx} \right)_x \right] = h P dx \Delta t (T - T_2),$$

ossia:

$$\kappa S \frac{d^2(T - T_2)}{dx^2} = h P (T - T_2).$$

L'integrale generale di questa equazione, come è noto, è

$$T - T_2 = C_1 e^{\alpha x} + C_2 e^{-\alpha x},$$

con $\alpha = \sqrt{hP/\kappa S}$. Le costanti C_1, C_2 vengono determinate per mezzo delle condizioni al contorno:

$$x = 0, \quad T = T_1; \quad x = \infty, \quad T = T_2.$$

Si ha:

$$C_1 = 0, \quad C_2 = (T_1 - T_2);$$

Pertanto la legge secondo cui varia la temperatura lungo la sbarra risulta:

$$T - T_2 = (T_1 - T_2) e^{-\alpha x}, \quad (8.7)$$

come mostrato in figura 11.

8.3 Irraggiamento

L'irraggiamento consiste nell'emissione di radiazione elettromagnetica da parte di un corpo in virtù della sua temperatura; tale radiazione, per la sua natura, può propagarsi anche nello spazio vuoto ed è distribuita secondo uno spettro continuo di lunghezze d'onda o di frequenze, dipendente dalla temperatura del corpo. Al di sotto di $500^\circ C$ lo spettro è centrato nell'infrarosso, mentre a temperature più elevate comprende radiazione visibile; questo fenomeno è facilmente verificabile, ad esempio, scaldando un pezzo di metallo ed osservando che all'aumentare della temperatura, da un certo valore in poi, il suo colore passa dal rosso scuro, all'arancione, al giallo, fino al bianco.

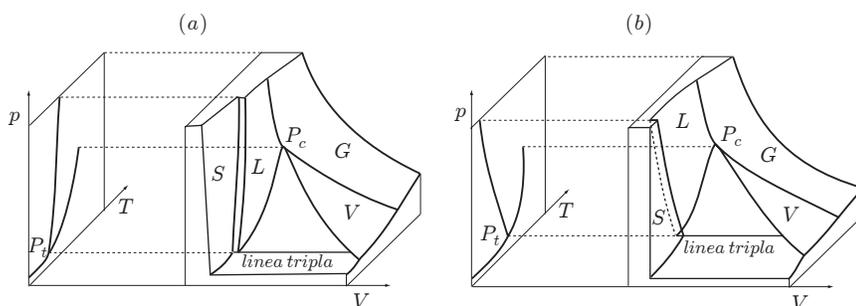
Un corpo presenta anche la proprietà di riscaldarsi assorbendo radiazione elettromagnetica; la verifica di ciò si trova nell'esperienza quotidiana. La descrizione quantitativa di questi fenomeni, che hanno impresso, principalmente per opera di Planck, una svolta decisiva alla fisica moderna, viene esposta nella termodinamica della radiazione.

4

Sostanze pure

1. Diagrammi di stato

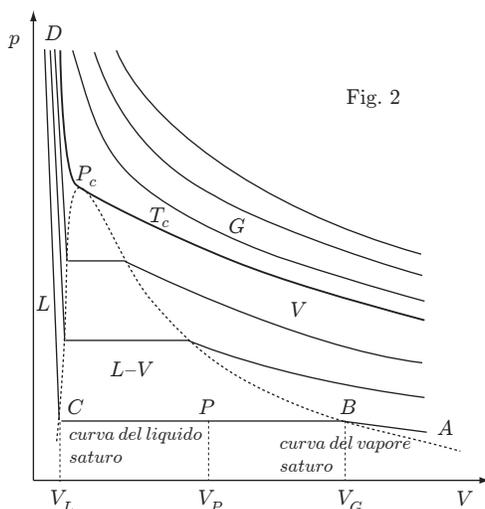
Si è stabilito che per ogni sostanza pura esiste una relazione che lega volume, pressione e temperatura, ossia l'equazione di stato $f(V, p, T) = 0$. Quindi ogni possibile stato di equilibrio termodinamico della sostanza, appartiene ad una superficie, superficie di stato o diagramma di stato, definita nello spazio $V-p-T$.



La figura 1 mostra le superfici di stato di una sostanza che solidificando si contrae (a), oppure che si espande (b) come, per esempio, avviene per l'acqua. Per comprenderne le caratteristiche conviene fissare l'attenzione sulle due proiezioni più importanti: quelle nei piani $V-p$ e $T-p$.

In figura 2 sono mostrate le isoterme di una sostanza, presente nelle fasi liquida e gassosa nel diagramma $V-p$, (isoterme di Andrews). Per studiare l'andamento della generica isoterma A, B, C, D , consideriamo un recipiente cilindrico, munito di pistone scorrevole senza attrito, in contatto con una sorgente termica ad una data temperatura. Supponiamo che il cilindro contenga una certa quantità di sostanza allo stato liquido e che la pressione all'interno sia sufficientemente bassa, perché essa vaporizzi completamente. Sia A il punto rappresentativo dello stato iniziale del sistema; comprimiamo reversibilmente ed isotermicamente il vapore fino a raggiungere lo stato B .

Il sistema, costituito da vapore, riceve lavoro esterno e cede calore alla sorgente termica. Lavoro e calore non sono uguali; infatti poiché il vapore non si comporta come un gas ideale, si ha una notevole variazione di energia interna che, in questo caso, dipende dal volume. In B compaiono le prime gocce di liquido e si ha vapore saturo; la sostanza è presente nelle sue due fasi, liquido-vapore saturo, di densità completamente differenti. Dallo stato B fino a C si osserva che, pur diminuendo il volume, la pressione resta costante. La frazione di sostanza nella fase di vapore diminuisce e quella nella fase liquida aumenta; ulteriore lavoro viene compiuto sul sistema e calore viene ceduto con variazione di energia interna. In questo tratto la fase di vapore è chiamata *vapore saturo* e la fase liquida *liquido saturo*. L'aggettivo saturo non ha il significato usato per indicare una soluzione satura, cioè una soluzione in cui la concentrazione del soluto è massima; nel nostro caso non esiste nulla che si dissolva. Il tratto BC rappresenta la condensazione isoterma ed isobara, dove il liquido è in equilibrio col suo vapore a pressione costante; tale pressione si chiama *pressione o tensione di vapore*. In C si ha soltanto liquido saturo. La linea CD è pratica-



mente verticale poiché per comprimere il liquido occorre un forte aumento di pressione; in tutti i punti della linea CD la sostanza è nella fase liquida. In questo tratto il lavoro fatto sulla sostanza è trascurabile perché i liquidi sono poco comprimibili; il calore ceduto alla sorgente è accompagnato da una variazione di energia interna. L'isoterma $ABCD$ è tipica di una sostanza pura presente nelle fasi liquida e vapore. Quando il processo viene eseguito in senso inverso, le variazioni delle grandezze coinvolte nell'esperienza sono di segno opposto; ossia il calore assorbito, il lavoro eseguito e la variazione di energia interna sono esattamente uguali, in valore assoluto, alle quantità corrispondenti nel processo di compressione.

Le isoterme a temperature crescenti hanno caratteristiche analoghe; si osserva che le linee di vaporizzazione, orizzontali, che rappresentano l'equilibrio tra liquido e vapore, diventano sempre più brevi al crescere della temperatura, finché non si raggiunge un certo valore, temperatura critica, al di sopra del quale le due fasi non coesistono. L'isoterma alla temperatura critica T_c , si chiama *isoterma critica* e il punto P_c che rappresenta il limite delle linee di vaporizzazione, si chiama *punto critico*. In questo punto l'isoterma critica presenta un flesso; il volume e la pressione corrispondenti si chiamano volume critico (V_c) e pressione critica (p_c). L'insieme dei punti corrispondenti al liquido saturo e l'insieme dei punti corrispondenti al vapore saturo delle isoterme a tratto orizzontale, costituiscono, rispettivamente, la *curva del liquido saturo* e la *curva del vapore saturo*. Queste curve, in figura tratteggiate, si incontrano nel punto critico. Al di sopra dell'isoterma critica, lontano da questa e a pressioni modeste il gas si comporta praticamente come un gas ideale. Le fasi: liquido (L), gas (G), vapore (V), sono separate dall'isoterma critica; la regione di coesistenza delle fasi liquido e vapore ($L-V$) è delimitata dalle curve del liquido saturo e del vapore saturo.

OSSERVAZIONE

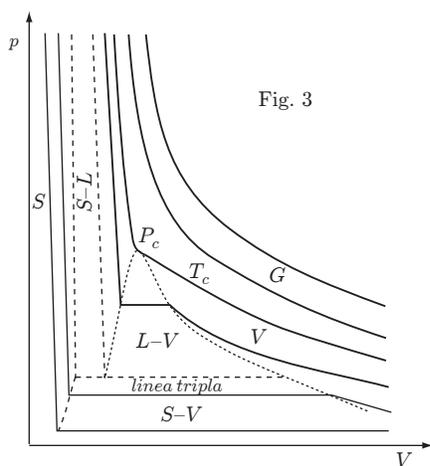
Riferendosi alla figura 2, un generico punto rappresentativo P compreso nel tratto orizzontale di isoterma BC , cioè nella regione di vapore saturo, al quale corrisponde il volume molare v_P , divide tale tratto nel rapporto n_L/n_G , dove n_G ed n_L sono rispettivamente il numero di moli della fase liquida ed il numero di moli della fase gassosa. Indicando rispettivamente con v_L e v_G i volumi molari del liquido e del vapore e tenendo presente che il numero totale n di moli è costante, $n = n_L + n_G$, si ha

$$V_L = n_L v_L, \quad V_G = n_G v_G, \quad V_P = n v_P = (n_L + n_G) v_P = n_L v_L + n_G v_G.$$

Dall'ultima relazione si ottiene:

$$\frac{v_G - v_P}{v_P - v_L} = \frac{n_L}{n_G}.$$

Lo studio delle isoterme può comprendere la fase solida; in tal caso le isoterme assumono l'aspetto mostrato in figura 3.



C'è da notare ora che esiste una particolare isoterma a tratto orizzontale, linea tripla, lungo la quale coesistono le tre fasi della sostanza: solida, liquida e vapore. Ad essa corrispondono una pressione ed una temperatura particolari che indichiamo con p_t , T_t ; questa linea, nel diagramma $T-p$, è associata al punto triplo P_t , indicato nella proiezione sul piano $T-p$ di figura 1. A temperature inferiori alla linea tripla si ha la *sublimazione* della sostanza, ossia la transizione diretta solido vapore e viceversa, senza il passaggio attraverso la fase liquida. Le isoterme hanno un tratto orizzontale, dove coesistono le fasi solido e vapore ($S-V$). Calore, lavoro e variazione di energia interna, come specificato più sopra, hanno il segno che dipende dal verso secondo cui viene percorsa l'isoterma.

È evidente che la fase liquida non può esistere se la temperatura o la pressione sono inferiori a quella del punto triplo della sostanza. Per esempio il punto triplo dell'anidride

carbonica è $T_t = 216,56\text{ K}$, $p_t = 5,1\text{ atm}$; l'anidride carbonica liquida non può esistere alla pressione atmosferica; infatti quando l'anidride carbonica solida (ghiaccio secco) assorbe calore a pressione atmosferica, passa direttamente nella fase di vapore, cioè sublima; essa, peraltro, può esistere nella fase liquida a temperatura ambiente purché sia contenuta in recipienti a pressione sufficientemente alta. In tabella sono riportate la temperatura e la pressione tripla di alcune sostanze.

Temperatura e pressione triple di alcune sostanze		
Sostanza	$T_t\text{ (K)}$	$p_t\text{ (torr)}^*$
H_2O	273,16	4,579
CO_2	216,6	3880
Ar	83,798	512
N_2	63,146	96,4
H_2	13,956	54,1

* 1 torr = 1 mm di Hg = 133,3 Pa

Le costanti critiche caratteristiche di una sostanza pura sono la temperatura critica, la pressione critica ed il volume molare critico. I metodi sperimentali per determinare tali grandezze sono piuttosto complessi. Alcuni valori di tali costanti sono elencati in tabella.

Valori di alcune costanti critiche			
Sostanza	$p_c\text{ (Pa)}$	$v_c\text{ (m}^3\text{/mol)}$	$T_c\text{ (K)}$
He	$2,3 \cdot 10^5$	$62 \cdot 10^{-6}$	5,25
H_2	$13 \cdot 10^5$	$65 \cdot 10^{-6}$	33,2
N_2	$34 \cdot 10^5$	$90 \cdot 10^{-6}$	126
O_2	$51 \cdot 10^5$	$75 \cdot 10^{-6}$	154
CO_2	$74 \cdot 10^5$	$95 \cdot 10^{-6}$	304
H_2O	$221 \cdot 10^5$	$57 \cdot 10^{-6}$	647
Hg	$300 \cdot 10^6$	$40 \cdot 10^{-6}$	1900

Il diagramma temperatura-pressione ($T-p$) di una sostanza pura, come s'è detto, si ottiene proiettando la superficie di stato nel piano $T-p$. In figura 4 sono rappresentate qualitativamente le linee di coesistenza delle fasi, a) per una sostanza che solidificando si contrae, b) per una sostanza che solidificando si espande.

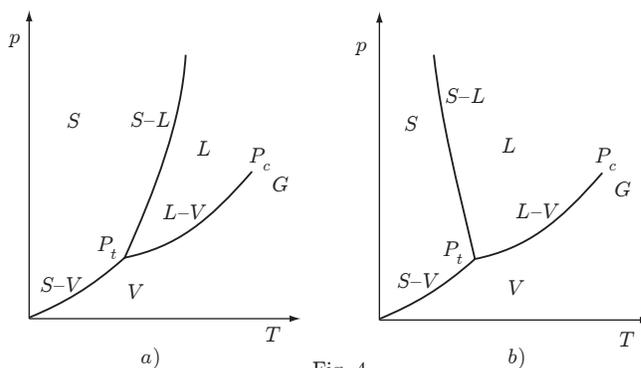


Fig. 4

Aumentando la temperatura della sostanza solida fino al punto triplo P_t , si ha aumento della pressione di vapore; la curva $S-V$ rappresenta i punti in cui si ha coesistenza tra il solido e il suo vapore e si chiama *curva di sublimazione*. A partire dal punto triplo si può comprimere la sostanza, a temperatura costante, finché il vapore non sia più presente; nel caso di una sostanza che solidificando si contrae, si ottiene la fase solida; nel caso di una sostanza che solidificando si espande, si ottiene il liquido. Per ottenere equilibrio tra la fase solida e quella liquida è necessario variare la temperatura; così operando si ottiene la curva $S-L$ di *equilibrio solido-liquido*, *curva di fusione*. Se, partendo dal punto triplo, si fa variare la temperatura e la pressione fino al punto critico, si ottiene la curva $L-V$ di *equilibrio*

liquido-vapore saturo che si chiama *curva di vaporizzazione*. Per tutte le sostanze le curve di sublimazione e di vaporizzazione hanno pendenza positiva, mentre la curva di fusione può avere pendenza positiva o negativa a seconda se la sostanza solidificando si contrae oppure si espande.

3. Pressione di vapore

Vogliamo ancora insistere sul concetto di pressione di vapore o tensione di vapore, introdotto più sopra. Si è detto che in prossimità del punto critico non esiste un confine netto tra fase liquida e gassosa; viceversa, a temperatura minore, la fase liquida è ben delimitata dalla sua superficie libera. Ciò non significa che le molecole del liquido non possano attraversarla, anzi, a temperature in cui è presente la fase liquida, esse sono animate di energia cinetica sufficiente per potere passare nello spazio circostante. Questo fatto appare evidente esaminando il moto browniano di particelle molto piccole in sospensione in un liquido. Tale moto fu scoperto nel 1827 dal botanico Robert Brown; egli osservò che presentava la caratteristica di essere completamente irregolare (a zigzag) e non seppe darne una interpretazione fisica convincente. La natura del moto browniano rimase a lungo un mistero ma, con lo sviluppo della teoria cinetica, risultò chiaro che le particelle in sospensione nel liquido si muovono perché collidono in modo completamente casuale con le molecole in rapido movimento del liquido stesso. Le particelle in sospensione si comportano come un gas ideale di molecole molto pesanti e ad esse si possono applicare i concetti della teoria cinetica dei gas.

In questo quadro è facile rendersi conto che le molecole di un liquido in prossimità della superficie libera possono avere energia cinetica tale da superare le forze attrattive esercitate dalle altre molecole del liquido, e quindi trasferirsi nello spazio sovrastante; si ha così il processo di evaporazione. Se tale spazio è delimitato, il vapore lo riempie gradualmente fino a raggiungere una condizione di equilibrio che si realizza tra le molecole che sfuggono dal liquido e quelle che rientrano in esso. Si ottiene vapore saturo ad una certa temperatura. La pressione di vapore dipende solo dalla temperatura; questa circostanza è messa bene in evidenza nello studio delle isoterme. Per illustrare ulteriormente il fatto che, a temperatura costante, la densità e la pressione di vapore non variano, consideriamo il dispositivo mostrato in figura 5.

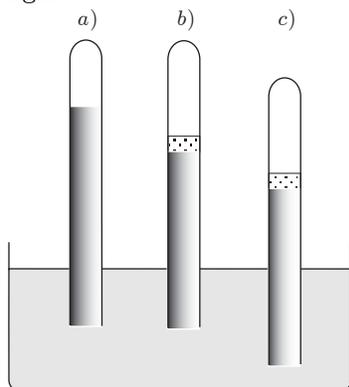


Fig. 5

In un recipiente contenente mercurio sono disposte: a) una canna barometrica per la misura della pressione esterna, b) una seconda canna barometrica entro la quale viene introdotta una piccola quantità di liquido volatile, per esempio etere. Man mano che si introduce l'etere si osserva che il livello del mercurio si abbassa, manifestando così una certa pressione all'interno della canna. Successivamente, alla temperatura dell'esperienza, la pressione resta costante e nello stesso tempo compare l'etere liquido al disopra del mercurio; all'interno della canna si ha vapore saturo. Il dislivello tra i livelli di mercurio in a) e b) misura la pressione del vapore saturo. Si è trascurata la pressione di vapore del mercurio che a temperature ordinarie è molto piccola. L'esperienza viene completata

immergendo maggiormente la canna contenente l'etere nel recipiente di mercurio, come in c); in questo modo viene aumentata momentaneamente la densità del vapore saturo, però si osserva una rapida condensazione di etere che ripristina la densità e la pressione originarie.

4. Isoterme di Van der Waals

In figura 6 è mostrato l'andamento delle isoterme dell'anidride carbonica, ottenute mediante l'equazione di stato di Van der Waals per una mole di sostanza. I valori delle temperature, in ordine crescente, sono indicati in figura. Si noti, in particolare, l'andamento dell'isoterma critica alla temperatura $T = 304 K$ e che al di sotto di tale temperatura, nella regione di vapore saturo, il tratto rettilineo caratteristico delle isoterme di Andrews è rappresentato da una curva regolare a forma di S .

Ciò è dovuto, in termini matematici, al fatto che l'equazione è di terzo grado in V e quindi, per ogni valore di p in tale regione, ha tre radici che la soddisfano.

Volendo interpretare questo andamento, si può dire che il tratto AC corrisponde a vapore compresso al di sopra della saturazione, senza che se ne inizi la condensazione (soprassaturazione). Una tale condizione si può realizzare sperimentalmente quando nel vapore sovracompresso mancano i nuclei di condensazione: ioni oppure particelle chimicamente o igroscopicamente attive. Il tratto BE corrisponde a liquido non saturo, sottoraffreddato, e può realizzarsi sperimentalmente. Il tratto EDC , dove il volume cresce con la pressione è evidentemente irrealizzabile e potrebbe rappresentare stati di equilibrio instabile.

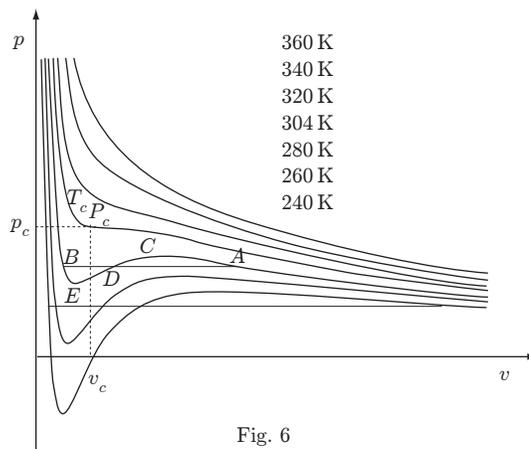


Fig. 6

Nella regione di vapore saturo le isoterme di Van der Waals non hanno molto significato fisico; tuttavia, tenuto conto della semplicità dell'equazione, il fatto che essa descriva con buona approssimazione lo stato del sistema nella regione del vapore ed in prossimità del punto critico è veramente notevole.

I valori dei parametri critici (p_c , V_c , T_c) si ottengono facilmente ricordando l'equazione di stato (11.1) del capitolo 1. Per l'isoterma critica, nel punto critico, si deve avere un flesso a tangente orizzontale:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0,$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0,$$

che insieme all'equazione di stato, permettono di ricavare:

$$V_c = 3b, \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}. \quad (4.1)$$

Risolvendo rispetto ad a , b ed R si ha:

$$a = 3p_c V_c^2, \quad b = \frac{V_c}{3}, \quad R = \frac{8p_c V_c}{3T_c}. \quad (4.2)$$

Queste relazioni permettono di ottenere le costanti a e b dell'equazione di Van der Waals dalle misure sperimentali dei parametri critici, che sono riferiti ad una mole. In tabella sono elencati i valori delle costanti a e b per alcune sostanze.

Alcuni valori delle costanti a e b		
Sostanza	a ($N \cdot m^4/mol^2$)	b (m^3/mol)
He	$3,44 \cdot 10^{-3}$	$0,0234 \cdot 10^{-3}$
H_2	$24,8 \cdot 10^{-3}$	$0,0266 \cdot 10^{-3}$
O_2	$138 \cdot 10^{-3}$	$0,0318 \cdot 10^{-3}$
CO_2	$366 \cdot 10^{-3}$	$0,0429 \cdot 10^{-3}$
H_2O	$580 \cdot 10^{-3}$	$0,0319 \cdot 10^{-3}$
Hg	$292 \cdot 10^{-3}$	$0,0055 \cdot 10^{-3}$

Tali valori danno un'idea del grado di approssimazione dell'equazione di Van der Waals. La costante R , dedotta dalle costanti critiche, varia da $9,8 J/(mol \cdot K)$ per l'idrogeno, a $4,75 J/(mol \cdot K)$ per l'acqua, mentre sappiamo che $R = 8,314 J/(mol \cdot K)$. L'equazione di

Van der Waals può essere posta in una forma che non contiene esplicitamente le costanti caratteristiche della sostanza. Infatti, se si definiscono le variabili ridotte,

$$V_r = \frac{V}{V_c}, \quad T_r = \frac{T}{T_c}, \quad p_r = \frac{p}{p_c},$$

sostituendo nell'equazione di stato e tenendo conto delle (4.1), si ottiene:

$$\left(p_r + \frac{3}{V_r^2}\right)(3V_r - 1) = 8T_r. \quad (4.3)$$

Si osservi che, nel diagramma V_r - T_r - p_r , il punto critico ha coordinate (1,1,1).

La (4.3) è valida per qualunque sostanza descritta dall'equazione di Van der Waals; anzi questo risultato ha validità del tutto generale. Infatti l'esperienza mostra che, nello spazio delle variabili ridotte, l'equazione di stato $f(V_r, T_r, p_r)$ di qualsiasi sostanza pura è rappresentata con buona approssimazione dalla stessa equazione, *legge degli stati corrispondenti*. Tutte le grandezze che dipendono dall'equazione di stato, come i coefficienti di espansione e di compressibilità, sono le stesse per tutte le sostanze che si trovano in stati corrispondenti a condizione, ben inteso, di considerarne i valori ridotti.

La legge degli stati corrispondenti è molto importante perché parecchie sostanze hanno una temperatura critica molto bassa e le isoterme a temperature inferiori non possono essere determinate con sufficiente precisione; altre, viceversa, hanno temperatura critica molto elevata ed è altrettanto difficile condurre esperienze a temperature superiori. Tuttavia, grazie a tale legge, è sufficiente conoscere le costanti critiche della sostanza, per ricavarne le proprietà nella regione inaccessibile all'esperienza diretta, deducendole da quelle di un altro gas di cui sono note le isoterme entro più ampi intervalli di temperatura e pressione.

5. Calori di transizione

Si è visto che durante le transizioni di fase il sistema scambia calore con l'esterno a pressione e temperatura costanti. Consideriamo un processo in cui si verifichino le transizioni di fase solido-liquido, liquido-vapore o solido-vapore; il sistema, come abbiamo visto, assorbe calore e si ha variazione dell'energia interna. Definiamo calore di transizione λ , il rapporto tra la quantità di calore assorbita e la massa della sostanza in cui si è manifestata la transizione di fase:

$$\lambda = \frac{Q}{m};$$

in modo analogo si può definire il calore molare di transizione; tali calori si misurano rispettivamente in J/kg e J/mol . Useremo la notazione λ_f , λ_v , λ_s per indicare rispettivamente i calori di transizione di fusione, di vaporizzazione e di sublimazione. Va notato che correntemente i calori di transizione sono chiamati "calori latenti"; l'aggettivo *latente* è stato ereditato dalla teoria del calorico, secondo la quale il calore scambiato nelle transizioni di fase è *nascosto* perché non accompagnato da variazioni di temperatura.

Le transizioni di fase avvengono, in genere, con variazione di volume, perciò lavoro viene eseguito o assorbito dal sistema, secondo il verso della transizione. Indicando con p la pressione, costante, e con v il volume specifico, cioè il volume dell'unità di massa, il lavoro per unità di massa è:

$$\frac{\mathcal{L}}{m} = p(v_2 - v_1);$$

quindi, denotando con u l'energia interna per unità di massa, nella transizione dalla fase 1 alla fase 2, si ha

$$\lambda_{12} = u_2 - u_1 + p(v_2 - v_1) = h_2 - h_1. \quad (5.1)$$

Il calore di transizione è pari alla variazione di entalpia specifica. Alcuni valori sono elencati

in tabella.

Alcuni calori di transizione a pressione atmosferica				
Sostanza	T_f (K)	λ_f (kJ/kg)	T_e (K)	λ_v (kJ/kg)
Idrogeno	13,9	58,5	20,4	458
Ossigeno	54,3	13,8	90,1	213
Acqua	273,15	333	373,15	2258
Etanolo	159	104	351	854
Mercurio	234	11,4	630	296
Piombo	601	23,2	2023	858
Rame	1358	206	2836	4729

6. Energia interna del gas ideale

L'energia interna dei gas è stata studiata sperimentalmente da Gay-Lussac e successivamente da Joule ed altri. Una famosa esperienza dovuta a Joule consiste nel fare espandere il gas in un recipiente a pareti rigide in cui è stato praticato il vuoto, senza scambi di energia, termica e meccanica, con l'esterno (sistema isolato); tale espansione si chiama *espansione libera*. Si trova che, per il gas ideale, l'energia interna non dipende né dal volume né dalla pressione ma è soltanto funzione della temperatura. In figura 7 è schematizzato il dispositivo usato da Joule.

All'interno di un involucro adiabatico sono posti due recipienti A e B a pareti rigide, collegati tra loro da un condotto munito di un rubinetto in modo che si possa includere o escludere la comunicazione tra loro. Dopo aver praticato il vuoto nei due recipienti si chiude il rubinetto e si riempie di gas il recipiente A ; una volta raggiunto l'equilibrio termico, segnalato da un termometro opportunamente disposto nel sistema, si apre il rubinetto ed il gas viene fatto espandere nel recipiente B , attendendo il nuovo equilibrio. Se vengono usati gas a bassa densità, descrivibili come gas ideali, si osserva che il termometro non segnala alcuna variazione di temperatura; o meglio, che eventuali piccole differenze di temperatura tendono a zero quando la pressione iniziale del gas in esame è modesta. La prima legge della termodinamica indica che non essendosi verificati scambi di calore né lavoro con l'esterno, l'energia interna rimane costante, $\Delta U = 0$.

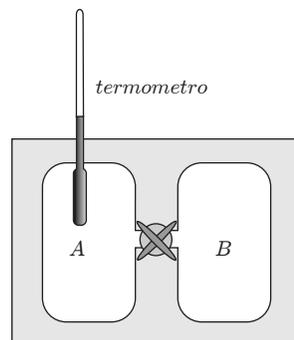


Fig. 7

Analizziamo l'esperienza: all'inizio il gas occupa il volume A , alla fine il volume $A + B$; si è avuta una variazione di volume, ma non si è registrata variazione di temperatura. Poiché l'energia interna è costante si deve concludere che la variazione di volume non determina variazioni dell'energia interna. In altri termini, l'energia interna del gas ideale non dipende dal volume ma è funzione della sola temperatura. Inoltre, la pressione del gas nell'espansione è variata; con analogo ragionamento, si conclude che l'energia interna non dipende dalla pressione.

Supponendo ora che l'energia interna sia funzione di V e T , si deve avere:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = 0, \quad (6.1)$$

relazione che è verificata se i due termini sono identicamente nulli. Infatti, sperimentalmente dT è uguale a zero, mentre dV è diverso da zero, perciò il termine $(\partial U/\partial V)_T$ dev'essere uguale a zero; l'energia interna non dipende dal volume.

Analogamente, se assumiamo che l'energia interna sia funzione di p e T , si ha

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT = 0,$$

da cui, come prima, si deduce che U non può dipendere da p .

Concludiamo che, per una mole di gas ideale, la variazione infinitesima dell'energia interna si può esprimere:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = C_V dT;$$

dunque, in questo caso particolare, la prima legge della termodinamica si scrive:

$$\delta Q = C_V dT + p dV. \quad (6.2)$$

Dalla precedente si deduce una importante relazione tra calore molare a pressione costante e calore molare a volume costante, nota come relazione di Mayer. Differenziando l'equazione di stato del gas ideale si ha

$$p dV + V dp = R dT;$$

e sostituendo nella (6.2)

$$\delta Q = C_V dT + R dT - V dp = (C_V + R) dT - V dp.$$

A pressione costante, dividendo per dT , si ottiene

$$\left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = C_p = C_V + R. \quad (6.3)$$

7. Commento sull'espansione libera di Joule, energia interna di un gas reale

L'esperienza di espansione libera di Joule in effetti tendeva a dimostrare l'esistenza di forze intermolecolari di tipo attrattivo. Se si ammette l'esistenza di queste forze, le molecole, allontanandosi l'una dall'altra a causa dell'espansione, vengono rallentate con una diminuzione della loro energia cinetica. Infatti, essendo l'energia interna costante, ad una variazione dell'energia potenziale intermolecolare deve corrispondere una variazione dell'energia cinetica. Poiché l'energia cinetica media, come si vedrà nella teoria cinetica del gas ideale, è proporzionale alla temperatura, nelle condizioni dell'esperienza, si dovrebbe ottenere una diminuzione di temperatura. Misurando la variazione di temperatura, Joule sperava di dimostrare l'esistenza di tali forze. Questo effetto non si osserva nel gas ideale poiché si assume che l'energia potenziale intermolecolare sia nulla.

In realtà una certa variazione di temperatura, a livello locale, si verifica anche in assenza di forze intermolecolari. Infatti, quando il gas si espande dal recipiente A verso il recipiente B la pressione in quest'ultimo va aumentando, pertanto il gas rimasto in A deve compiere un lavoro contro le forze di pressione in B e, poiché l'espansione è adiabatica, questo lavoro è fatto a spese dell'energia interna; si ha una diminuzione di temperatura in A . D'altra parte, le molecole che giungono in B , con energia cinetica associata al moto di traslazione, sufficientemente ordinata, per effetto delle collisioni assumono un moto più disordinato e la loro energia cinetica viene rapidamente "termalizzata". Ciò si traduce in un aumento di temperatura in B . Praticamente si verifica che la diminuzione di temperatura in A viene compensata dall'aumento in B e, una volta che la temperatura si è equalizzata nei due recipienti, non si osserva alcuna variazione, come ci si aspetta per il gas ideale.

Questo fenomeno è presente anche nell'espansione libera dei gas reali, perciò la variazione di temperatura misurata è minore di quanto in realtà dovrebbe essere. Inoltre la capacità termica dell'apparato di Joule è molto maggiore di quella del gas in esso contenuto, pertanto la variazione di temperatura risulta molto minore di quella che si determinerebbe se il gas fosse idealmente isolato. Per questi motivi l'esistenza delle forze intermolecolari non è facilmente dimostrabile con questo tipo di esperimento.

Come si è detto, in un gas reale la variazione di energia interna dipende dal volume in quanto l'energia potenziale di interazione, limitandosi a considerare l'interazione tra coppie di molecole, dipende dalla loro mutua distanza e avendo assunto come variabili indipendenti V e T , dal termine $(\partial U / \partial V)_T$. Tale termine può essere espresso dalla (5.12), capitolo 3, per mezzo di grandezze misurabili: C_p , C_V e β . Occorre però che queste siano note

sperimentalmente con sufficiente precisione. Tuttavia anticipando quanto verrà dimostrato per mezzo della seconda legge della termodinamica, è utile introdurre la seguente relazione:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p, \quad (7.1)$$

che lega $(\partial U/\partial V)_T$ all'equazione di stato $p = p(V, T)$ della sostanza considerata.

Tenuto conto che nell'espansione libera di un gas reale l'energia interna è in ogni caso costante, $dU = 0$, sistema isolato, dalla (6.1) si ottiene:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V^{-1} = -\frac{1}{C_V} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T. \quad (7.2)$$

Questa relazione viene chiamata *coefficiente di Joule*. Introducendo la (7.1), si ricava:

$$dT = -\frac{1}{C_V} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] dV.$$

Poiché C_V e $(\partial U/\partial V)_T$ sono grandezze positive, il segno meno denota una diminuzione di temperatura. La variazione finita di temperatura, noto C_V e l'equazione di stato del gas, si ottiene integrando la precedente dal volume iniziale a quello finale:

$$\Delta T = - \int_{V_A}^{V_B} \frac{1}{C_V} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] dV.$$

Si verifica immediatamente che, per il gas ideale, il coefficiente di Joule è uguale a zero. Per un gas reale la variazione di temperatura calcolata, per i motivi prima esposti, è maggiore di quella osservabile sperimentalmente.

CONSEGUENZE DELL'EQUAZIONE (7.1), ESEMPI

1) Gas ideale

Essendo $p = RT/V$, si deduce

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V}, \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{RT}{V} - p = 0.$$

Risulta verificato che l'energia interna di un gas ideale è indipendente dal volume; essa è inoltre indipendente dalla pressione in quanto

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = 0.$$

E poiché

$$C_V = \frac{dU}{dT},$$

integrando, si ha

$$U = U_0 + \int_{T_0}^T C_V dT,$$

dove U_0 rappresenta l'energia interna del gas ideale ad una certa temperatura T_0 .

Per valutare l'integrale occorre conoscere la dipendenza di C_V dalla temperatura, ma le considerazioni puramente termodinamiche che sono state svolte non possono dare informazioni circa il suo andamento. Se C_V è costante nell'intervallo di temperature assegnato, si ha

$$U = U_0 + C_V(T - T_0), \quad \Rightarrow \quad \Delta U = C_V \Delta T.$$

2) Gas di Van der Waals

Essendo

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V-b},$$

si ottiene

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{a}{V^2};$$

perciò

$$dU = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV,$$

che integrata dà:

$$U = U_0 + \int_{T_0}^T C_V dT + a \left(\frac{1}{V_0} - \frac{1}{V} \right),$$

dove U_0 è l'energia interna corrispondente ad un certo stato di riferimento.

Si noti che nell'espressione dell'energia interna compare soltanto la costante a ; il motivo è che tale costante costituisce il parametro relativo all'interazione tra le molecole mentre b dipende dalle dimensioni delle molecole e non influenza l'energia potenziale d'interazione molecolare.

3) Diminuzione di temperatura nell'espansione libera di un gas idealmente isolato

Consideriamo una mole di anidride carbonica che passa da un volume $V_1 = 2 \text{ m}^3/\text{mol}$, corrispondente a circa 10 atmosfere a 0°C , ad un volume $V_2 = 4 \text{ m}^3/\text{mol}$. Assumendo che il gas obbedisca all'equazione di Van der Waals con $a = 366 \text{ Nm}^4/\text{mol}^2$ e $C_V = 3,38 R$, costante, si ha

$$\Delta T = \frac{a}{C_V} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^2} = \frac{a}{C_V} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) = -3 \text{ K}.$$

L'esperienza, viceversa, indica una diminuzione di temperatura di pochi centesimi di grado.

Osservazione.

È importante notare che, in virtù della (7.1), la differenza tra i calori molari a pressione e a volume costante, equazione (5.5), capitolo 3, può essere espressa dalla relazione

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \beta V.$$

Per il gas ideale si ha

$$C_p - C_V = \beta p V = R$$

come si è già trovato.

Per un gas di Van der Waals, ricordando che

$$\beta = \frac{RV^2(V-b)}{RTV^3 - 2a(V-b)^2}, \quad p + \frac{a}{V^2} = \frac{RT}{V-b},$$

si ottiene

$$C_p - C_V = R \left(1 - \frac{2a(V-b)^2}{RTV^3} \right)^{-1},$$

8. Determinazione sperimentale di C_V , C_p e γ

La misura dei calori molari dei gas può essere effettuata con esperienze calorimetriche, che non descriviamo in dettaglio poiché la scelta del metodo sperimentale dipende dal grado di precisione desiderato. In linea di principio C_V può essere determinato scaldando, per mezzo di una resistenza elettrica, il gas contenuto in un recipiente a pareti rigide. Noto il

calore ceduto al gas e la corrispondente variazione di temperatura, il calore molare medio nell'intervallo di temperature considerato, viene ottenuto semplicemente mediante l'equazione di definizione. C_p può essere misurato per mezzo di un calorimetro a flusso.

Per tutti i gas a pressioni sufficientemente basse, dell'ordine di alcune atmosfere, le esperienze indicano:

C_V, C_p sono funzioni della sola temperatura;

$C_p - C_V = R$, costante;

$\gamma = C_p/C_V$ è funzione della sola temperatura.

Per i gas monoatomici (He, Ne, A e vapori metallici), C_V e C_p sono costanti in un intervallo di temperature molto ampio ed hanno rispettivamente valori vicini a $3R/2$ e $5R/2$; γ è prossimo a $5/3$.

Per i gas biatomici ($H_2, O_2, N_2, NO, CO \dots$), a temperature ordinarie C_V e C_p sono costanti e rispettivamente uguali a $5R/2$ e $7R/2$; γ è costante ed uguale a $7/5$.

Per i gas poliatomici i calori molari e γ variano con la temperatura ed hanno un andamento diverso per ogni gas.

Questi dati indicano che la costante universale dei gas, R , può essere assunta unità naturale per i calori molari; pertanto, invece che a questi ultimi, ci si può riferire al rapporto C_V/R oppure a C_p/R .

L'andamento dei calori molari dei gas con la temperatura; in termodinamica classica, va ricavato mediante equazioni empiriche che descrivono al meglio i risultati sperimentali in un certo intervallo di temperature. Una delle equazioni proposte, che esprime il calore molare a pressione costante nell'intervallo di temperature comprese tra $300 K$ e $1500 K$ è la seguente:

$$\frac{C_p}{R} = a + bT + cT^2,$$

con $a \approx 7/2$, b e c costanti dipendenti dal gas. In tabella sono riportati i valori di queste costanti per alcuni gas.

Valori delle costanti a, b, c di alcuni gas					
	H_2	O_2	N_2	CO	CO_2
a	3,495	3,068	3,247	3,192	3,206
$b (10^{-3} K^{-1})$	-0,101	1,638	0,712	0,924	5,082
$c (10^{-6} K^{-2})$	0,243	-0,512	-0,041	-0,141	-1,714

Se il gas è approssimabile al gas ideale, la misura di γ riveste particolare importanza in quanto dalle relazioni,

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V}, \quad C_p - C_V = R,$$

si ricava:

$$C_V = \frac{1}{\gamma - 1}R, \quad C_p = \frac{\gamma}{\gamma - 1}R. \quad (8.1)$$

Descriviamo ora due metodi per la misura di gamma che danno risultati piuttosto accurati.

8.1 Metodo di Clement e Desormes

Un recipiente di volume V_0 , pari a qualche decina di litri, contiene il gas in esame. Il recipiente è collegato ad un manometro M e può essere posto in comunicazione con l'esterno, mediante un rubinetto R , figura 8. La pressione iniziale, inferiore a quella esterna, atmosferica, misurata in millimetri di mercurio, è $p_0 = H_0 - h_0$, dove H_0 e h_0 sono rispettivamente, le altezze della colonna di mercurio corrispondenti alla pressione atmosferica e alla depressione esistente nel recipiente. La temperatura iniziale T_0 è quella dell'ambiente. Se per un istante viene aperto il rubinetto, la pressione sale ad un valore $p_1 = H_0 - h_1$. Si è verificata una compressione da considerare adiabatica, in quanto è trascurabile lo scambio di calore con l'esterno data la breve durata della compressione. Il volume iniziale del gas, che occupava il volume del recipiente V_0 , diventa V , incognito. La compressione adiabatica è accompagnata da riscaldamento; se si attende che la temperatura del gas ritorni a quella

iniziale, dell'ambiente, il manometro indica una altezza h_2 finale. Trascurando il volume della canna manometrica, si può ritenere che, dopo la compressione adiabatica, il gas si raffreddi a volume costante. Lo stato finale del gas è: V , $p_2 = H_0 - h_2$, T_0 . I volumi iniziale e finale della trasformazione adiabatica, da considerare approssimativamente reversibile, sono legati dall'equazione:

$$p_1 V^\gamma = p_0 V_0^\gamma,$$

ma anche, dopo che la temperatura è tornata al valore iniziale, dalla legge di Boyle,

$$p_2 V = p_0 V_0.$$

Elevando quest'ultima a γ e dividendo membro a membro con la precedente, si ha

$$\frac{p_1}{p_0} = \frac{p_2^\gamma}{p_0^\gamma},$$

da cui:

$$\gamma = \frac{\ln p_1 - \ln p_0}{\ln p_2 - \ln p_0}.$$

L'esperienza fornisce per i gas monoatomici il valore 1,66, per i gas biatomici 1,40 e per i gas triatomici 1,3. Il valore di γ può essere determinato anche, con ottima precisione, per mezzo dell'esperienza di Kundt, in cui viene misurata la velocità di propagazione di un'onda elastica.

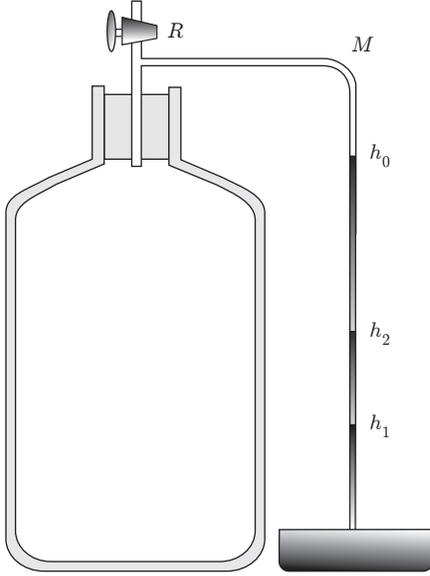


Fig. 8

8.2 Metodo di Ruchardt

Un recipiente di volume V contenente il gas, è munito di una imboccatura di sezione A perfettamente calibrata nella quale si adatta una sferetta di massa m che agisce col suo peso come un pistone comprimendo lievemente il gas, figura 9. All'equilibrio la pressione del gas è: $p = p_0 + mg/A$, con p_0 pressione esterna. Se la sferetta viene spostata dalla sua posizione di equilibrio, $y = 0$, si hanno oscillazioni con un certo periodo τ , che determinano variazioni di volume $\Delta V = yA$ del gas, essendo y lo spostamento verticale. La corrispondente variazione di pressione è $\Delta p = F/A$, dove F è la forza alla quale è soggetta la sferetta.

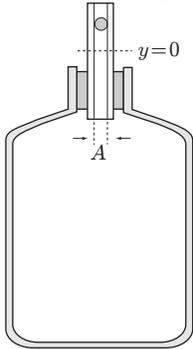


Fig. 9

Poiché la sferetta oscilla rapidamente le variazioni di V e p sono adiabatiche e, essendo piccole, gli stati che il gas attraversa possono essere considerati di equilibrio, per cui vale l'equazione dell'adiabatica

$$pV^\gamma = \text{cost.}$$

Differenziando questa equazione,

$$\gamma p V^{\gamma-1} dV + V^\gamma dp = 0,$$

e sostituendo a dV e dp i valori di ΔV , e Δp , che sono piccoli, si ottiene la forza F :

$$F = -\frac{\gamma p A^2}{V} y.$$

Essa è dunque una forza di richiamo che determina oscillazioni armoniche, governate dall'equazione

$$m\ddot{y} = -\frac{\gamma p A^2}{V} y.$$

Le oscillazioni hanno periodo

$$\tau = 2\pi \sqrt{\frac{mV}{\gamma p A^2}},$$

da cui si ricava

$$\gamma = \frac{4\pi^2 mV}{A^2 p \tau^2}.$$

9. Trasformazioni adiabatiche reversibili

Ricordiamo che un sistema compie una trasformazione adiabatica quando non scambia energia termica con l'esterno; valgono le (5.10) e (5.11), capitolo 3. Consideriamo un gas ideale. Poiché

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{p}{R},$$

dalla (5.10), capitolo 3, omettendo l'indice S , si ha

$$\frac{dT}{dV} = -(\gamma - 1)\frac{p}{R} = -(\gamma - 1)\frac{T}{V}.$$

Separando le variabili

$$\frac{dT}{T} = -(\gamma - 1)\frac{dV}{V}$$

ed integrando, si ottiene

$$\ln T = -(\gamma - 1) \ln V + C.$$

Fissato uno stato iniziale T_0, V_0 di riferimento, la costante C risulta:

$$C = \ln T_0 + (\gamma - 1) \ln V_0;$$

pertanto l'equazione precedente diventa:

$$\ln \frac{T}{T_0} = (\gamma - 1) \ln \frac{V_0}{V}, \quad \frac{T}{T_0} = \frac{V_0^{\gamma-1}}{V^{\gamma-1}},$$

ovvero

$$TV^{\gamma-1} = T_0 V_0^{\gamma-1}, \quad (9.1)$$

che è l'equazione cercata nelle variabili T, V .

Se vogliamo esprimere la (9.1) nelle variabili p, V o T, p basta usare l'equazione di stato; si ottiene:

$$\begin{aligned} pV^\gamma &= p_0 V_0^\gamma \\ Tp^{(1-\gamma)/\gamma} &= T_0 p_0^{(1-\gamma)/\gamma}. \end{aligned} \quad (9.2)$$

In figura 10 è mostrato l'andamento delle adiabatiche e delle isoterme (curve tratteggiate) reversibili del gas ideale biatomico. Si osservi che la pendenza dell'adiabatica è in valore assoluto maggiore di quella dell'isoterma.

Infatti, consideriamo uno stato p_0, V_0 per il quale passano una isoterma ed una adiabatica, dove le pendenze delle due curve in quel punto sono entrambe negative; per l'isoterma si ha:

$$\left(\frac{dp}{dV}\right)_{V=V_0} = -\frac{p_0}{V_0};$$

per l'adiabatica:

$$\left(\frac{dp}{dV}\right)_{V=V_0} = -\gamma \frac{p_0}{V_0},$$

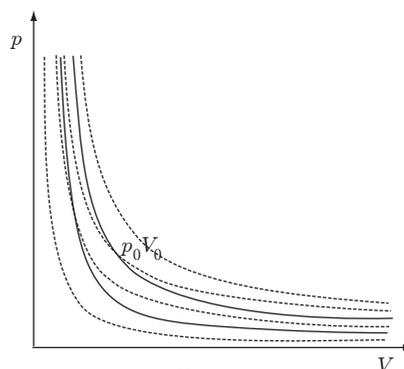


Fig. 10

e poiché $\gamma > 1$, risulta verificato quanto asserito.

Si può vedere inoltre che nell'espansione adiabatica la temperatura diminuisce; infatti dalla (9.1) si ha:

$$T = T_0 V_0^{\gamma-1} V^{1-\gamma},$$

da cui

$$\left(\frac{dT}{dV}\right)_{V=V_0} = (1-\gamma) \frac{T_0}{V_0},$$

ed essendo $\gamma > 1$, si verifica che, nell'espansione, la temperatura diminuisce. Si osservi che l'equazione dell'adiabatica reversibile può essere ottenuta usando direttamente la prima legge della termodinamica, relativa al gas ideale, ponendo $\delta Q = 0$. L'integrazione va eseguita nelle variabili T , V e ricordando che $C_p - C_V = R$.

Per un gas reale conviene usare la (5.8), capitolo 3 che, in virtù della (7.1), diventa:

$$C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \quad (9.3)$$

ESEMPIO

4) Gas di Van der Waals

Per la (9.3), si ha

$$C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{RT}{V-b};$$

omettendo l'indice S e separando le variabili,

$$\frac{dT}{T} + \frac{R}{C_V} \frac{dV}{V-b} = 0.$$

Integrando ed indicando con C una costante da determinare in corrispondenza ad uno stato di riferimento, si ha

$$\ln T + \frac{R}{C_V} \ln(V-b) = \ln C,$$

ossia

$$T(V-b)^{R/C_V} = C.$$

L'espressione dell'adiabatica nelle variabili V e p si può ottenere facendo uso dell'equazione di stato. Infatti:

$$T = \frac{1}{R} \left(p + \frac{a}{V^2}\right) (V-b),$$

e sostituendo nella precedente:

$$\frac{1}{R} \left(p + \frac{a}{V^2}\right) (V-b)^{1+R/C_V} = C.$$

10. Politropiche reversibili del gas ideale

L'esperienza mostra che in un sistema costituito da gas approssimabile al gas ideale, alcune trasformazioni caratteristiche: isocore, isobare, adiabatiche, isoterme, avvengono a calore molare o capacità termica costanti. Per le prime due il calore molare è rispettivamente C_V e C_p , per le adiabatiche zero, per le isoterme il valore è indeterminato: $\pm\infty$. È $+\infty$, se fornendo una quantità di calore lievemente superiore a quello necessario all'isoterma, si ottiene un aumento infinitesimo di temperatura, cosicché il calore molare è grandissimo e positivo; quindi al limite, per $dT = 0$, tende a $+\infty$. Si ha $-\infty$ se fornendo una quantità di calore lievemente inferiore, si ottiene una lieve diminuzione di temperatura; pertanto al limite, per $dT = 0$, il calore molare diventa infinitamente grande e negativo.

Vogliamo, ora, stabilire l'equazione di trasformazioni reversibili del gas ideale il cui calore molare sia assegnato e costante; una tale trasformazione si chiama politropica reversibile. Indicando con C_δ il calore molare, scriviamo la prima legge della termodinamica relativa alla trasformazione infinitesima:

$$\delta Q = C_\delta dT = C_V dT + p dV = C_V dT + RT \frac{dV}{V}, \quad (10.1)$$

la quale, essendo $C_p - C_V = R$, si può esprimere:

$$C_\delta dT = C_V dT + (C_p - C_V) T \frac{dV}{V},$$

$$(C_\delta - C_V) \frac{dT}{T} = (C_p - C_V) \frac{dV}{V},$$

$$\frac{dT}{T} = \frac{C_p - C_V}{C_\delta - C_V} \frac{dV}{V}.$$

Indicando con $\alpha = (C_p - C_V)/(C_\delta - C_V)$ ed integrando si ha:

$$\ln T = \alpha \ln V + C,$$

dove la costante C , come al solito, viene determinata in corrispondenza ad uno stato T_0, V_0 di riferimento. Pertanto l'equazione precedente diventa:

$$\ln T = \alpha \ln V + \ln T_0 - \alpha \ln V_0.$$

da cui:

$$\ln \frac{T}{T_0} = \alpha \ln \frac{V}{V_0}, \quad \Rightarrow \quad \frac{T}{V^\alpha} = \frac{T_0}{V_0^\alpha}. \quad (10.2)$$

Usando l'equazione di stato, si ha:

$$\begin{aligned} \frac{pV}{V^\alpha} &= \frac{p_0 V_0}{V_0^\alpha}, \\ pV^{1-\alpha} &= p_0 V_0^{1-\alpha}, \\ pV^\delta &= p_0 V_0^\delta, \end{aligned} \quad (10.3)$$

dove si è posto

$$\delta = 1 - \alpha = \frac{C_\delta - C_p}{C_\delta - C_V}.$$

Da questa relazione, assegnato δ , si ricava il calore molare della politropica:

$$C_\delta = \frac{C_V \delta - C_p}{\delta - 1}, \quad (10.4)$$

oppure, tenuto conto che $C_p = C_V + R$:

$$C_\delta = C_V + \frac{R}{1 - \delta}. \quad (10.5)$$

La (10.3) è l'equazione della politropica reversibile cercata, nelle variabili p e V . Essa può esprimere le equazioni di trasformazioni reversibili già note. Per $\delta = 0$ si ha l'isobara, per $\delta = 1$ l'isoterma, per $\delta = \gamma$ l'adiabatica, per $\delta = \infty$ l'isocora; infatti:

$$V = \lim_{\delta \rightarrow \infty} \frac{p_0^{1/\delta}}{p^{1/\delta}} V_0 = V_0.$$

In figura 11 sono mostrate alcune delle infinite politropiche passanti per un certo stato V_0 , p_0 . Il loro studio è più semplice se la (10.4) viene espressa come:

$$C_\delta = \frac{\delta - \gamma}{\delta - 1} C_V.$$

Si osserva che al crescere di δ da γ , adiabatica, fino ad infinito, C_δ cresce da zero fino a C_V ; si passa, cioè, dalla adiabatica all'isocora. Al diminuire di δ da γ ad 1, C_δ è negativo e decresce da 0 a $-\infty$; si passa dall'adiabatica all'isoterma. Infine, al diminuire di δ da 1 a $-\infty$, C_δ è positivo e decresce da $+\infty$ fino a C_V . La politropica passa dall'isoterma, all'isobara $\delta = 0$, fino alla isocora. Sono interessanti le politropiche con $\delta > 1$ e lievemente inferiore a γ , rappresentate da curve comprese tra l'isoterma e l'adiabatica. Esse hanno la caratteristica di essere trasformazioni reversibili non perfettamente adiabatiche con $C_\delta < 0$. Il fatto che il calore molare sia negativo non deve sorprendere; infatti la relazione $C_\delta = \delta Q/dT$ implica che nella trasformazione la temperatura diminuisce, $dT < 0$, anche se il gas assorbe calore e compie lavoro. Ciò significa, in accordo con la prima legge $dU = C_V dT = \delta Q - \delta \mathcal{L}$, che il lavoro compiuto è maggiore del calore assorbito, vale a dire $C_V dT < 0$ e quindi $dT < 0$.

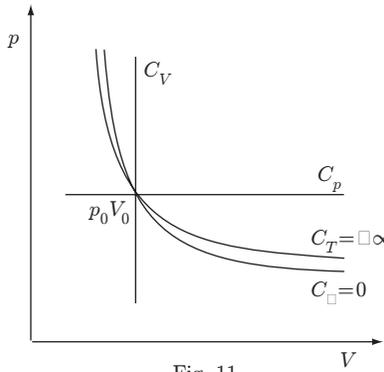


Fig. 11

È possibile ricavare il calore molare della politropica dalla (10.1). Dividendo per dT si ha

$$C_\delta = C_V + \frac{RT}{V} \frac{dV}{dT}. \quad (10.6)$$

Occorre determinare il termine dV/dT . Dalla (10.3) si ottiene

$$V = \left(\frac{p_0 V_0^\delta}{R} \right)^{1/(\delta-1)} T^{1/(1-\delta)};$$

derivando

$$\frac{dV}{dT} = \left(\frac{p_0 V_0^\delta}{R} \right)^{1/(\delta-1)} \frac{1}{1-\delta} T^{\delta/(1-\delta)};$$

ma, essendo $p_0 V_0^\delta / R = TV^{\delta-1}$, risulta

$$\frac{dV}{dT} = \frac{1}{1-\delta} VT^{-1}.$$

Infine, sostituendo nella (10.6), si ottiene la (10.5):

$$C_\delta = C_V + \frac{R}{1-\delta}.$$

ESEMPI

5) Lavoro reversibile in una politropica

$$\begin{aligned} \mathcal{L} &= \int_A^B p dV = p_0 V_0^\delta \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V^\delta} = \frac{p_0 V_0^\delta}{1-\delta} (V_B^{1-\delta} - V_A^{1-\delta}) \\ &= \frac{p_B V_B - p_A V_A}{1-\delta} = \frac{R(T_B - T_A)}{1-\delta}. \end{aligned}$$

Si noti che per l'isoterma, il lavoro assume la forma indeterminata $0/0$, a meno che nell'integrando non si ponga direttamente $\delta = 1$. Tuttavia, assunta δ come variabile corrente e applicando la regola di L'Hospital, si ottiene:

$$\begin{aligned} &\lim_{\delta \rightarrow 1} \frac{p_0 V_0^\delta (V_B^{1-\delta} - V_A^{1-\delta})}{1-\delta} \\ &= \lim_{\delta \rightarrow 1} \frac{p_0 V_0^\delta \ln V_0 (V_B^{1-\delta} - V_A^{1-\delta}) + p_0 V_0^\delta (V_A^{1-\delta} \ln V_A - V_B^{1-\delta} \ln V_B)}{-1} \\ &= p_0 V_0 (\ln V_B - \ln V_A) = RT \ln \frac{V_B}{V_A}. \end{aligned}$$

Il calore scambiato nella politropica è

$$Q = C_\delta(T_B - T_A) = \frac{\gamma - \delta}{1 - \delta} C_V(T_B - T_A).$$

Tenuto conto che $C_V/R = 1/(\gamma - 1)$, il rapporto tra calore scambiato e lavoro risulta

$$\frac{Q}{\mathcal{L}} = \frac{C_V(T_B - T_A)(\gamma - \delta)/(\delta - 1)}{R(T_B - T_A)/(\delta - 1)} = \frac{\gamma - \delta}{\gamma - 1},$$

costante lungo la trasformazione. Si osservi che tale rapporto è zero per una adiabatica; il lavoro è ottenuto a spese dell'energia interna; è uno per l'isoterma, in cui non si ha variazione di energia interna; è $\gamma/(\gamma-1)$ per una isobara; cresce e tende ad infinito passando dall'isobara all'isocora.

6) Una mole di gas ideale biatomico esegue una trasformazione reversibile del tipo $p = AV$, con A costante. Sapendo che il gas nella trasformazione raddoppia il volume e che la temperatura iniziale è $T = 330 \text{ K}$, calcolare il lavoro compiuto ed il calore molare della trasformazione.

$$\mathcal{L} = \int_V^{2V} p dV = A \int_V^{2V} V dV = A \left[\frac{V^2}{2} \right]_V^{2V} = \frac{3}{2} AV^2;$$

$$pV = RT, \quad \Rightarrow \quad AV^2 = RT, \quad \mathcal{L} = \frac{3}{2} RT = 3740 \text{ J}.$$

Essendo la trasformazione una politropica con $\delta = -1$,

$$C_\delta = C_V + \frac{R}{1 - \delta} = \frac{5}{2}R + \frac{1}{2}R = 3R = 24,9 \text{ J/mol} \cdot \text{K}.$$

5

Seconda legge della termodinamica

1. Sorgenti e macchine termiche

Sono stati finora considerati vari aspetti della termodinamica connessi con la conservazione dell'energia, espressa dalla prima legge, ma non sono stati stabiliti limiti entro i quali il calore può essere trasformato in energia meccanica. Questo problema, come si è accennato, è stato studiato da Carnot il quale riuscì a stabilire le condizioni che devono essere soddisfatte per trasformare il calore, allora "calorico", in lavoro, pur non essendo stata formulata, al suo tempo, la prima legge e non avendo chiaro il significato di calore e di energia interna.

Costituisce esperienza quotidiana l'osservazione di fenomeni naturali spontanei tipicamente irreversibili; per esempio, lo scorrere dei fiumi verso valle, il passaggio di calore da un corpo più caldo ad uno più freddo ed infiniti altri. Questi fenomeni danno luogo sempre a processi dissipativi ma, se opportunamente controllati, possono fornire lavoro utile; se l'acqua di un fiume viene incanalata, la sua energia potenziale può essere in buona parte trasformata in energia cinetica, direttamente utilizzabile. Analogamente, il passaggio di calore da un corpo più caldo ad uno più freddo può essere convenientemente sfruttato per ottenere lavoro, utilizzando dispositivi chiamati macchine termiche. Lo studio di tali macchine richiede l'introduzione di due concetti essenziali.

a) Si definisce sorgente termica o semplicemente *sorgente* un sistema la cui temperatura rimane costante qualunque sia la quantità di calore con essa scambiata (ceduta/assorbita). Una sorgente può essere realizzata mediante un corpo di capacità termica molto elevata oppure con un dispositivo di dimensioni finite, la cui temperatura, durante lo scambio di calore, viene mantenuta costante mediante un termoregolatore o congegni simili.

b) Si definisce *macchina termica* un dispositivo che scambiando calore con un certo numero di sorgenti, realizza opportune trasformazioni cicliche di un fluido, producendo lavoro meccanico. Poiché le trasformazioni sono cicliche, il fluido, alla fine del ciclo, ritorna nelle condizioni iniziali; nessuna variazione si è prodotta in esso. La prima legge della termodinamica assicura che la variazione di energia interna è pari a zero, e quindi la somma algebrica delle quantità di calore scambiate dalla macchina è uguale al lavoro meccanico prodotto. Si tenga presente che usando la frase *scambi di calore*, ci si riferisce genericamente al calore assorbito o ceduto dalla macchina. Le quantità di calore assorbite vengono prese col segno positivo, mentre quelle cedute col segno negativo; il lavoro compiuto dalla macchina è positivo se il ciclo è percorso in senso orario.

Ci si rende subito conto che per ottenere lavoro da una macchina che opera ciclicamente, non tutto il calore assorbito può essere trasformato in lavoro; una parte di esso viene ceduta a sorgenti a temperature inferiori rispetto alle sorgenti da cui è stato assorbito. Una macchina termica è di solito schematizzata come in figura 1, dove si è indicato con Q_A la somma delle quantità di calore assorbite, con \mathcal{L} il lavoro effettuato dalla macchina e con Q_C la somma delle quantità di calore cedute.

Si definisce rendimento della macchina la quantità

$$\eta = \frac{\mathcal{L}}{Q_A}, \quad (1.1)$$

che, per la prima legge della termodinamica, si scrive

$$\eta = \frac{Q_A - Q_C}{Q_A}, \quad (1.2)$$

grandezza sempre minore di uno.

La prima legge della termodinamica consentirebbe un rendimento pari ad uno perché non pone alcuna limitazione sulla possibilità di trasformare calore in lavoro e viceversa; una

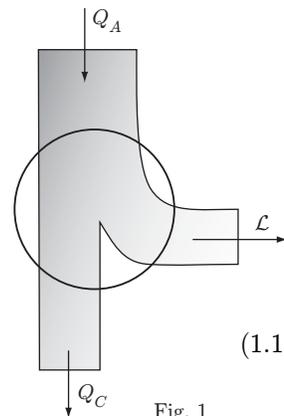


Fig. 1

macchina simile realizzerebbe un “moto perpetuo di seconda specie” in quanto si potrebbero sfruttare le enormi quantità di calore contenute nei mari, nell’atmosfera e nella terra, affrancandoci dai problemi energetici ed ambientali.

Una macchina ideale deve soddisfare alle seguenti condizioni:

- 1) il fluido che lavora deve essere omogeneo con equazione di stato nota e deve eseguire sempre la stessa trasformazione ciclica;
- 2) le trasformazioni devono essere tutte reversibili;
- 3) le sorgenti di calore devono essere conformi alla definizione data.

Queste condizioni non sono mai realizzate, tuttavia permettono uno studio sufficientemente accurato delle macchine termiche che vengono realizzate in pratica.

Va osservato che le macchine reali, di cui un esempio tipico è il motore a scoppio, non sono effettivamente cicliche come si è detto più sopra, ma piuttosto macchine che eseguono un certo processo a ripetizione perché il fluido si rinnova ad ogni ciclo; il loro rendimento è sempre minore di quello di una macchina ideale a causa di attriti e di altri fenomeni dissipativi; inoltre le sorgenti di calore non corrispondono sempre alla definizione che ne abbiamo dato.

2. Seconda legge della termodinamica

La realtà delineata nel paragrafo precedente, e cioè l’impossibilità di trasformare integralmente in lavoro il calore prelevato da una sola sorgente, conduce all’enunciazione della seconda legge della termodinamica, che può essere formulata in due modi diversi ma equivalenti; la prima formulazione (1850) è dovuta a William Thomson (Lord Kelvin).

*Non è possibile realizzare una trasformazione il cui **unico** risultato sia quello di trasformare in lavoro il calore prelevato da una sola sorgente.*

Ciò equivale a dire che non esistono macchine con rendimento uguale ad uno.

È importante sottolineare il significato dell’aggettivo **unico**. Infatti la trasformazione di calore in lavoro è consentita dalla prima legge ma nello stesso tempo si determinano altre variazioni nel sistema; si ottiene, infatti, oltre al lavoro, una variazione di energia interna; ma anche se questa variazione fosse nulla, come in una espansione isoterma reversibile del gas ideale, $Q = \mathcal{L}$, lo stato finale sarebbe diverso dallo stato iniziale poiché il volume finale è maggiore di quello iniziale; non è possibile realizzare una macchina in cui il volume del fluido aumenta indefinitamente mentre la pressione diminuisce fino a raggiungere il valore della pressione ambiente; a questo punto la trasformazione cessa ed il processo non può proseguire all’infinito.

La seconda formulazione è dovuta a Clausius:

*Non è possibile realizzare una trasformazione il cui **unico** risultato sia quello di trasferire calore da un corpo ad una certa temperatura ad un corpo a temperatura maggiore (Postulato di Clausius).*

Si badi anche qui all’aggettivo **unico**; infatti non è vietato il trasferimento di calore da un corpo ad un altro a temperatura maggiore, purché nello stesso tempo venga speso lavoro (frigoriferi). I due enunciati, per quanto possano apparire diversi, sono equivalenti; se si ammette la validità di uno dei due, risulta verificata la validità dell’altro e viceversa.

Supponiamo che l’enunciato di Lord Kelvin non sia vero: possiamo allora effettuare una trasformazione il cui unico risultato sia la trasformazione completa in lavoro del calore prelevato da una sola sorgente. È possibile quindi trasformare questo lavoro, ad esempio per attrito, di nuovo in calore per innalzare la temperatura di un corpo, qualunque sia la sua temperatura iniziale. In questo modo la trasformazione compiuta, ha come unico risultato il passaggio di calore da un corpo ad un altro a temperatura più alta; questo è in contrasto col postulato di Clausius.

Supponiamo ora, in contraddizione col postulato di Clausius, che sia possibile far passare spontaneamente calore da un corpo ad un altro a temperatura più alta. Mediante una macchina termica, potremmo utilizzare questo calore e produrre lavoro. Poiché la sorgente a temperatura più alta riceve e cede la stessa quantità di calore, non subisce variazioni. Il processo descritto, ha come unico risultato la trasformazione in lavoro di calore prelevato da una sola sorgente. Questo risultato è in contraddizione con l’enunciato di Lord Kelvin; si deduce che le due formulazioni della seconda legge sono equivalenti.

3. Ciclo di Carnot

Nel 1824, prima che fosse stabilita la prima legge della termodinamica, l'ingegnere francese N. L. Sadi Carnot nella sua opera intitolata "Sur la puissance motrice du feu" scriveva:

La produzione del moto in una macchina a vapore è sempre accompagnata da una circostanza che dovrebbe essere particolarmente osservata. Questa circostanza è il passaggio di calorico da un corpo in cui la temperatura è più elevata ad un altro in cui lo è meno. La capacità di produrre moto da parte del calorico è indipendente dagli agenti impiegati per svilupparlo; essa è determinata dalla temperatura dei corpi fra i quali avviene, come risultato finale, il trasferimento del calorico.

Ed ancora:

In base a quanto stabilito, possiamo correttamente confrontare l'energia motrice del calore con quella di una cascata: entrambe hanno un massimo invalicabile, che dipende dall'altezza e dalla quantità d'acqua o dalla differenza di temperatura e dalla quantità di calorico.

Ebbene, a parte il concetto di "calorico", Carnot ha stabilito due punti molto importanti:

- la reale sorgente di potenza motrice di una macchina è la differenza delle temperature tra cui essa opera,
- il fluido impiegato nella macchina non ha alcuna rilevanza ai fini del rendimento.

Questi concetti sono contenuti nel teorema che porta il suo nome e descritti per mezzo del ciclo da lui stesso ideato. In alcuni scritti, apparsi postumi, sembra che Carnot avesse previsto anche la legge di conservazione dell'energia e che avesse anche determinato l'equivalente meccanico del calore; sfortunatamente egli morì all'età di 36 anni durante un'epidemia di colera. Più tardi W. Thomson (Lord Kelvin) riprese le idee di Carnot adattandole alla teoria cinetica del calore, e ponendole nella forma oggi nota.

Un ciclo di Carnot, per definizione *reversibile*, viene effettuato da un fluido qualsiasi lungo quattro trasformazioni, figura 2:

- espansione isoterma AB a temperatura T_2 ; calore assorbito Q_2 ,
- espansione adiabatrica BC ; $Q = 0$,
- compressione isoterma CD a temperatura $T_1 < T_2$; calore ceduto Q_1 ,
- compressione adiabatrica DA ; $Q = 0$.

Il ciclo può essere eseguito da un qualunque sistema termodinamico che scambi calore esclusivamente con due sorgenti, quindi può essere chiuso solo con due trasformazioni adiabatiche.

In figura 3 sono mostrati: a) i cicli di Carnot ($ABCD$) di una sostanza pura nella regione del liquido, nella regione di coesistenza di liquido e vapore, nella regione del vapore e, b), il ciclo di Carnot del gas ideale. Poiché in ogni ciclo il fluido ritorna nelle condizioni iniziali, la variazione di energia interna è nulla e, per la prima legge, il lavoro compiuto è

$$\mathcal{L} = Q_2 - Q_1,$$

dove Q_2 e Q_1 sono, rispettivamente, le quantità di calore scambiate con le sorgenti a temperature T_2 e T_1 . Il rendimento del ciclo risulta:

$$\eta = \frac{\mathcal{L}}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}. \quad (3.1)$$

Dimostriamo ora il seguente teorema di Carnot: *Non esistono macchine termiche operanti tra due sorgenti il cui rendimento sia maggiore di quello di una macchina di Carnot funzionante tra le stesse temperature.*

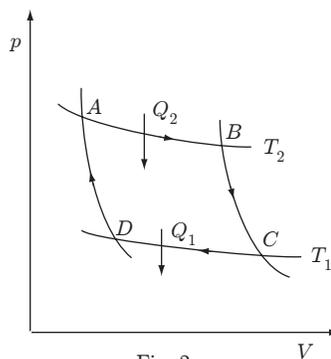


Fig. 2

Il teorema va dimostrato per assurdo; uno dei modi è il seguente.

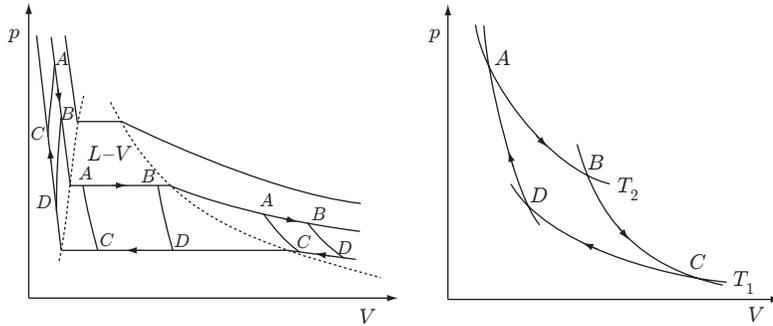


Fig. 3

Consideriamo una macchina di Carnot M ed una macchina M' , che lavorano entrambe tra le stesse sorgenti, figura 4. Le due macchine, per semplicità, si possono dimensionare in modo tale che le quantità di calore Q_2 e Q'_2 assorbite dalla sorgente a temperatura più alta siano uguali. Supponiamo che la macchina M' abbia rendimento maggiore della macchina di Carnot M , per definizione reversibile, cioè

$$\eta' > \eta,$$

ovvero

$$\frac{Q_2 - Q'_1}{Q_2} > \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2}.$$

Questa disuguaglianza implica:

$$\mathcal{L}' > \mathcal{L}, \quad Q'_1 < Q_1.$$

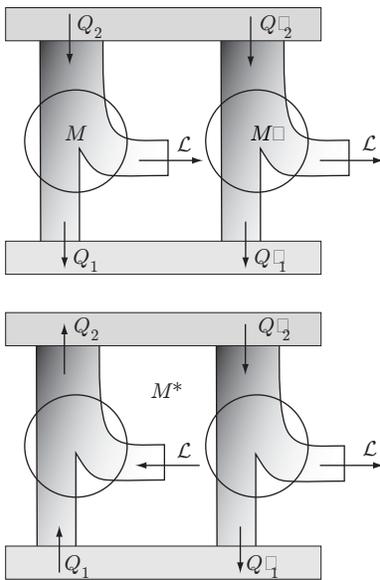


Fig. 4

Possiamo ora far funzionare la macchina di Carnot all'inverso, approfittando della sua reversibilità. Consideriamo infatti una macchina complessa M^* , costituita dalla macchina di Carnot M che lavora all'inverso e dalla macchina M' ; quest'ultima non assorbe calore dalla sorgente a temperatura T_2 , poiché le due macchine, per ipotesi, sono state dimensionate in modo tale da assorbire la stessa quantità di calore Q_2 e la macchina di Carnot, lavorando al contrario, la restituisce integralmente. Il risultato netto, ottenuto con la macchina complessa, è dunque quello di assorbire una quantità di calore $Q_1 - Q'_1 > 0$ dalla sorgente a temperatura T_1 e di trasformarla integralmente in lavoro $(\mathcal{L}' - \mathcal{L}) > 0$. Questo risultato è in contrasto con l'enunciato della seconda legge della termodinamica nella formulazione di Lord Kelvin; ne segue:

$$\eta' \leq \eta.$$

Il teorema di Carnot è completato dal seguente corollario: *Tutte le macchine reversibili funzionanti tra due sorgenti termiche assegnate hanno lo stesso rendimento.* La dimostrazione si può condurre in maniera analoga a quella precedente col risultato che, essendo entrambe le macchine reversibili, l'unica condizione accettabile è

$$\eta' = \eta.$$

È di grande importanza ricavare il rendimento del ciclo di Carnot di un gas ideale, figura 3 b); in questo caso il calore assorbito dalla sorgente a temperatura T_2 è

$$Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A},$$

e quello ceduto alla sorgente a temperatura T_1 :

$$Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_C}{V_D}.$$

Poiché dalle equazioni delle adiabatiche si ha

$$V_B^{\gamma-1} T_2 = V_C^{\gamma-1} T_1, \quad V_A^{\gamma-1} T_2 = V_D^{\gamma-1} T_1,$$

dividendo membro a membro, si ottiene:

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

Pertanto il rendimento risulta:

$$\eta = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}. \quad (3.2)$$

Il rendimento del ciclo di Carnot del gas ideale dipende solo dalle temperature delle sorgenti che, in questo caso, sono le temperature assolute.

Questo risultato è molto importante; infatti, nella dimostrazione del teorema di Carnot, non si è fatta alcuna ipotesi sulla natura del fluido che esegue il ciclo né sulla sua estensione né sul tipo di termometro usato per misurare le temperature delle sorgenti; le uniche grandezze in gioco sono le quantità di calore scambiate.

Possiamo dunque concludere che, in generale, il rendimento del ciclo di Carnot dipende solo dalle temperature delle sorgenti qualunque sia il termometro empirico con cui sono misurate.

ESEMPI

1) Due macchine di Carnot, M_1 ed M_2 , funzionano rispettivamente tra le sorgenti a temperature T_3 e T_2 e le sorgenti a temperatura T_2 e T_1 , con $T_3 > T_2 > T_1$. Le macchine sono dimensionate in modo tale che la prima cede alla sorgente intermedia lo stesso calore Q_2 che assorbe la seconda. Noti i rendimenti delle due macchine, $\eta_1 = 0,2$, $\eta_2 = 0,3$, calcolare il rendimento della macchina complessiva $M_1 + M_2$.

Poiché la sorgente a temperatura intermedia non interviene in quanto il calore ceduto dalla prima macchina è uguale a quello assorbito dalla seconda, il sistema è equivalente ad una macchina di Carnot operante tra T_3 e T_1 . Si ha

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_3}, \quad \eta_1 = 1 - \frac{T_2}{T_3}, \quad \eta_2 = 1 - \frac{T_1}{T_2},$$

$$\frac{T_1}{T_3} = \frac{T_2 T_1}{T_3 T_2} = (1 - \eta_1)(1 - \eta_2); \quad \Rightarrow \quad \eta = 1 - (1 - \eta_1)(1 - \eta_2) = 0,44.$$

2) Supponiamo ora che le macchine non siano reversibili. Il rendimento deve essere espresso mediante la definizione generale $\eta = 1 - Q_C/Q_A$ e non nella forma (3.2) valida solo per il ciclo di Carnot (per definizione reversibile). Si ha

$$\eta_1 = 1 - \frac{Q_2}{Q_3}, \quad \eta_2 = 1 - \frac{Q_1}{Q_2},$$

$$\eta = \frac{\mathcal{L}_1 + \mathcal{L}_2}{Q_3} = \frac{Q_3 - Q_2 + Q_2 - Q_1}{Q_3} = 1 - \frac{Q_1}{Q_3}.$$

Si verifica immediatamente che il rendimento della macchina complessiva è ancora dato da

$$\eta = 1 - (1 - \eta_1)(1 - \eta_2),$$

ma il suo valore, ferme restando le temperature delle sorgenti, sarà necessariamente minore di quello che si otterrebbe se le macchine fossero reversibili.

3) Una macchina di Carnot lavora tra le sorgenti alle temperature di 500°C e 0°C . La sorgente a temperatura inferiore è costituita da ghiaccio fondente. Supponendo che durante il funzionamento della macchina fondano 2 grammi di ghiaccio al secondo, determinare la potenza W che sviluppa la macchina. (calore di fusione del ghiaccio $\lambda_f = 80 \text{ cal/g}$).

Tenendo presente l'espressione del rendimento

$$\eta = \frac{\mathcal{L}}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2},$$

la potenza erogata dalla macchina può essere scritta:

$$W = \frac{\mathcal{L}}{\Delta t} = \frac{Q_2 T_2 - T_1}{\Delta t T_2}.$$

Poiché, nell'unità di tempo, il calore ceduto alla sorgente a 0°C è

$$\frac{Q_1}{\Delta t} = 2 \cdot 80 \text{ cal}/(s \cdot g),$$

dalle relazioni

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}, \quad \Rightarrow \quad Q_2 = Q_1 \frac{T_2}{T_1},$$

si ottiene:

$$W = \frac{Q_1 T_2 - T_1}{\Delta t T_1} = 1,2 \text{ kW}.$$

4) Ciclo Otto

È il ciclo del motore a scoppio a benzina. Supponiamo che il fluido sia assimilabile al gas ideale e che le trasformazioni siano reversibili anche se, in pratica, tali condizioni sono ben lontane dalla realtà. Il ciclo nel diagramma $V-p$ è mostrato in figura 5.

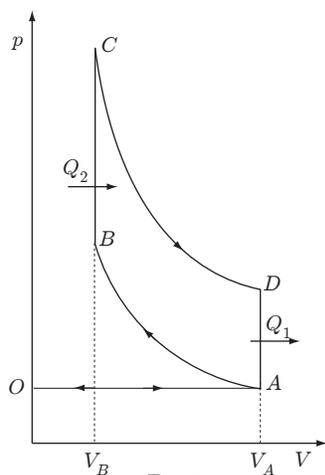


Fig. 5

Primo tempo: la miscela aria-benzina viene aspirata nel cilindro; la trasformazione è rappresentata dal tratto OA , ma non fa parte del ciclo. Secondo tempo: la miscela viene compressa rapidamente nel cilindro; la trasformazione è schematizzata da una compressione adiabatica AB ; quindi viene bruciata mediante la scintilla che scocca nella candela. Lo scoppio determina un aumento di temperatura e di pressione a volume costante; questa situazione è schematizzata dalla isocora BC con assorbimento di calore Q_2 . Terzo tempo: i prodotti della combustione provocano una rapida espansione con lavoro esterno; espansione adiabatica reversibile CD e ripristino del volume iniziale. A questo punto si apre la valvola di scarico e la pressione ritorna al valore iniziale; trasformazione isocora reversibile DA , lungo la quale viene ceduto calore all'ambiente. Quarto tempo: i gas combusti vengono espulsi; trasformazione AO che cancella la trasformazione iniziale OA . Il rendimento del ciclo è dato da

$$\eta = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{nC_V(T_D - T_A)}{nC_V(T_C - T_B)}.$$

Essendo CD e AB adiabatiche reversibili per le quali si può scrivere:

$$T_D V_D^{\gamma-1} = T_C V_C^{\gamma-1}, \quad T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1};$$

sottraendo membro a membro, si ha

$$(T_D - T_A) V_A^{\gamma-1} = (T_C - T_B) V_B^{\gamma-1}, \quad \Rightarrow \quad \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B} = \left(\frac{V_B}{V_A} \right)^{\gamma-1};$$

sostituendo nell'espressione del rendimento si ottiene:

$$\eta = 1 - \frac{1}{(V_A/V_B)^{\gamma-1}}.$$

Chiamiamo rapporto di compressione il rapporto tra il volume iniziale e quello finale; questo rapporto, in pratica, non può superare 10 perché altrimenti si avrebbe autocombustione della miscela; assumendo $V_A/V_B = 9$ e $\gamma = 1,5$, si ottiene per il rendimento circa 0,67. Il rendimento di un motore a scoppio reale è circa 0,33 a causa dell'attrito e della irreversibilità delle trasformazioni.

5) Ciclo Diesel

Il ciclo Diesel eseguito dal gas ideale è mostrato in figura 6; lungo OA viene aspirata solo aria che successivamente viene compressa adiabaticamente nella trasformazione AB ; a questo punto viene iniettato il gasolio, dosato in modo tale che la combustione della miscela aria-gasolio, causata dalla elevata temperatura raggiunta dall'aria, avvenga a pressione costante; trasformazione BC . Successivamente le varie fasi sono le stesse di quelle del motore a benzina.

Il rendimento è

$$\eta = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{n C_V (T_D - T_A)}{n C_p (T_C - T_B)} = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{T_D (1 - T_A/T_D)}{T_C (1 - T_B/T_C)}.$$

Dalle equazioni delle isobare e delle adiabatiche si ha:

$$\frac{V_C}{V_B} = \frac{T_C}{T_B}, \quad T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1}, \quad T_D V_D^{\gamma-1} = T_C V_C^{\gamma-1};$$

per mezzo delle quali il rendimento diventa:

$$\begin{aligned} \eta &= 1 - \frac{1}{\gamma} \left(\frac{V_C}{V_A} \right)^{\gamma-1} \frac{1 - (T_B/T_C)(V_B/V_C)^{\gamma-1}}{1 - V_B/V_C} \\ &= 1 - \frac{1}{\gamma} \left(\frac{V_C}{V_A} \right)^{\gamma-1} \frac{1 - (V_B/V_C)^\gamma}{1 - V_B/V_C}. \end{aligned}$$

Infine, moltiplicando numeratore e denominatore per V_C/V_A , si ottiene:

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{(V_C/V_A)^\gamma - (V_B/V_A)^\gamma}{V_C/V_A - V_B/V_A}.$$

Il rendimento dipende dai rapporti di espansione e di compressione, definiti rispettivamente da

$$r_E = \frac{V_A}{V_C}, \quad r_C = \frac{V_A}{V_B}.$$

Il motore Diesel presenta vantaggi rispetto al motore a benzina in quanto il rapporto di compressione si può rendere più elevato.

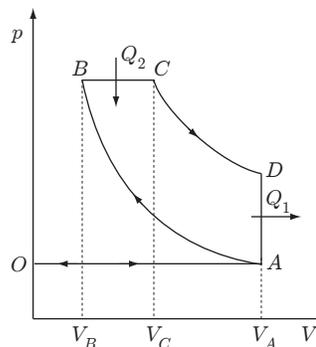


Fig. 6

5. Macchine frigorifere

Si è accennato al fatto che le macchine termiche possono lavorare percorrendo il ciclo in senso inverso. In tal caso la macchina, se lavora tra due sorgenti, preleva calore da una sorgente fredda e lo cede ad una sorgente a temperatura più elevata, utilizzando lavoro. In figura 7 è schematizzata una macchina frigorifera che lavora tra due sorgenti. La sorgente a temperatura più alta riceve una quantità di calore $Q_2 = Q_1 + \mathcal{L}$, con \mathcal{L} lavoro esterno assorbito dalla macchina. Si definisce efficienza frigorifera e il rapporto tra il calore prelevato dalla sorgente fredda e il lavoro impiegato:

$$e = \frac{Q_1}{\mathcal{L}} = \frac{Q_1}{Q_2 - Q_1}; \quad (5.1)$$

quantità che può essere maggiore di uno.

Per aumentare l'efficienza frigorifera si cerca di rendere minimo il lavoro assorbito. In base al teorema di Carnot, applicato al ciclo inverso, si ottiene l'efficienza massima della macchina di Carnot inversa:

$$e_m = \frac{T_1}{T_2 - T_1}; \quad (5.2)$$

essa è inversamente proporzionale al salto di temperatura, quindi diminuisce al suo aumentare. Un aspetto molto importante delle macchine frigorifere è la loro utilizzazione come pompe di calore, cioè per il riscaldamento di ambienti, prelevando calore dall'esterno. Questo uso è termodinamicamente conveniente; infatti normalmente si usa riscaldare gli ambienti mediante termosifoni o stufe elettriche: in questo modo si ottiene una trasformazione di energia di natura più pregiata in calore, quindi un degrado

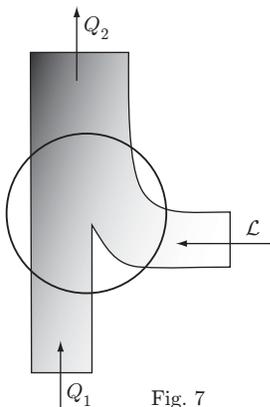


Fig. 7

dell'energia. In ogni caso, il rapporto:

$$\frac{\text{Quantità di calore ottenuto}}{\text{Lavoro utilizzato}} < 1.$$

Se si vuole sfruttare al meglio l'energia impiegata, si possono usare le pompe di calore rendendo massimo il rapporto tra il calore riversato nell'ambiente da riscaldare e l'energia impiegata, cioè il rapporto Q_2/\mathcal{L} . Questo rapporto, in base al teorema di Carnot per una macchina reversibile, risulta

$$\frac{Q_2}{\mathcal{L}} = \frac{Q_2}{Q_2 - Q_1} = \frac{T_2}{T_2 - T_1} = \frac{T_2 - T_1 + T_1}{T_2 - T_1} = 1 + e_m \quad (5.3)$$

ed sempre maggiore di 1. Inoltre, se il salto di temperatura è modesto, come si verifica nelle regioni temperate, l'uso delle pompe di calore per il riscaldamento di ambienti risulta energeticamente favorevole.

ESEMPI

1) Un condizionatore preleva 107 J/h da un ambiente a temperatura $T_1 = 293 \text{ K}$, mentre all'esterno la temperatura è $T_2 = 310 \text{ K}$; supponendo che possa essere assimilato ad una macchina di Carnot inversa, si determini la potenza assorbita ed il calore Q_2 ceduto alla sorgente a temperatura più elevata.

Per le (5.1) e (5.2) si ha

$$W = \frac{\mathcal{L}}{\Delta t} = \frac{1}{\Delta t} \frac{Q_1}{e_m} = \frac{Q_1}{\Delta t} \frac{T_2 - T_1}{T_1} = 161 \text{ W};$$

$$Q_2 = Q_1 + \mathcal{L} = 1,058 \cdot 10^7 \text{ J/h}$$

2) Una pompa di calore ideale viene utilizzata per mantenere a 20°C l'interno di un ambiente, mentre la temperatura esterna è di 5°C . Calcolare il lavoro necessario e confrontarlo con l'energia dissipata da una stufa elettrica usata per lo stesso scopo.

Per la (5.3), il lavoro occorrente per fornire all'ambiente il calore Q_2 è dato da

$$\mathcal{L}_1 = Q_2 \frac{T_2 - T_1}{T_2}.$$

D'altra parte il calore Q_2 è proprio uguale all'energia \mathcal{L}_2 che dovrebbe dissipare la stufa elettrica per scaldare l'ambiente. Quindi:

$$\frac{Q_2}{\mathcal{L}_1} = \frac{\mathcal{L}_2}{\mathcal{L}_1} = \frac{T_2}{T_2 - T_1} = 19,5.$$

In realtà questo rapporto è certamente minore, però il risultato mostra come l'uso delle pompe di calore per il riscaldamento di ambienti, sia più conveniente.

6. Temperatura termodinamica

Il teorema di Carnot stabilisce che il rendimento di una macchina di Carnot è funzione delle sole temperature delle sorgenti, misurate mediante un qualunque termometro empirico.

Dette θ_2 e θ_1 le temperature delle sorgenti, dall'espressione del rendimento della macchina di Carnot,

$$\eta = 1 - \frac{Q_1}{Q_2},$$

si deduce che il rapporto:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(\theta_1, \theta_2),$$

è funzione delle sole temperature. La funzione f gode della seguente proprietà:

$$f(\theta_1, \theta_2) = \frac{f(\theta_0, \theta_2)}{f(\theta_0, \theta_1)},$$

qualunque sia la sorgente a temperatura θ_0 . Per dimostrare questa proposizione consideriamo, accanto alla macchina M , due macchine di Carnot M_1 e M_2 che lavorano rispettivamente tra le sorgenti a temperature θ_1, θ_0 e θ_2, θ_0 . Supponendo che M_1 assorba dalla sorgente a temperatura θ_1 la quantità di calore Q_1 che ha ceduto la macchina M , e ceda una quantità di calore Q_0 alla sorgente a temperatura θ_0 , possiamo scrivere

$$\frac{Q_1}{Q_0} = f(\theta_0, \theta_1). \quad (6.1)$$

Analogamente per la macchina M_2 ; questa assorba una quantità di calore Q_2 dalla sorgente a temperatura θ_2 e ceda una quantità di calore Q'_0 alla sorgente a temperatura θ_0 ; quindi:

$$\frac{Q_2}{Q'_0} = f(\theta_0, \theta_2), \quad (6.2)$$

Senza ledere la generalità, possiamo dimensionare la macchina M_2 in modo tale che $Q'_0 = Q_0$, perciò dal rapporto tra la (6.1) e la (6.2) si ottiene:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{f(\theta_0, \theta_1)}{f(\theta_0, \theta_2)}.$$

Questa relazione è del tutto generale, qualunque sia la sorgente a temperatura θ_0 . Infatti, approfittando della reversibilità delle macchine, consideriamo una macchina complessa $M_1 +$

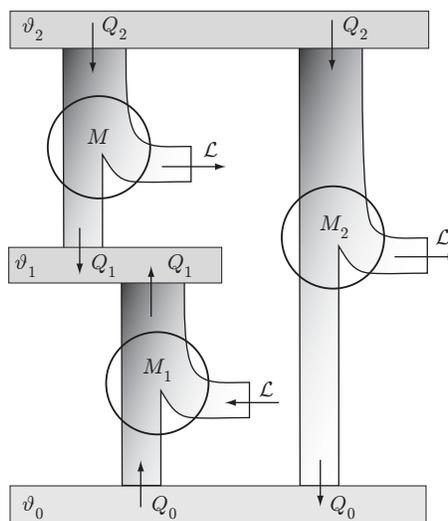


Fig. 8

M_2 , costituita da M_1 che lavora in senso inverso tra θ_0 e θ_1 , e da M_2 che lavora in senso diretto tra θ_2 e θ_0 , figura 8. In questo modo M_1 preleva la quantità di calore Q_0 e cede la quantità di calore Q_1 , esattamente uguale a quella che aveva ceduto la macchina M . Pertanto la macchina complessa $M_1 + M_2$ equivale alla macchina M che lavora tra θ_2 e θ_1 ; la sorgente a temperatura θ_0 non interviene e per questo motivo può essere scelta arbitrariamente. In definitiva, si si ha:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(\theta_1, \theta_2) = \frac{f(\theta_0, \theta_1)}{f(\theta_0, \theta_2)}.$$

Ora, poiché θ_0 non interviene, la funzione $f(\theta, \theta_0)$ deve essere fattorizzabile nella forma $\theta_0\psi(\theta)$, in altri termini $f(\theta, \theta_0)$ deve essere una funzione della sola θ ; si ha dunque:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\psi(\theta_1)}{\psi(\theta_2)}. \quad (6.3)$$

La (6.3) stabilisce una proporzionalità diretta tra la quantità di calore scambiata con le sorgenti e la grandezza $\psi(\theta)$, che chiamiamo *temperatura termodinamica*. Essa fu proposta per la prima volta da Lord Kelvin, ed ha il vantaggio, per il teorema di Carnot, di non dipendere dalla natura, e quindi dall'equazione di stato, del fluido che compie il ciclo.

D'altra parte si è visto che il rendimento del ciclo di Carnot del gas ideale dipende dalla temperatura assoluta, per cui possiamo scrivere:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} = \frac{\psi(\theta_1)}{\psi(\theta_2)}.$$

Da questa relazione si deduce che la scala delle temperature assolute è proporzionale alla scala delle temperature termodinamiche. Se, per la scala delle temperature termodinamiche, si assume lo stesso punto di riferimento della scala assoluta, punto triplo dell'acqua, e si scelgono le stesse unità di misura, le due scale coincidono.

6

Entropia

1. Premessa

Il concetto di entropia, da $\tilde{\eta}$ $\tau\rho\sigma\pi\acute{\eta}$, trasformazione, non è semplice perché non può scaturire dai principi generali di conservazione della Fisica che finora hanno costituito il fondamento di tutte le nostre considerazioni. Dell'entropia si possono dare definizioni diverse, tutte ugualmente corrette, ma che a prima vista possono apparire non correlate, col risultato di rendere più misterioso questo concetto e di generare una certa confusione. Questa grandezza è stata introdotta nel 1865 da Clausius come funzione di stato, in grado di dare forma matematica alla seconda legge della termodinamica e consentire la valutazione quantitativa dell'irreversibilità di un processo.

In questo capitolo, partendo dalla teoria delle macchine termiche verrà dimostrata l'esistenza di questa funzione e saranno descritti i metodi per il suo calcolo numerico; nel prossimo capitolo sarà stabilito il legame tra entropia e seconda legge della termodinamica attraverso lo studio dei processi irreversibili, e qui il suo significato apparirà chiaro.

2. Macchine funzionanti con più sorgenti, teorema di Clausius

Dalla (3.2), capitolo 5, che esprime il rendimento del ciclo di Carnot, si ottiene

$$\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} = 0, \quad (2.1)$$

dove Q_1 e Q_2 sono le quantità di calore scambiate dalla macchina con le sorgenti a temperatura T_1 e T_2 , intese come grandezze algebriche. In accordo con la convenzione adottata finora, il calore Q_1 ceduto dalla macchina è negativo, mentre il calore Q_2 assorbito è positivo. Poiché in un ciclo lo stato termodinamico del fluido resta invariato, mentre varia lo stato delle sorgenti, molte volte conviene porre l'attenzione sulle sorgenti e, analogamente, considerare positivo il calore da esse assorbito e negativo quello ceduto.

Per una macchina reale operante tra le stesse sorgenti, indicando con $Q^{(R)}$ il calore scambiato, valgono le relazioni:

$$\frac{Q_1^{(R)}}{T_1} + \frac{Q_2^{(R)}}{T_2} < 0, \quad \frac{Q_1^{(R)}}{T_1} + \frac{Q_2^{(R)}}{T_2} > 0, \quad (2.2)$$

secondo che si ponga l'attenzione sulla macchina oppure sulle sorgenti. Infatti, il teorema di Carnot stabilisce che ogni macchina reale ha rendimento minore di quella di Carnot:

$$1 - \frac{Q_1^{(R)}}{Q_2^{(R)}} < 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}, \quad \Rightarrow \quad -\frac{Q_1^{(R)}}{Q_2^{(R)}} < -\frac{T_1}{T_2},$$

$$\frac{Q_2^{(R)}}{T_2} - \frac{Q_1^{(R)}}{T_1} < 0,$$

oppure, considerando Q come quantità algebrica:

$$\frac{Q_1^{(R)}}{T_1} + \frac{Q_2^{(R)}}{T_2} < 0.$$

Si sottolinea che nella relazione precedente si è fatto riferimento alla macchina. Se, viceversa, si considerano le sorgenti la disuguaglianza cambia di segno, ossia

$$\frac{Q_1^{(R)}}{T_1} + \frac{Q_2^{(R)}}{T_2} > 0.$$

È facile estendere le considerazioni precedenti ad una macchina che scambia calore con più sorgenti. Si consideri infatti una macchina reversibile che scambia calore con le sorgenti alle temperature T_1, T_2, T_3, T_4 , secondo il ciclo $ABCDEFGHA$, costituito da isoterme e adiabatiche reversibili, mostrato in figura 1.

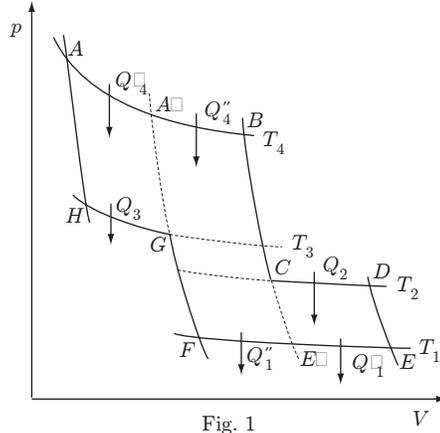


Fig. 1

Il ciclo può essere suddiviso nei cicli di Carnot: $AA'GHA$, $A'BE'FA'$, $CDEE'C$. Per ognuno dei cicli si ha:

$$\frac{Q_4'}{T_4} + \frac{Q_3}{T_3} = 0, \quad \frac{Q_4''}{T_4} + \frac{Q_1''}{T_1} = 0, \quad \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1'}{T_1} = 0. \quad (2.3)$$

Sommando le (2.3) e tenuto conto che $Q_4' + Q_4'' = Q_4$ e $Q_1' + Q_1'' = Q_1$, si ottiene:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} + \frac{Q_4}{T_4} = 0. \quad (2.4)$$

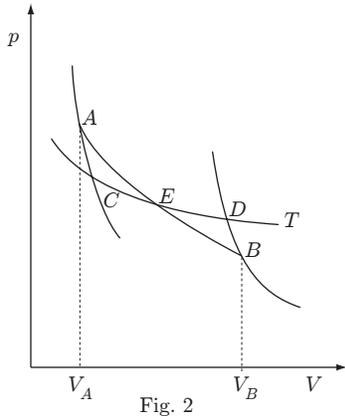


Fig. 2

Se la macchina reversibile scambia calore con n sorgenti, si ha

$$\sum_1^n \frac{Q_i}{T_i} = 0, \quad (2.5)$$

sia che si ponga l'attenzione sul calore scambiato dalla macchina o sistema che sul calore scambiato dalle sorgenti; infatti in entrambi i casi T è una grandezza positiva, mentre le quantità di calore sono positive o negative. La (2.5) va estesa ad un ciclo reversibile qualsiasi, in cui si può ritenere che il numero delle sorgenti sia estremamente grande e le quantità di calore, scambiate con ciascuna sorgente, diventino molto piccole, ossia:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (2.6)$$

Limitandosi a sistemi descritti da due variabili di stato, per esempio V e p , consideriamo un elemento di trasformazione reversibile che congiunga due stati A e B molto vicini, figura 2. È sempre possibile tracciare le adiabatiche che passano per A e B e scegliere una particolare isoterma, a temperatura T , che renda uguali le aree ACE ed EBD . Nel ciclo elementare $ABDCA$ la variazione di energia interna è nulla, $\Delta U = 0$, ed essendo uguali le aree considerate, $\mathcal{L} = 0$; segue che $\sum Q_i = 0$. Poiché lungo le adiabatiche non viene scambiato calore, si conclude che $Q_{AB} = Q_{CD}$. In altri termini, si è trovata una successione di trasformazioni reversibili: adiabatica, isoterma e una seconda adiabatica, tale che il calore scambiato con la sorgente a temperatura T lungo il tratto elementare CD di isoterma, sia uguale a quello scambiato lungo la trasformazione elementare AB . Da questo ragionamento

discende che se, nel diagramma p - V , si considera un ciclo qualsiasi, è lecito tracciare un insieme di adiabatiche e isoterme reversibili, come mostrato in figura 3, in modo che l'area del ciclo considerato sia uguale a quella del ciclo a tratti così prodotto.

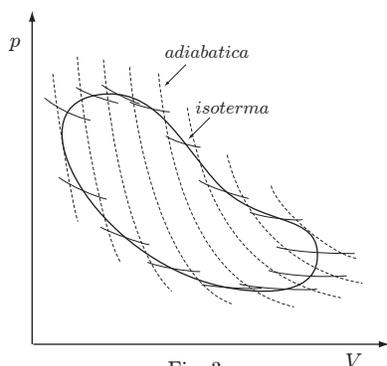


Fig. 3

È chiaro che in tale ciclo vale la (2.5) e che il calore scambiato con le sorgenti, lungo i tratti di isoterma, è uguale a quello scambiato nel ciclo assegnato. Se si considera un insieme di adiabatiche e di isoterme sufficientemente elevato, il ciclo a tratti può essere approssimato a quello considerato; pertanto è lecito applicare la relazione (2.6). Queste considerazioni sono limitate a sistemi descritti da due variabili termodinamiche, in cui è possibile definire univocamente le curve adiabatiche reversibili. Una dimostrazione più generale è la seguente. Consideriamo una macchina reversibile M che funzioni scambiando calore con n sorgenti a temperature T_1, T_2, \dots, T_n . In conformità con la (2.5), si

ha:

$$\sum_1^n \frac{Q_i}{T_i} = 0.$$

Associamo a questa macchina, figura 4, n macchine di Carnot, operanti tra le stesse sorgenti ed una sorgente arbitraria a temperatura T_0 , dimensionate in modo da scambiare le stesse quantità di calore che la macchina M scambia con le sorgenti assegnate.

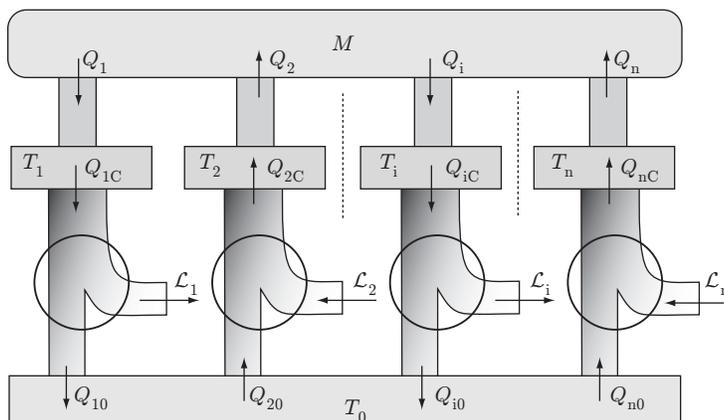


Fig. 4

Precisamente ciascuna delle macchine di Carnot cede o preleva lo stesso calore che M preleva o cede alla sorgente a temperatura T_i ; in altri termini, indicando con Q_{iC} il calore scambiato dalla macchina di Carnot e con Q_i quello scambiato da M , è

$$Q_{iC} + Q_i = 0;$$

in questo modo lo stato delle n sorgenti resta inalterato. Tenuto conto della relazione precedente che implica $Q_{iC} = -Q_i$, per ciascuna macchina di Carnot si deve avere

$$\frac{Q_{iC}}{T_i} + \frac{Q_{i0}}{T_0} = 0, \quad \Rightarrow \quad Q_{i0} = -T_0 \frac{Q_{iC}}{T_i} = T_0 \frac{Q_i}{T_i},$$

Il sistema M' complessivo, costituito da M e dalle macchine di Carnot associate, ha scambiato calore esclusivamente con la sorgente a temperatura T_0 ; tale calore risulta

$$Q_0 = \sum_1^n Q_{i0} = T_0 \sum_1^n \frac{Q_i}{T_i}.$$

Poiché il sistema M' ritorna nello stato iniziale, $\Delta U = 0$, il lavoro compiuto è pari alla somma delle quantità di calore scambiate, ossia:

$$\mathcal{L} = Q_0 = T_0 \sum_1^n \frac{Q_i}{T_i}.$$

Come unico risultato si è ottenuto la trasformazione in lavoro del calore Q_0 scambiato con la sola sorgente a temperatura T_0 , in contrasto con la seconda legge della termodinamica, nella formulazione di Lord Kelvin. Poiché $T_0 > 0$, deve essere

$$\sum_1^n \frac{Q_i}{T_i} = 0.$$

Se il sistema M' è sede di processi irreversibili, ponendo l'attenzione sulle quantità di calore scambiate dal sistema, è possibile che si abbia $Q_0 < 0$. Ciò significa che il sistema cede calore alla sorgente; lavoro meccanico è stato convertito in calore a causa di effetti dissipativi. Evidentemente non può sussistere il caso in cui si abbia $Q_0 > 0$ poiché, per quanto si è detto più sopra, viene violata la seconda legge della termodinamica. Pertanto, includendo i processi irreversibili, si ha:

$$\sum_1^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0, \quad (2.7)$$

dove il segno di disuguaglianza vale se il sistema è irreversibile.

Estrapolando il risultato ottenuto ad un sistema che scambia calore con un insieme continuo di sorgenti, la (2.7) diventa:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (2.8)$$

Tale relazione costituisce il *teorema di Clausius*.

Va osservato che questa dimostrazione non è limitata a sistemi descritti da una coppia di variabili termodinamiche ed inoltre, avendo come riferimento il teorema di Carnot, presenta il vantaggio di includere sistemi più generali che sono sede di processi irreversibili.

ESEMPI

1) Conduzione di calore attraverso una sbarra da una sorgente a temperatura T_2 ad una sorgente a temperatura $T_1 < T_2$.

È un caso molto semplice di processo in cui non è coinvolta una macchina. Le quantità di calore Q_2 e Q_1 , ceduta ed assorbita dalle due sorgenti, sono uguali ma di segno opposto; ponendo ad esempio $T_2 = 400 \text{ K}$, $T_1 = 200 \text{ K}$, $Q_2 = 800 \text{ J}$, $Q_1 = -800 \text{ J}$, si ha

$$\sum \frac{Q_i}{T_i} = \frac{800}{400} - \frac{800}{200} = -2 \text{ J/K},$$

il processo è irreversibile.

2) Una macchina termica scambia le quantità di calore $Q_1 = -300 \text{ cal}$, $Q_2 = 60 \text{ cal}$, $Q_3 = 550 \text{ cal}$, con tre sorgenti: $T_1 = 300 \text{ K}$, $T_2 = 400 \text{ K}$, $T_3 = 1000 \text{ K}$. Stabilire se la macchina è reversibile e calcolarne il rendimento.

Per una macchina reversibile si deve avere $\sum Q_i/T_i = 0$; nel nostro caso:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} = -0,3 \text{ cal/K};$$

pertanto la macchina non è reversibile. Il rendimento è

$$\eta = \frac{\mathcal{L}}{Q_a} = \frac{Q_2 + Q_3 - Q_1}{Q_2 + Q_3} = 0,51.$$

Il rendimento massimo si ha quando la macchina è reversibile; in queste condizioni, ad esempio, ferme restando Q_2 e Q_3 , il calore scambiato con la sorgente a temperatura T_1 , dev'essere tale da soddisfare la relazione

$$\frac{Q'_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} = 0, \quad \Rightarrow \quad Q'_1 = -210 \text{ cal}$$

$$\eta_{max} = \frac{\mathcal{L}'}{Q_a} = 0,65.$$

3. Entropia

Se il ciclo è reversibile nella (2.8) vale il segno di uguaglianza; ciò implica, come molte volte si è visto in precedenza, l'esistenza di una funzione di stato chiamata *entropia* e indicata usualmente col simbolo S . Infatti, consideriamo un sistema che da uno stato iniziale A passa ad uno stato finale B , entrambi di equilibrio. Partendo da A , il sistema può raggiungere B attraverso la trasformazione reversibile $A(a)B$ e quindi ritornare in A attraverso la trasformazione reversibile $B(b)A$, come indicato in figura 5; il ciclo ottenuto è reversibile, pertanto si ha

$$\int_{A,(a)}^B \frac{\delta Q}{T} + \int_{B,(b)}^A \frac{\delta Q}{T} = 0,$$

oppure:

$$\int_{A,(a)}^B \frac{\delta Q}{T} = - \int_{B,(b)}^A \frac{\delta Q}{T} = \int_{A,(b)}^B \frac{\delta Q}{T}.$$

Essendo le trasformazioni (a) e (b) completamente arbitrarie, si deduce che il valore dell'integrale è indipendente da esse; pertanto resta dimostrata l'esistenza della funzione di stato entropia. Indicando con S_B ed S_A i valori che assume tale funzione in corrispondenza agli stati A e B , la variazione di entropia del sistema viene espressa da

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q}{T}. \quad (3.1)$$

L'integrale va calcolato mediante una qualunque trasformazione reversibile o insieme di trasformazioni reversibili, lungo le quali δQ è definito, congiungenti gli stati A e B , purché tali stati siano di equilibrio termodinamico. Deduciamo inoltre che il rapporto tra la quantità infinitesima di calore e la temperatura alla quale viene scambiata è un differenziale esatto; in altri termini: mentre δQ non è un differenziale esatto, il fattore integrante $1/T$ lo ha reso tale, cioè

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (3.2)$$

Notiamo ancora che l'entropia, come tutte le funzioni di stato, è definita a meno di una costante arbitraria; per un sistema termodinamico è possibile scegliere uno stato di riferimento arbitrario S_0 , ed in base a questo definire la funzione entropia

$$S = \int \frac{\delta Q}{T} + S_0.$$

Poiché in termodinamica classica, in generale, interessano le variazioni di entropia tra gli stati di equilibrio iniziali e finali, lo stato di riferimento non interviene; d'altra parte la sua valutazione è possibile essenzialmente per mezzo della terza legge della termodinamica statistica o con considerazioni statistiche.

La necessità che gli stati iniziale e finale siano di equilibrio nasce dal fatto che la trasformazione lungo la quale va calcolata la variazione di entropia deve essere reversibile, cioè

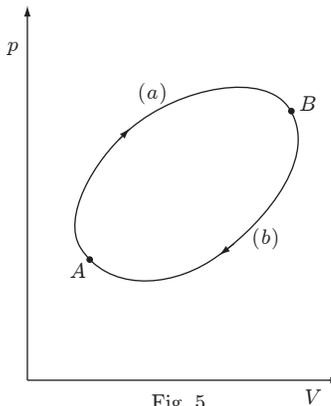


Fig. 5

deve essere una successione di stati di equilibrio. Ne segue che, per motivi di continuità, anche gli stati estremi devono essere di equilibrio.

L'entropia è una grandezza estensiva; se consideriamo due sistemi in cui le variazioni di entropia sono ΔS_1 e ΔS_2 , la variazione di entropia del sistema complessivo è la somma delle due. Questa proprietà segue dal fatto che l'energia interna, il lavoro, il calore sono grandezze estensive e pertanto lo stesso vale per l'entropia; la sua unità di misura, nel SI, è il J/K .

4. Variazione di entropia del gas ideale

Se il sistema è costituito da un gas ideale ed il lavoro è compiuto da forze di pressione, per la prima legge della termodinamica si ha

$$\delta Q = nC_V dT + p dV.$$

Allora per la (3.1), la variazione di entropia di n moli di gas si scrive:

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{nC_V dT + p dV}{T}, \quad (4.1)$$

essendo C_V il calore molare a volume costante.

Si tenga presente che, per quanto detto nel paragrafo precedente, il gas può passare, reversibilmente o irreversibilmente, dallo stato iniziale a quello finale purché questi siano di equilibrio termodinamico. Esaminiamo ora alcuni casi.

TRASFORMAZIONE ISOTERMA

Gli stati iniziale e finale sono alla stessa temperatura;

$$\Delta S = \int_A^B \frac{p dV}{T} = nR \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_B}{V_A} = nR \ln \frac{p_A}{p_B}.$$

TRASFORMAZIONE ISOCORA

$$\Delta S = n \int_{T_A}^{T_B} C_V \frac{dT}{T},$$

e se C_V , nell'intervallo considerato, non dipende dalla temperatura:

$$\Delta S = nC_V \int_{T_A}^{T_B} \frac{dT}{T} = nC_V \ln \frac{T_B}{T_A} = nC_V \ln \frac{p_A}{p_B}.$$

POLITROPICA REVERSIBILE

$$\Delta S = nC_\delta \int_{T_A}^{T_B} \frac{dT}{T} = nC_\delta \ln \frac{T_B}{T_A} = nC_\delta \ln \left(\frac{V_A}{V_B} \right)^{\delta-1}.$$

ADIABATICA REVERSIBILE

$$\Delta S = 0.$$

TRASFORMAZIONE GENERICA, REVERSIBILE O IRREVERSIBILE

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_A^B \left(nC_V \frac{dT}{T} + \frac{p dV}{T} \right) = n \int_{T_A}^{T_B} C_V \frac{dT}{T} + nR \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} \\ &= n \int_{T_A}^{T_B} C_V \frac{dT}{T} + nR \ln \frac{V_B}{V_A}, \end{aligned}$$

la quale, se C_V è indipendente dalla temperatura, diventa

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_B}{T_A} + nR \ln \frac{V_B}{V_A}. \quad (4.2)$$

Si noti che in questa relazione figurano le variazioni di entropia relative a due trasformazioni reversibili caratteristiche, che unitamente congiungono gli stati iniziale e finale: una isocora ed una isoterma. Peraltro, essendo l'entropia una funzione di stato, lo stato finale può essere raggiunto mediante un insieme qualsiasi di trasformazioni reversibili.

Limitandosi a coppie di trasformazioni reversibili, come in figura 6, dove sono mostrate una isocora AC ed una isobara CB , una isoterma AF ed una isocora FB , una isoterma AE ed un isobara EB , una adiabatica AG ed una isocora GB , tutte congiungenti lo stato iniziale con quello finale, il lettore può verificare facilmente che per ognuna di queste coppie di trasformazioni il risultato che si ottiene coincide con quello dato dalla (4.2). Prendiamo in considerazione la variazione di entropia del gas tra uno stato di riferimento R arbitrario, in cui temperatura e volume assumono i valori T_R, V_R ed uno stato generico a temperatura e volume T, V . Se C_V , nell'intervallo considerato, è indipendente dalla temperatura si ha

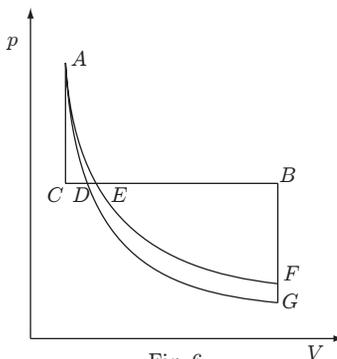


Fig. 6

$$S - S_R = nC_V \ln \frac{T}{T_R} + nR \ln \frac{V}{V_R}.$$

Supponendo di attribuire ad S_R un valore numerico arbitrario, l'entropia dello stato generico si può scrivere:

$$S = nC_V \ln T + nR \ln V + (S_R - nC_V \ln T_R - nR \ln V_R),$$

ed indicando con S_0 la quantità in parentesi,

$$S = nC_V \ln T + nR \ln V + S_0.$$

Evidentemente i valori che la funzione S assume non hanno significato perché dipendono da S_0 , però, come s'è detto, le differenze tra due stati qualsiasi risultano determinate senza ambiguità. A questo punto è opportuno anticipare che l'entropia di qualsiasi sistema tende a zero al tendere a zero della temperatura assoluta (terza legge della termodinamica). Si potrebbe obiettare che, in queste condizioni, l'entropia del gas ideale diverge. Tuttavia occorre tener presente che il gas ideale è un utile strumento; infatti tutte le sostanze, in prossimità dello zero assoluto, sono allo stato condensato.

Nella (4.2) la variazione di entropia è funzione di T e V ; potremmo ottenere la sua espressione in funzione di T e p . Basta usare l'equazione di stato oppure, tenere presente che

$$\delta Q = nC_p dT - V dp.$$

Infatti, per la (3.1), si ottiene:

$$\Delta S = n \int_{T_A}^{T_B} C_p \frac{dT}{T} - nR \ln \frac{p_B}{p_A}.$$

Supponendo che, nell'intervallo considerato, C_p sia indipendente dalla temperatura si ha

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_B}{T_A} - nR \ln \frac{p_B}{p_A}. \quad (4.3)$$

La funzione S diventa:

$$S = nC_p \ln T - nR \ln p + S_0.$$

con S_0 costante.

ESEMPI

3) Una mole di gas ideale compie una espansione descritta da una politropica reversibile. Calcolare la variazione di entropia tra lo stato iniziale, volume V_0 , e quello finale, volume V_f .

La variazione di entropia è

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_f}{T_0} + R \ln \frac{V_f}{V_0}.$$

Sono dati i volumi iniziale e finale, mentre le temperature sono legate dall'equazione delle politropiche,

$$T_f V_f^{\delta-1} = T_0 V_0^{\delta-1}, \quad \Rightarrow \quad \frac{T_f}{T_0} = \left(\frac{V_f}{V_0} \right)^{1-\delta}.$$

Si ha:

$$\begin{aligned} \Delta S &= C_V \ln \left(\frac{V_f}{V_0} \right)^{1-\delta} + R \ln \frac{V_f}{V_0} = C_V \ln \left(\frac{V_f}{V_0} \right)^{1-\delta} + (C_p - C_V) \ln \frac{V_f}{V_0} \\ &= (C_p - C_V \delta) \ln \frac{V_f}{V_0}. \end{aligned}$$

La variazione di entropia è positiva per $C_p > C_V \delta$, cioè per $\delta < \gamma$, è nulla per $\delta = \gamma$, corrispondente ad una trasformazione adiabatica reversibile, negativa per $\delta > \gamma$. Essa può essere calcolata tenendo presente che la trasformazione è a calore C_δ costante; pertanto:

$$\Delta S = C_\delta \int_{T_0}^{T_f} \frac{dT}{T} = C_\delta \ln \frac{T_f}{T_0} = C_\delta \ln \left(\frac{V_f}{V_0} \right)^{1-\delta}.$$

Essendo

$$C_\delta = C_V + \frac{R}{1-\delta},$$

si ottiene:

$$\Delta S = \left(C_V + \frac{R}{1-\delta} \right) (1-\delta) \ln \frac{V_f}{V_0} = (C_p - C_V \delta) \ln \frac{V_f}{V_0},$$

come prima.

4) Un recipiente adiabatico cilindrico munito di pistone contiene una mole di gas ideale in equilibrio, alla pressione p_0 e volume V_0 . Improvvisamente la pressione viene triplicata ed il volume, raggiunto l'equilibrio, diventa V_f . Calcolare la variazione di entropia.

Pur essendo il recipiente adiabatico, la variazione di entropia è diversa da zero in quanto la trasformazione è irreversibile (la pressione aumenta bruscamente); Essa è data dalla (4.2). Essendo noti i volumi iniziale e finale e la pressione finale, si ha

$$\Delta S = C_V \ln \frac{p_f V_f}{p_0 V_0} + R \ln \frac{V_f}{V_0} = C_V \ln \frac{p_f}{p_0} + C_p \ln \frac{V_f}{V_0}.$$

5. Variazione di entropia di una sostanza generica

Esprimendo l'energia interna in funzione delle variabili T e V , si è visto che la prima legge della termodinamica per una mole di una sostanza generica ha la forma:

$$\delta Q = C_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV;$$

pertanto la variazione infinitesima di entropia è data da

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = C_V \frac{dT}{T} + \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{p}{T} \right] dV. \quad (5.1)$$

Assumendo per S le stesse variabili indipendenti di U , si ha

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV,$$

e uguagliando la precedente con la (5.1):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = C_V \frac{dT}{T} + \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{p}{T} \right] dV.$$

Da questa relazione si ottiene:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{p}{T}. \quad (5.2)$$

La prima relazione è piuttosto notevole poiché, essendo $C_V > 0$, esprime che l'entropia, a volume costante, cresce al crescere della temperatura. La seconda contiene il termine $(\partial U/\partial V)_T$ che a priori non è noto, a meno che non si conosca l'espressione analitica di U . Per eliminare tale termine, deriviamo la prima delle (5.2) rispetto a V e la seconda rispetto a T ; si ottiene:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T, \\ \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} &= -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} - \frac{p}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \end{aligned}$$

Poiché, nell'ipotesi di continuità della funzione e delle sue derivate parziali prime, certamente soddisfatta nel nostro caso, le derivate seconde miste sono uguali; si ha

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} - \frac{p}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V.$$

Ma:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T;$$

semplificando:

$$\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = -\frac{p}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V,$$

ed infine

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p. \quad (5.3)$$

La (5.3) è una relazione molto importante perché permette di esprimere $(\partial U/\partial V)_T$ nota l'equazione di stato della sostanza; essa viene chiamata *prima equazione dell'energia o anche equazione termodinamica di stato*.

Tenendo conto della (5.3), la seconda delle (5.2) diventa

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (5.4)$$

Questa relazione costituisce una delle equazioni di Maxwell; essa va usata per il calcolo della variazione di entropia in trasformazioni isoterme.

Sostituendo la (5.3) nella (5.1) si ricava:

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV, \quad (5.5)$$

ed in termini finiti:

$$\Delta S = \int_A^B C_V \frac{dT}{T} + \int_A^B \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV. \quad (5.6)$$

L'equazione precedente comprende ovviamente il caso del gas ideale, per il quale $(\partial p / \partial T)_V = R/V$.

È notevole il caso di trasformazioni a volume e pressione costanti. Dalla (3.2) si ha $\delta Q = TdS$, e dividendo per dT :

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

perciò, a volume costante:

$$\left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V \equiv C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad (5.7)$$

e a pressione costante:

$$\left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p \equiv C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p, \quad (5.8)$$

Da queste relazioni, nota la dipendenza di C_V e C_p dalla temperatura, si ricavano le variazioni di entropia:

$$\Delta S_V = \int_A^B C_V \frac{dT}{T}, \quad \Delta S_p = \int_A^B C_p \frac{dT}{T},$$

La variazione di entropia può essere espressa in funzione delle variabili T e p ; infatti dalla (6.2), capitolo 3, si ha:

$$\delta Q = dH - V dp, \quad \Rightarrow \quad TdS = dH - V dp.$$

Supponendo che l'entalpia sia funzione di T e p , la relazione precedente diventa:

$$TdS = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right] dp.$$

Dunque,

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right] dp. \quad (5.9)$$

Poiché l'entropia può essere espressa in funzione delle stesse variabili:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp$$

in analogia al caso precedente, in cui veniva considerata l'energia interna e con procedimento analogo, si trova:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

Sostituendo nella (5.9), si ha:

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp. \quad (5.10)$$

In termini finiti:

$$\Delta S = \int_A^B C_p \frac{dT}{T} - \int_A^B \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp, \quad (5.11)$$

relazione simmetrica alla (5.6) che ovviamente comprende il caso del gas ideale, in cui $(\partial V / \partial T)_p = R/p$.

ESEMPI

- 5) Variazione di entropia di un gas di Van der Waals
Trattandosi di un gas reale va applicata la (5.6). Poiché

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

si deduce:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}.$$

Supponendo che il gas si trovi in stati lontani dalla regione di condensazione e a pressioni modeste, si può considerare C_V costante. Si ottiene:

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_B}{T_A} + R \ln \frac{V_B - b}{V_A - b}.$$

- 6) Proprietà del calore molare a volume costante di un gas di Van der Waals

Dimostriamo che per il gas di Van der Waals C_V dipende solo dalla temperatura; infatti derivando la (5.3) rispetto alla temperatura si ha

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} \equiv \frac{\partial C_V}{\partial V} = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V ;$$

poiché il secondo membro è nullo, sarà

$$C_V = C_V(T),$$

indipendente dal volume; inoltre, per pressioni basse e fuori della regione del vapore saturo, si può ritenere che C_V assuma come valore quello del gas ideale.

- 7) Variazione di entropia nelle transizioni di fase

Nelle transizioni di fase pressione e temperatura restano costanti; si ha quindi

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T_f} = \frac{\Delta H_f}{T_f} = \frac{m \lambda_f}{T_f},$$

dove ΔH_f e λ_f sono rispettivamente la variazione di entalpia ed il “calore latente” relativi alla transizione di fase.

- 8) Variazione di entropia in una trasformazione isobara di una sostanza pura

Consideriamo un grammo d’acqua che, alla pressione costante di una atmosfera, passa da $0^\circ C$ a $50^\circ C$ allo stato di vapore saturo. Si supponga che il calore specifico a pressione costante dell’acqua sia $c_p = 1 \text{ cal}/(g \cdot K)$ e che il calore di evaporazione a $50^\circ C$ sia $\lambda_e = 571 \text{ cal}/g$, entrambi costanti nell’intervallo considerato.

La trasformazione va divisa in due parti: a) riscaldamento reversibile dell’acqua liquida da $0^\circ C$ a $50^\circ C$; b) transizione di fase reversibile liquido-vapore.

Nella trasformazione a) si ha:

$$\Delta S_a = \int_{T_A}^{T_B} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_A}^{T_B} c_p \frac{dT}{T} = c_p \int_{T_A}^{T_B} \frac{dT}{T} = c_p \ln \frac{T_B}{T_A}.$$

Nella trasformazione b):

$$\Delta S_b = \frac{\Delta H_e}{T} = \frac{\lambda_e}{T},$$

Sostituendo i valori $T_A = 273,15 \text{ K}$, $T_B = 323,15 \text{ K}$, si trova

$$\Delta S_a = 0,168 \text{ cal}/(g \cdot K), \quad \Delta S_b = 1,769 \text{ cal}/(g \cdot K).$$

La variazione totale di entropia è

$$\Delta S = \Delta S_a + \Delta S_b = 1,937 \text{ cal}/(g \cdot K).$$

9) Variazione di entropia nel raffreddamento di un solido

Consideriamo 30 grammi di un solido che viene raffreddato reversibilmente a pressione costante dalla temperatura $T_A = 40 \text{ K}$ fino a $T_B = 10 \text{ K}$. In questo intervallo di temperature possiamo assumere, come vedremo in seguito, che per il calore specifico sia valida la legge di Debye, $c_p = c_V = AT^3$, con $A = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K}^4)$. Si ha

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{T_A}^{T_B} \frac{\delta Q}{T} = m \int_{T_A}^{T_B} c_V(T) \frac{dT}{T} = mA \int_{T_A}^{T_B} T^3 \frac{dT}{T} \\ &= \frac{mA}{3} (T_B^3 - T_A^3) = -0,78 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K}). \end{aligned}$$

Si noti il segno negativo nel risultato; esso indica una diminuzione di entropia, circostanza che verrà chiarita meglio in seguito.

6. Entropia come variabile di stato

Ricordando la (3.2), per una trasformazione infinitesima possiamo scrivere

$$\delta Q = TdS,$$

da cui segue che il calore scambiato lungo una trasformazione reversibile finita è

$$Q = \int_A^B TdS. \quad (6.1)$$

Nel *diagramma entropico*, che ha per ascisse l'entropia S e per ordinate la temperatura T , il calore espresso dalla (6.1) è rappresentato graficamente dall'area sottesa dalla curva $T = T(S)$ e l'asse delle ascisse.

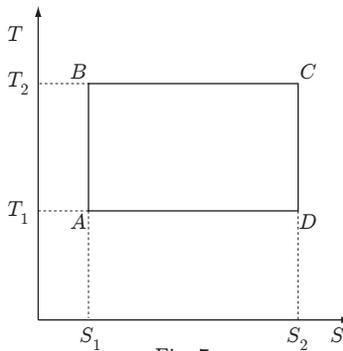


Fig. 7

In particolare se la trasformazione è una adiabatica reversibile, essendo T diversa da zero, dev'essere $dS = 0$, cioè S risulta costante; il sistema compie una trasformazione isoentropica che nel diagramma $S-T$ è una linea parallela all'asse delle temperature. Una trasformazione isoterma reversibile è rappresentata da una linea parallela all'asse delle ascisse. Con questo criterio è possibile rappresentare, nel diagramma $S-T$, un ciclo la cui area rappresenta numericamente il calore scambiato dal sistema. Tale calore, per la prima legge della termodinamica, è uguale al lavoro compiuto; ciò non è vero per una trasformazione singola. Per esempio il ciclo di Carnot, qualunque sia la sostanza che compie il ciclo, è rappresentato sempre da un rettangolo, figura 7. Il suo rendimento, fissate le temperature delle due sorgenti, è indipendente dalla sua estensione, come già dimostrato e come si può facilmente verificare. Dalle (5.7) e (5.8) si ricavano le pendenze relative all'isocora e all'isobara reversibili

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{C_p}.$$

Se il sistema è costituito da gas ideale è particolarmente semplice ricavare l'equazione della trasformazione $T = T(S)$; infatti, ricordando che per le trasformazioni isocore, isobare e, in generale, per le politropiche reversibili, la variazione di entropia risulta

$$\Delta S_V = C_V \ln \frac{T}{T_0}, \quad \Delta S_p = C_p \ln \frac{T}{T_0}, \quad \Delta S_\delta = C_\delta \ln \frac{T}{T_0},$$

si ottiene rispettivamente

$$T = T_0 e^{\Delta S/C_V}, \quad T = T_0 e^{\Delta S/C_p}, \quad T = T_0 e^{\Delta S/C_\delta}. \quad (6.2)$$

Le trasformazioni sono rappresentate da curve esponenziali con pendenze diverse.

ESEMPI

10) Ciclo Otto

In figura 8 è mostrato il ciclo nel diagramma $S-T$ che, come abbiamo visto, è costituito da due isoentropiche AB, CD e da due isocore AD, BC , rappresentate da curve esponenziali, equazioni (6.2). La variazione di entropia ΔS relativa alle isocore è la stessa. Poiché il calore scambiato lungo le isocore è dato da

$$Q_{AD} = T_A \int_{S_A}^{S_B} e^{(S-S_A)/C_V} dS = T_A C_V (e^{\Delta S/C_V} - 1),$$

$$Q_{BC} = T_B \int_{S_B}^{S_C} e^{(S-S_B)/C_V} dS = T_B C_V (e^{\Delta S/C_V} - 1),$$

il rendimento risulta:

$$\eta = 1 - \frac{Q_{AD}}{Q_{BC}} = 1 - \frac{T_A}{T_B}.$$

Osservando che

$$\frac{T_A}{T_B} = \frac{T_D}{T_C} = \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B},$$

si ottiene il risultato trovato in precedenza.

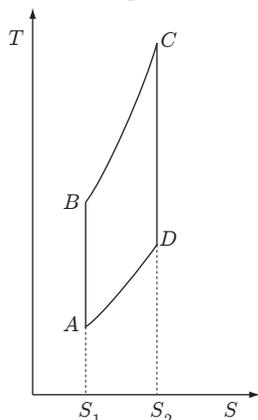


Fig. 8

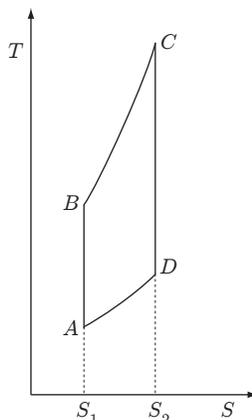


Fig. 9

11) Ciclo Diesel

In figura 9 è mostrato il ciclo, costituito da due isoentropiche AB, CD ; dall'isobara BC e dall'isocora AD ; queste ultime, per le (6.2), sono rappresentate da curve esponenziali con pendenza diversa, lungo cui la variazione di entropia è la stessa. Il calore scambiato è

$$Q_{AD} = T_A \int_{S_A}^{S_D} e^{(S-S_A)/C_V} dS = T_A C_V (e^{\Delta S/C_V} - 1),$$

$$Q_{BC} = T_B \int_{S_B}^{S_C} e^{(S-S_B)/C_p} dS = T_B C_p (e^{\Delta S/C_p} - 1).$$

Dunque il rendimento risulta:

$$\eta = 1 - \frac{Q_{AD}}{Q_{BC}} = 1 - \frac{T_A C_V (e^{\Delta S/C_V} - 1)}{T_B C_p (e^{\Delta S/C_p} - 1)}.$$

Poiché,

$$e^{\Delta S/C_V} = \frac{T_D}{T_A}, \quad e^{\Delta S/C_P} = \frac{T_C}{T_B},$$

si ottiene:

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B},$$

come si è già trovato. Dalle considerazioni svolte si deduce che molte volte è conveniente rappresentare un ciclo nel diagramma S - T in quanto il suo rendimento è misurabile in termini di aree direttamente rilevabili dal diagramma.

7. Transizioni di fase del primo ordine; equazione di Clapeyron

Tenuto conto della (3.2) e considerando solo il lavoro delle forze di pressione, si ha

$$TdS = dU + pdV, \quad (7.1)$$

da cui possiamo trarre

$$dU = TdS - pdV. \quad (7.2)$$

Questa relazione, che compendia la prima e la seconda legge della termodinamica si chiama *equazione fondamentale della termodinamica* e la sua importanza, per le molteplici applicazioni, si può paragonare all'equazione di Newton della meccanica. Si osserva subito che l'entropia ed il volume costituiscono la coppia di variabili naturali indipendenti dell'energia interna anche se spesso, come abbiamo visto, è più conveniente assumere la coppia V, T oppure p, T .

Le transizioni di fase di una sostanza pura comunemente osservate, sublimazione, fusione, evaporazione, avvengono a pressione e temperatura costanti mentre variano volume e le altre grandezze termodinamiche. Il calore di transizione λ , molare (oppure riferito all'unità di massa), è dato dalla relazione

$$\lambda = h^{(2)} - h^{(1)},$$

dove h è l'entalpia molare o per unità di massa e gli apici si riferiscono alle due fasi. La corrispondente variazione di entropia è data da

$$s^{(2)} - s^{(1)} = \frac{\lambda}{T},$$

con s entropia molare o dell'unità di massa. Dalle due relazioni si ottiene immediatamente

$$\lambda = h^{(2)} - h^{(1)} = T(s^{(2)} - s^{(1)}), \quad (7.3)$$

L'equazione di Clapeyron può essere ottenuta integrando la (7.1) Infatti dalla (5.1) del capitolo 3 e dalla (5.3) si ha

$$TdS = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV,$$

Tenuto conto che le transizioni di fase avvengono a temperatura costante $dT = 0$ e che la pressione è indipendente dal volume ma funzione soltanto della temperatura T , perciò $(\partial p / \partial T)_V = dp / dT$, riferendosi ad una mole o all'unità di massa, si ottiene

$$T(s^{(2)} - s^{(1)}) = T \frac{dp}{dT} (v^{(2)} - v^{(1)}).$$

Il primo membro di questa equazione rappresenta il calore di transizione ("latente") λ , quindi si ricava

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v^{(2)} - v^{(1)})} \quad (7.4)$$

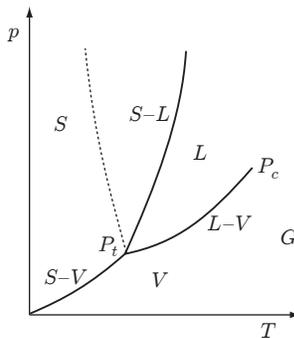


Fig. 10

che è l'equazione di Clapeyron cercata; essa geometricamente, rappresenta la pendenza delle curve di coesistenza tra le fasi mostrate in figura 10; tale pendenza, in genere, è positiva, tranne per le sostanze che solidificando si espandono, per le quali la curva di coesistenza, in figura, è tratteggiata.

Esaminiamo ora con un minimo di dettaglio le varie transizioni.

7.1 Sublimazione

Nella sublimazione il calore "latente" può essere ottenuto misurando la pressione di vapore che, di solito, è piuttosto piccola. Poiché il volume molare $v^{(s)}$ del solido è trascurabile rispetto al volume molare $v^{(g)}$ del vapore e si può ritenere che quest'ultimo obbedisca all'equazione del gas ideale, perciò $v^{(g)} = RT/p$, la (7.4) diventa

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda_s p}{RT^2}, \quad \Rightarrow \quad \lambda_s = R \frac{dp/p}{dT/T^2}.$$

Questa equazione, scegliendo intervalli ΔT sufficientemente piccoli e misurando la corrispondente variazione Δp della pressione di vapore, permette di ricavare il calore medio di sublimazione in detto intervallo.

Infatti supponendo che λ_s , in detti intervalli si possa ritenere costante, integrando la precedente relazione si ottiene

$$\ln p = -\frac{\lambda_s}{R} \frac{1}{T} + \ln C.$$

In un diagramma in cui viene riportato $\ln p$ in funzione di $1/T$, la curva che si ottiene è una retta. Il calore di sublimazione è dato dal prodotto di $-R$ per la pendenza della curva. Dall'equazione precedente si ricava la pressione di vapore:

$$p = C e^{-\lambda_s/RT}. \quad (7.5)$$

La pressione di vapore è funzione crescente della temperatura.

7.2 Evaporazione

Il calore di evaporazione può essere misurato direttamente con metodi calorimetrici oppure, come nella sublimazione, può essere ricavato dall'equazione di Clapeyron misurando la tensione di vapore in funzione della temperatura. Come per la sublimazione, dalla (7.4) si ha

$$\lambda_v = T \frac{dp}{dT} (v^{(l)} - v^{(g)}),$$

dove con gli apici (l) e (g) indichiamo rispettivamente la fase liquida e la fase vapore.

A temperature inferiori alla temperatura critica è sempre $v^{(g)} \gg v^{(l)}$ e, come prima, trascurando il volume molare della fase liquida e assumendo che il vapore si comporti come un gas ideale, si ottiene

$$\lambda_v = \frac{RT^2}{p} \frac{dp}{dT},$$

la quale per piccole variazioni Δp e ΔT dà il calore medio di evaporazione del fluido negli intervalli considerati. In figura 11 è mostrato l'andamento di λ_v dell'acqua in funzione della temperatura fino in prossimità della temperatura critica ($647 K$). Inoltre, assumendo λ_v costante nei piccoli intervalli considerati, come si verifica al di sotto del punto critico ed in prossimità del punto di ebollizione normale, come per la sublimazione, si ha

$$\frac{dp}{p} = \frac{\lambda_v}{R} \frac{dT}{T^2}.$$

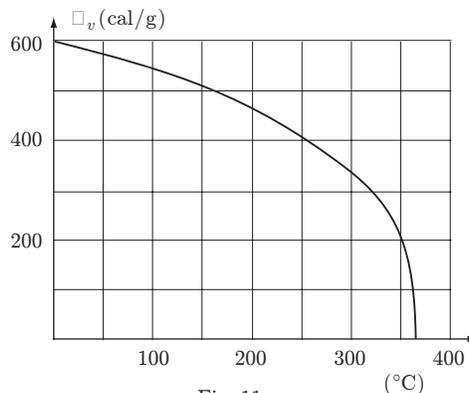


Fig. 11

Da questa relazione si trae l'andamento della pressione di vapore in funzione della temperatura, analogo alla pressione di vapore nella sublimazione.

7.3 Fusione

Il metodo più semplice per determinare il calore di fusione è quello calorimetrico; il solido viene scaldato elettricamente in modo che l'energia fornita nell'unità di tempo sia costante. Misurando la variazione di temperatura nel tempo si ottiene una curva di riscaldamento e si osserva che, in corrispondenza alla fusione, la temperatura si mantiene costante per un certo intervallo di tempo Δt , figura 12.

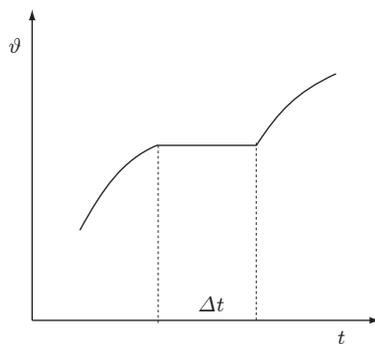


Fig. 12

Supponendo che in questo intervallo fondano n moli di solido, il calore molare di fusione sarà

$$\lambda_f = \frac{W\Delta t}{n},$$

dove W è la potenza elettrica dissipata. L'insieme dei valori della pressione e della temperatura per cui coesistono le due fasi, solida e liquida, costituisce la curva di fusione. La pendenza dp/dT di tale curva, in genere, è positiva e ciò indica che nella fusione si ha un aumento di volume. È particolarmente interessante il caso in cui la pendenza è negativa; questo significa che $v^{(s)} > v^{(l)}$,

la sostanza solidificando si espande, ad un aumento di pressione corrisponde una diminuzione di temperatura. Ciò avviene per Bi, Ge, Si, Ga e, come noto, per l'acqua; ecco perché in quest'ultimo caso si presenta il fenomeno del rigelo: una sbarra di ghiaccio può essere attraversata, senza che si rompa, da un filo di acciaio sottoposto a tensione; i cubetti di ghiaccio tolti dal frigorifero e posti uno sull'altro si incollano, e così via.

7

Irreversibilità

1. Disuguaglianza di Clausius

Con la teoria delle macchine termiche si è data la definizione formale di entropia e si è mostrato come calcolarne la variazione lungo una o più trasformazioni reversibili che congiungono gli stati iniziale e finale, di equilibrio termodinamico; tuttavia ciò non è sufficiente a comprenderne pienamente il significato.

Si è stabilito che l'integrale di Clausius per cicli reversibili è uguale a zero mentre per i cicli irreversibili si ha

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

Consideriamo un ciclo costituito da una trasformazione irreversibile AB e da una trasformazione reversibile BA che riporta il sistema nelle condizioni iniziali; figura 1.

Il ciclo complessivamente è irreversibile, perciò

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

ma, approfittando della reversibilità della trasformazione BA , possiamo scrivere

$$\left(\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_{irr} < \int_A^B \frac{\delta Q}{T}.$$

Il secondo membro della disuguaglianza rappresenta la variazione di entropia, pertanto:

$$\left(\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_{irr} < S_B - S_A. \quad (1.1)$$

Questa espressione rappresenta la disuguaglianza di Clausius nella sua forma generale; essa afferma che la variazione di entropia relativa ad una trasformazione irreversibile è sempre maggiore dell'integrale di $\delta Q/T$ lungo detta trasformazione, integrale che in generale non è possibile calcolare. Tuttavia se il sistema interagisce con l'ambiente circostante a pressione costante p_0 e con una sorgente a temperatura T_0 , la disuguaglianza di Clausius assume la forma particolarmente semplice:

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T_0}, \quad (1.2)$$

che per l'equazione fondamentale della termodinamica, (7.1) e (7.2) capitolo 6, diventa:

$$T_0 \Delta S \geq \Delta U + p_0 \Delta V, \quad (1.3)$$

espressione molto utile in queste particolari condizioni. Il segno di uguaglianza si riferisce ovviamente a trasformazioni reversibili.

Il risultato espresso dalla (1.1) è particolarmente importante quando il sistema è isolato; in tal caso si ottiene

$$S_B - S_A > 0, \quad \Rightarrow \quad S_B > S_A. \quad (1.4)$$

Un sistema isolato non in equilibrio e quindi sede di trasformazioni spontanee, evolve verso uno stato in cui l'entropia è sempre maggiore di quella dello stato iniziale.

Si è più volte accennato a processi spontanei: passaggio di calore da un corpo caldo ad uno più freddo, espansione libera di un gas, soluzione di un sale in un solvente e tanti altri;

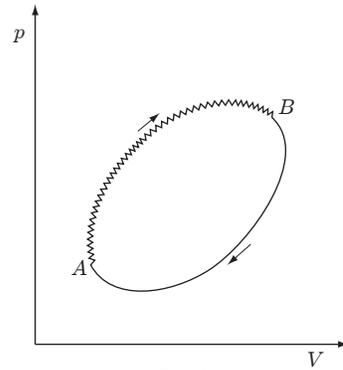


Fig. 1

ognuno di questi processi nasce da una situazione di non equilibrio del sistema e ne determina l'evoluzione irreversibile verso uno stato di equilibrio finale. Ricordando l'enunciato del postulato di Clausius che recita: *non è possibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia quello di trasferire calore da un corpo ad una certa temperatura ad un altro a temperatura maggiore*, si riconosce che la (1.4) non è altro che una nuova formulazione della seconda legge. Infatti quest'ultima nega la possibilità del passaggio spontaneo di calore da un corpo a temperatura T ad un altro a temperatura $T' > T$; viceversa quando calore passa spontaneamente da un corpo più caldo ad uno più freddo, si verifica necessariamente un aumento di entropia. Leggendo in questa chiave, possiamo enunciare la seconda legge della termodinamica con le stesse parole di Clausius: *Die Entropie der Welt strebt einem maximum zu (l'entropia dell'universo tende verso un valore massimo)*.

Mentre la prima legge, enunciata secondo Clausius, dice: *Die Energie der Welt ist konstant, (l'energia dell'universo è costante)*, e non pone limitazioni sul verso secondo cui evolvono i processi spontanei, con la seconda legge è possibile cogliere la fondamentale asimmetria legata a tali processi. Tale asimmetria, inoltre, permette di stabilire univocamente la *freccia del tempo*, cioè distinguere tra passato e futuro. Nei processi spontanei dunque il tempo assume un significato più preciso che nei processi non dissipativi della meccanica classica. Infatti questi ultimi possono essere ugualmente descritti quando si cambia la variabile tempo (t) in $(-t)$. Un oscillatore armonico libero compie un moto periodico nel tempo, ma tale moto non distingue il passato dal futuro; viceversa quando l'oscillatore è smorzato e finisce col fermarsi dissipando energia, il suo moto definisce univocamente il verso positivo del tempo. Ancora: nell'equazione di D'Alembert della propagazione delle onde in mezzi non dissipativi, possiamo sostituire (t) in $(-t)$ senza conseguenze rilevanti, mentre nell'equazione di Fourier di conduzione del calore, che contiene la derivata prima della temperatura rispetto al tempo, non possiamo operare tale sostituzione in quanto il processo di diffusione del calore è intrinsecamente irreversibile.

Va notato che quando la seconda legge della termodinamica viene espressa come legge dell'aumento dell'entropia ci si riferisce a sistemi isolati; se il sistema interagisce con l'esterno si può verificare che la sua entropia diminuisca o rimanga costante. In corrispondenza si verifica, in generale, una variazione di entropia maggiore di zero dell'ambiente circostante e tale che la variazione totale di entropia del sistema e dell'ambiente, che chiamiamo *variazione di entropia dell'universo*, risulti sempre positiva. Si ricordi che un processo è reversibile, quando sia il sistema che l'ambiente circostante ritornano nelle stesse condizioni iniziali.

Il mondo in cui viviamo non è un sistema in equilibrio, ogni fenomeno al quale assistiamo evolve in un ben determinato verso e proprio per questo motivo in noi esiste il concetto di passato e futuro. Dobbiamo osservare però, che non sempre il processo inverso risulta irrealizzabile, il ripristino dello stato iniziale di un sistema può avvenire se si interviene mediante modificazioni dell'ambiente esterno. Così per esempio, se calore è passato spontaneamente da un corpo a temperatura più alta ad un altro a temperatura più bassa, possiamo ripristinare le condizioni iniziali mediante un frigorifero; se un sale si è sciolto spontaneamente in un solvente, la cristallizzazione del sale può essere ottenuta facendo evaporare il solvente oppure abbassando la temperatura della soluzione. In ogni caso si è dovuto intervenire dall'esterno impiegando energia con aumento dell'entropia dell'universo.

Per maggiore chiarezza possiamo classificare, secondo Zemansky, alcuni processi in base al tipo di irreversibilità che presentano.

IRREVERSIBILITÀ MECCANICA

L'irreversibilità meccanica è associata a tutti i fenomeni dissipativi in cui energia meccanica viene trasformata in energia termica; essi possono essere considerati casi particolari di processi spontanei. Alcuni esempi sono:

a) La trasformazione integrale di lavoro meccanico in calore in un liquido posto in un recipiente adiabatico come avviene, ad esempio, nell'esperienza di Joule per la determinazione dell'equivalente meccanico della caloria.

b) La trasformazione integrale di lavoro meccanico in calore in un liquido posto in contatto termico con una sorgente. Ciò si verifica nella versione isoterma dell'esperienza del punto a) in cui il dispositivo di Joule è posto in un calorimetro di Bunsen; la sorgente è costituita dal ghiaccio fondente che, durante l'operazione, mantiene la temperatura a 0°C .

- c) Dissipazione di energia elettrica in una resistenza in contatto con una sorgente, (per esempio una stufa elettrica).
- d) Riscaldamento di un fluido mediante agitazione meccanica o dissipazione di energia elettrica in una resistenza. In questo caso l'energia viene trasformata tutta o in parte in energia interna del fluido.
- e) Compressione adiabatica irreversibile.
- f) Processi in cui l'energia interna di un sistema si trasforma, tutta o in parte, in energia meccanica e poi nuovamente in energia interna. Un esempio è dato dall'espansione libera di un gas.
- g) Efflusso di un gas da una bombola ad alta pressione.
- h) Cortocircuito di un generatore elettrico.

IRREVERSIBILITÀ TERMICA

L'irreversibilità termica è associata a conduzione, convezione o radiazione di calore da un corpo o da una sorgente a temperatura T ad un altro corpo o sorgente a temperatura $T' < T$; è ovvio che questi casi implicano sempre differenze di temperatura.

ALTRI TIPI DI IRREVERSIBILITÀ

Riguardano processi in cui ha luogo una variazione della struttura interna del sistema; ad esempio: reazioni chimiche, combustione, diffusione tra due gas inerti differenti, miscele, soluzioni, reazioni nucleari, decadimento radioattivo, processi biologici e così via. Tali processi, in genere, sono piuttosto difficili da trattare quantitativamente.

Fatta, anche se in maniera incompleta, la distinzione tra i vari tipi di irreversibilità, dobbiamo stabilire come effettuare operativamente il calcolo della variazione di entropia in un processo irreversibile. A tale scopo è necessario considerare tutte le variazioni di entropia che si verificano a causa della trasformazione. In altri termini bisogna determinare le variazioni di entropia del sistema e dell'ambiente che lo circonda, ossia di altri sistemi e sorgenti con cui esso interagisce. Sommando tutti questi contributi otterremo la quantità, caratteristica della particolare trasformazione, che, come si è detto, viene indicata come variazione di entropia dell'universo, ΔS_u . È ovvio che la locuzione "universo" non contiene nessuna implicazione cosmologica, ma intende riferirsi all'universo termodinamico.

Consideriamo, innanzi tutto, una sorgente a temperatura T che assorbe o cede una quantità finita di calore; poiché la sorgente ha una capacità termica infinita si hanno in essa variazioni di entropia per unità di massa estremamente piccole; essendo però la massa della sorgente molto grande, la variazione di entropia totale risulta finita. La sorgente subisce variazioni di origine non dissipativa determinate esclusivamente dal calore scambiato; tali variazioni sono esattamente le stesse sia che il calore venga scambiato reversibilmente che irreversibilmente. Pertanto la variazione di entropia di una sorgente è sempre Q/T ; essa va assunta col segno positivo se il calore viene assorbito, negativo se viene ceduto.

Prendiamo in esame la variazione di entropia dell'universo in seguito ad una trasformazione reversibile di un sistema. Quest'ultimo può scambiare calore con un insieme discreto o continuo di sorgenti a temperature comprese tra la temperatura iniziale di equilibrio T_A e la temperatura di equilibrio finale T_B . Supponiamo, ponendo l'attenzione sul sistema, che δQ sia positivo, cioè che tale calore, alla temperatura T , per $T_A < T < T_B$, venga ceduto dalla sorgente e assorbito dal sistema; la variazione infinitesima di entropia del sistema è $\delta Q/T$, quella della sorgente sarà $-\delta Q/T$; i segni risulteranno opposti se il sistema cede calore. Sommando i vari contributi o integrando tra lo stato iniziale e quello finale, se l'insieme delle sorgenti è continuo, si trova che la variazione di entropia dell'universo è nulla. Concludiamo che per ogni trasformazione reversibile la variazione di entropia dell'universo è sempre zero.

Consideriamo il caso in cui venga dissipata energia meccanica, elettrica o di altro tipo, in un sistema che non cambia il suo stato, in contatto con una sorgente. In questa situazione le variabili termodinamiche del sistema non variano e pertanto la sua variazione di entropia è nulla. Si verifica solo il passaggio di calore dal sistema alla sorgente, la cui variazione di entropia è $-Q/T$. Questa è anche la variazione di entropia dell'universo.

Prendiamo ancora in esame trasformazioni che implicano dissipazione di lavoro che si trasforma in energia interna in un sistema adiabatico. Per esempio un fluido viscoso posto in movimento in un involucro adiabatico, dissipazione di energia elettrica in un sistema

termicamente isolato, ecc... In questi casi la variazione di entropia dell'ambiente esterno è nulla. La variazione di entropia del sistema può essere calcolata attraverso una o un insieme di trasformazioni reversibili che congiungono gli stati iniziale e finale di equilibrio. Se, per esempio, la pressione è costante, possiamo immaginare un processo reversibile in cui gli scambi di calore avvengono con un insieme continuo di sorgenti a temperature comprese fra le temperature T_A iniziale e T_B finale, per cui la variazione di entropia del sistema risulta:

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

che è anche la variazione di entropia dell'universo.

ESEMPI

1) Variazione di entropia nell'espansione libera di un gas ideale (esperienza di Joule)

La variazione di entropia dell'ambiente esterno è zero; per calcolare la variazione di entropia del gas osserviamo che, essendo nulla la variazione di energia interna, $dU = 0$, dall'equazione fondamentale della termodinamica si ha

$$TdS = pdV, \quad \Rightarrow \quad dS = \frac{p}{T}dV, \quad \Rightarrow \quad \Delta S = nR \ln \frac{V_B}{V_A},$$

che è la variazione di entropia lungo una trasformazione isoterma reversibile; d'altra parte il risultato era prevedibile in quanto nell'esperienza la temperatura si mantiene costante; in altri termini, avremmo potuto calcolare la variazione di entropia lungo una isoterma reversibile. Poiché il sistema è isolato, il risultato dà anche la variazione di entropia dell'universo.

2) Variazione di entropia nel raffreddamento di un corpo a temperatura T_A che viene posto irreversibilmente in contatto con l'ambiente esterno a temperatura T_B minore; si consideri, per esempio, un secchio d'acqua di massa m che viene versata in mare.

In questo caso la variazione di entropia dell'universo è data dalla somma della variazione di entropia dell'acqua che, assumendo c_p costante, è data da

$$\Delta S_{acqua} = mc_p \ln \frac{T_B}{T_A},$$

e della variazione di entropia del mare:

$$\Delta S_{mare} = \frac{mc_p(T_A - T_B)}{T_B}.$$

3) Conduzione di calore da una sorgente A a temperatura T_A ad una sorgente B a temperatura $T_B < T_A$ attraverso un sistema (conduttore termico), isolato dall'ambiente, il cui stato non varia.

L'entropia del conduttore termico rimane costante, la variazione di entropia della sorgente A è $\Delta S_A = -Q/T_A$, quella della sorgente B è $\Delta S_B = Q/T_B$; la variazione di entropia dell'universo risulta:

$$\Delta S_u = \frac{Q}{T_B} - \frac{Q}{T_A}.$$

4) Diffusione di due gas ideali inerti diversi (entropia di mescolamento)

Supponiamo che i gas siano contenuti rispettivamente in due recipienti A e B connessi tra loro mediante un condotto munito di rubinetto e posti in un involucro isolato, come nell'esperienza di espansione libera. All'inizio i due gas occupano separatamente volumi V_A e V_B ; la pressione e la temperatura sono le stesse. All'apertura del rubinetto si ha interdiffusione dei due gas finché non viene raggiunto lo stato di equilibrio in cui la miscela è omogenea. Il problema si può risolvere pensando che ciascun gas compia separatamente

una espansione libera passando dal volume iniziale al volume finale $V = V_A + V_B$, perciò la variazione di entropia nel processo, che è la variazione di entropia dell'universo, risulta:

$$\begin{aligned}\Delta S &= \Delta S_A + \Delta S_B = R \left(n_A \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} + n_B \ln \frac{V_A + V_B}{V_B} \right) \\ &= R \left(n_A \ln \frac{n_A + n_B}{n_A} + n_B \ln \frac{n_A + n_B}{n_B} \right).\end{aligned}$$

Se i volumi sono uguali, si ha:

$$\Delta S = 2nR \ln 2.$$

Si sottolinea che il risultato ottenuto è valido solo se i gas sono diversi. A prima vista potrebbe apparire che per gas identici l'entropia di mescolamento sia diversa da zero; in realtà ciò non è vero, ma la termodinamica classica non può dare una risposta convincente a questo paradosso (paradosso di Gibbs). Quando si associerà all'entropia il significato di "disordine", giustificato da considerazioni statistiche, il paradosso cade. Per ora possiamo intuitivamente ritenere che l'interdiffusione di due gas diversi è un processo che introduce disordine, mentre nel caso di due gas identici e caratterizzati dalle stesse coordinate termodinamiche non viene introdotto ulteriore disordine. Allora ci si può ragionevolmente aspettare che per due gas identici, a pressioni e temperature iniziali diverse, la variazione di entropia sia diversa da zero; tuttavia anche in questa situazione occorre procedere con una certa cautela. Supponiamo che temperatura e pressione di A siano diverse da B ; per il calcolo della variazione di entropia useremo la formula generale

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i},$$

dove $V_f = V_A + V_B$ e T_f è la temperatura finale. Quest'ultima può essere calcolata tenendo presente che il sistema complessivo è isolato e quindi la sua energia interna, somma delle energie interne di A e B , è costante; pertanto

$$\Delta U = \Delta U_A + \Delta U_B = 0,$$

da cui

$$n_A C_V (T_f - T_A) = n_B C_V (T_f - T_B), \quad \Rightarrow \quad T_f = \frac{n_A T_A + n_B T_B}{n_A + n_B}.$$

Tuttavia procedendo in questo modo il risultato che si ottiene non è corretto; per convincersene basta scrivere la variazione di entropia per i due sistemi A e B ; si ha:

$$\Delta S_A = n_A C_V \ln \frac{T_f}{T_A} + n_A R \ln \frac{V_A + V_B}{V_A},$$

ed analogamente

$$\Delta S_B = n_B C_V \ln \frac{T_f}{T_B} + n_B R \ln \frac{V_A + V_B}{V_B}.$$

Ma dall'equazione di stato di A , si ha

$$\frac{V_A + V_B}{V_A} = \frac{n_A + n_B}{n_A} \frac{T_f p_A}{T_A p_f}.$$

Pertanto

$$\begin{aligned}\Delta S_A &= n_A C_V \ln \frac{T_f}{T_A} + n_A R \left(\ln \frac{T_f}{T_A} + \ln \frac{p_A}{p_f} + \ln \frac{n_A + n_B}{n_A} \right) \\ &= n_A C_p \ln \frac{T_f}{T_A} + n_A R \left(\ln \frac{p_A}{p_f} + \ln \frac{n_A + n_B}{n_A} \right).\end{aligned}$$

Analogamente:

$$\Delta S_B = n_B C_p \ln \frac{T_f}{T_B} + n_B R \left(\ln \frac{p_B}{p_f} + \ln \frac{n_A + n_B}{n_B} \right).$$

L'entropia totale è dunque:

$$\begin{aligned} \Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = n_A C_p \ln \frac{T_f}{T_A} + n_A R \ln \frac{p_A}{p_f} + n_B C_p \ln \frac{T_f}{T_B} + n_B R \ln \frac{p_B}{p_f} \\ + R \left(n_A \ln \frac{n_A + n_B}{n_A} + n_B \ln \frac{n_A + n_B}{n_B} \right). \end{aligned}$$

Si osserva che nell'espressione ottenuta compare la variazione di entropia di mescolamento che, per due gas identici, è nulla. Pertanto il risultato corretto è

$$\Delta S = n_A C_p \ln \frac{T_f}{T_A} + n_A R \ln \frac{p_A}{p_f} + n_B C_p \ln \frac{T_f}{T_B} + n_B R \ln \frac{p_B}{p_f}.$$

2. Legge di accrescimento dell'entropia

Le considerazioni svolte nel paragrafo precedente permettono di enunciare la legge di accrescimento dell'entropia:

Ogni processo naturale si svolge necessariamente nel verso che comporta un aumento dell'entropia dell'universo.

Oppure:

Ogni trasformazione di un sistema isolato si svolge necessariamente in modo che l'entropia dello stato finale del sistema sia maggiore di quella dello stato iniziale.

In simboli, per un sistema isolato, possiamo scrivere

$$\Delta S_{isol} > 0.$$

Ma, come abbiamo visto, la scelta del confine del sistema è arbitraria ed è dettata essenzialmente da ragioni di convenienza; pertanto, quando in un processo irreversibile distinguiamo tra variazione di entropia del sistema e variazione di entropia dell'ambiente esterno e chiamiamo variazione di entropia dell'universo la somma delle due variazioni, intendiamo considerare un sistema più ampio il cui confine comprenda il sistema sede della trasformazione e l'ambiente esterno. La disuguaglianza precedente si può dunque scrivere:

$$\Delta S_u = \Delta S_{sist} + \Delta S_{amb} > 0. \quad (2.1)$$

La legge di accrescimento dell'entropia è molto utile in tutti i problemi in cui è possibile calcolare tutte le variazioni di entropia che si sono determinate a causa della trasformazione in esame.

ESEMPI

5) Lavoro massimo ottenibile da una macchina termica che lavora tra due sorgenti a temperature T_1 e $T_2 > T_1$

Per la legge di accrescimento dell'entropia, equazione (2.1), includendo il segno di uguaglianza relativo ai processi reversibili, si deve avere:

$$\Delta S_u = \Delta S_{macch} + \Delta S_{sorg} \geq 0.$$

Poiché la macchina lavora ciclicamente la sua variazione di entropia, ovvero quella del fluido che compie il ciclo, è zero, $\Delta S_{macch} = 0$, dunque:

$$\Delta S_u = \Delta S_{sorg} + \Delta S_{macch} = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \geq 0,$$

ossia

$$\frac{Q_2 - \mathcal{L}}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \geq 0$$

$$\mathcal{L} \leq Q_2 \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right).$$

Il lavoro massimo ottenibile è quello della macchina reversibile:

$$\mathcal{L} = Q_2 \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) = Q_2 \eta,$$

essendo η il rendimento della macchina di Carnot. Si deduce ancora il teorema di Carnot: *Tra tutte le macchine che lavorano tra due sorgenti la macchina di Carnot è quella che ha il rendimento massimo.*

6) Lavoro minimo occorrente per raffreddare un corpo di massa finita dalla temperatura ambiente T_0 ad una temperatura minore T_1 .

Dobbiamo usare una macchina frigorifera che opera tra una sorgente (ambiente) ed il corpo a temperatura variabile tra T_0 e T_1 . Per la legge di accrescimento dell'entropia si ha

$$\Delta S_u = \Delta S_{sorg} + \Delta S_{frig} + \Delta S_{corpo} \geq 0.$$

Esaminiamo i vari termini:

$$\Delta S_{sorg} = \frac{Q + \mathcal{L}}{T_0}, \quad \Delta S_{frig} = 0;$$

Q è la quantità di calore sottratta al corpo ed \mathcal{L} il lavoro assorbito dal frigorifero; la variazione di entropia del frigorifero è nulla perché lavora ciclicamente, la variazione di entropia del corpo è

$$\Delta S_{corpo} = m \int_{T_0}^{T_1} \frac{c_p dT}{T}.$$

Ne segue che

$$\frac{Q + \mathcal{L}}{T_0} + \Delta S_{corpo} \geq 0, \quad \mathcal{L} \geq -Q - T_0 \Delta S_{corpo}.$$

Il lavoro minimo assorbito dal frigorifero è quello corrispondente al segno di uguaglianza; il risultato dà una stima del costo minimo di esercizio.

7) Una macchina termica lavora tra due corpi A e B identici, inizialmente a temperature T_A e $T_B < T_A$. Assumendo che il calore specifico c_p dei due corpi sia costante nell'intervallo di temperature considerato, determinare il massimo lavoro ottenibile dalla macchina. Ovviamente la macchina si arresterà quando il sistema raggiunge una certa temperatura T_F di equilibrio

La variazione di entropia dell'universo è $\Delta S_u \geq 0$, cioè

$$\Delta S_u = \Delta S_A + \Delta S_B + \Delta S_{macch} \geq 0.$$

Il lavoro massimo si ottiene in condizioni di reversibilità, $\Delta S_u = 0$. Poiché $\Delta S_{macch} = 0$ in quanto la macchina è ciclica, e

$$\Delta S_A = mc_p \int_{T_A}^{T_F} \frac{dT}{T} = mc_p \ln \frac{T_F}{T_A},$$

$$\Delta S_B = mc_p \int_{T_B}^{T_F} \frac{dT}{T} = mc_p \ln \frac{T_F}{T_B},$$

si ottiene:

$$\Delta S_u = mc_p \left(\ln \frac{T_F}{T_A} + \ln \frac{T_F}{T_B} \right) = mc_p \ln \frac{T_F^2}{T_A T_B} = 0,$$

da cui

$$T_F = \sqrt{T_A T_B}.$$

Infine:

$$\mathcal{L} = Q_A - Q_B = mc_p \left(T_A + T_B - 2\sqrt{T_A T_B} \right).$$

8) Due corpi identici A e B sono inizialmente alla stessa temperatura T_1 . Mediante un frigorifero che opera tra i due corpi si vuole abbassare la temperatura di A al valore T_2 ; assumendo costante il calore specifico c_p dei corpi nell'intervallo di temperature considerato, trovare il lavoro minimo assorbito dal frigorifero.

Anche in questo caso si usa la legge di accrescimento dell'entropia; il lavoro minimo richiesto si ha in condizioni di reversibilità:

$$\Delta S_u = \Delta S_A + \Delta S_B + \Delta S_{frig} = 0.$$

Essendo

$$\Delta S_{frig} = 0, \quad \Delta S_A = mc_p \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad \Delta S_B = mc_p \ln \frac{T_f}{T_1},$$

con T_f temperatura finale di B , si ha:

$$\Delta S_u = mc_p \left(\ln \frac{T_2}{T_1} + \ln \frac{T_f}{T_1} \right) = 0, \quad \Rightarrow \quad T_f = \frac{T_1^2}{T_2};$$

$$\mathcal{L}_{min} = Q_B - Q_A = mc_p [(T_f - T_1) - (T_1 - T_2)] = mc_p \left(\frac{T_1^2}{T_2} - 2T_1 + T_2 \right).$$

3. Energia non utilizzabile

Si è trovato che il lavoro massimo ottenibile da una macchina termica che funzioni tra due sorgenti a temperature T_1 e T_2 è dato da:

$$\mathcal{L}_{max} = Q_2 \left(1 - \frac{T_1}{T_2} \right).$$

È evidente che il calore ceduto alla sorgente a temperatura T_1 , più bassa, non è utilizzabile al fine di compiere lavoro.

In un processo irreversibile esisterà una certa quantità di energia, utilizzabile a compiere lavoro se il processo fosse reversibile, che però viene convertita in una forma completamente inutilizzabile a causa di effetti dissipativi. Tale energia è uguale al prodotto della variazione di entropia dell'universo, causata dalla trasformazione irreversibile, e della temperatura T della sorgente alla temperatura più bassa disponibile.

Per dimostrare questa proposizione consideriamo un sistema che scambia calore con una sorgente a temperatura T e lavoro con un sistema meccanico. Sorgente e sistema meccanico costituiscono l'ambiente esterno al sistema. Per comodità chiamiamo M_1 il sistema e il suo ambiente esterno. Quando ha luogo un processo irreversibile, in seguito al quale il sistema passa da uno stato iniziale A ad uno finale B , entrambi di equilibrio, la variazione di entropia dell'universo, cioè di M_1 , risulta, ovviamente, maggiore di zero. Supponiamo di volere determinare in M_1 le stesse variazioni, prodotte dalla trasformazione irreversibile, esclusivamente con processi reversibili. Per ottenere ciò occorre, in generale, disporre di macchine di Carnot, dirette e inverse che, a loro volta, operano tra la sorgente a temperatura T ed una sorgente ausiliaria a temperatura T_0 , la più bassa disponibile, e scambiano lavoro con un sistema meccanico ausiliario. Chiamiamo M_2 l'ambiente ausiliario. Una volta effettuata l'operazione reversibile la variazione di entropia di M_1 è la stessa di prima (positiva), mentre la variazione di entropia di $M_1 + M_2$ è pari a zero, in quanto i processi eseguiti sono reversibili. Segue che la variazione d'entropia di M_2 è opposta a quella di M_1 . Tale variazione è semplicemente uguale alla variazione di entropia della sorgente ausiliaria, $-Q_0/T_0$. Ciò significa che la sorgente ausiliaria deve aver ceduto una quantità di calore Q_0 , che chiamiamo

E . Poiché in M_1 non è apparsa energia supplementare, E deve essere stata trasformata in lavoro nel sistema meccanico ausiliario, quindi costituisce energia disponibile a compiere lavoro. Poiché la trasformazione di partenza non era reversibile, l'energia E non veniva convertita in lavoro; pertanto essa costituisce proprio l'energia non utilizzata per produrre lavoro.

In definitiva tale energia si ottiene considerando la variazione di entropia dell'universo relativa al sistema e all'ambiente esterno ausiliario, sedi di trasformazioni reversibili; ossia:

$$\Delta S_u - \frac{E}{T_0} = 0, \quad \Rightarrow \quad E = T_0 \Delta S_u. \quad (3.1)$$

In conclusione:

In ogni trasformazione irreversibile l'energia perduta, quindi non disponibile a compiere lavoro, è uguale a T_0 volte la variazione di entropia dell'universo.

Poiché tutte le trasformazioni spontanee sono irreversibili questa legge ci dice che parte dell'energia diventa inutilizzabile a compiere lavoro; *principio di degradazione dell'energia.*

Va sottolineato che con ciò non si intende dire che l'energia è perduta, ma che essa si trasforma in una forma degradata. In questo senso va giustificata una delle interpretazioni che correntemente si dà dell'entropia, ossia come *misura della perdita della capacità a compiere lavoro di un sistema*, che però non è da preferire.

8

Terza legge della termodinamica

1. Postulato di Nernst

Si è stabilito che la variazione di entropia tra due stati di equilibrio di un sistema va calcolata per mezzo della relazione differenziale $dS = \delta Q/T$. Note le capacità termiche e l'equazione di stato della sostanza nell'intervallo considerato, il risultato che si ottiene non dà luogo ad ambiguità.

Viceversa la definizione della funzione entropia per mezzo dell'equazione

$$S(B) = \int_0^B \frac{\delta Q}{T} + S_0, \quad (1.1)$$

dove lo stato iniziale può essere scelto arbitrariamente, comporta una costante additiva indeterminata S_0 . Tuttavia si presentano casi in cui è necessaria la conoscenza univoca della costante come, per esempio, avviene nella misura delle costanti di equilibrio chimico.

Sul finire del XIX secolo, allo scopo di fissare lo stato di riferimento, si cercò di stabilire una convenzione che soddisfacesse ai seguenti criteri.

a) Lo stato di riferimento avrebbe dovuto essere tale da attribuire all'entropia un significato fisico ben preciso.

b) Lo stato di riferimento avrebbe dovuto avere caratteristiche universali per tutti i corpi.

Si osservi che la scelta di uno stato di riferimento corrispondente, per esempio, ad una transizione di fase oppure ad un punto triplo di una certa sostanza potrebbe essere legittimo, però si capisce che non soddisfa ai criteri suddetti.

Sulla base di risultati sperimentali, chiaramente indicativi e che descriveremo nel seguito, lo stato di riferimento definitivamente scelto fu quello corrispondente alla temperatura dello zero assoluto. Tale scelta implica che per tutti i corpi allo stato condensato l'integrale (equazione (5.11), capitolo 6)

$$S - S_0 = \int_{T_0, p_0}^{T, p} C_p \frac{dT}{T} - \int_{T_0, p_0}^{T, p} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp, \quad (1.2)$$

dev'essere limitato quando $T_0 \rightarrow 0$ e quando la pressione, a questa temperatura, tende ad un certo valore.

Il postulato di Nernst afferma appunto che:

L'entropia di tutti i corpi reali, quando la temperatura tende allo zero assoluto, tende ad un valore limite finito. Questo valore è indipendente dalla pressione e dalla composizione chimico-fisica dei corpi.

Esso è stato completato da Planck nella forma:

Il valore finito dell'entropia di tutti i corpi, alla temperatura dello zero assoluto, è per definizione uguale a zero.

D'altra parte, se consideriamo le funzioni integrande della (1.2) si ha che: la prima (C_p/T) tende a zero al diminuire della temperatura assoluta; la seconda ($(\partial V/\partial T)_p$) non è altro che βV , in cui il coefficiente di espansione β tende anch'esso a zero per tutte le sostanze.

Questo postulato costituisce la *terza legge o terzo principio della termodinamica*; esso fu formulato per la prima volta da Nernst, precisato da Planck nel 1906, ed ebbe origine dai suoi studi sui calori specifici dei solidi a basse temperature.

Infatti Nernst osservò che il calore specifico di tutti i solidi diminuiva notevolmente alla temperatura dell'idrogeno liquido (14 K), che era stato ottenuto per la prima volta nel 1898. Successivamente la liquefazione dell'elio consentì di effettuare esperienze fino alla temperatura di circa 2 K; tutte mostrarono che oltre ai calori specifici anche i coefficienti di espansione presentavano lo stesso andamento, confermando così che l'integrale (1.2) è

limitato. Nello stesso periodo la definizione di Boltzmann di entropia, $S = k_B \ln W$, dove W rappresenta il numero di possibili macrostati (configurazioni) del sistema, confermò ulteriormente la fondatezza della scelta di tale stato di riferimento; infatti allo zero assoluto ogni sistema si trova nello stato fondamentale, ossia in unica configurazione, $W = 1$, da cui segue che l'entropia è uguale a zero; risultato che ha un significato preciso ed universale per tutti i corpi.

Attualmente le proprietà termodinamiche di molte sostanze sono state studiate fino alla temperatura dell'ordine del milionesimo di kelvin; bisogna però osservare che sebbene tutte le esperienze abbiano confermato, per estrapolazione, la validità del postulato di Nernst-Planck, non è mai stato possibile raggiungere la temperatura dello zero assoluto. Mostriamo nel seguito che, come conseguenza del postulato stesso, tale temperatura è irraggiungibile. L'enunciato della terza legge della termodinamica ha dunque la caratteristica di postulato; essa è suggerita da risultati sperimentali necessariamente estrapolati ma che tuttavia presentano un andamento univoco.

Si potrebbe ritenere che il gas ideale faccia eccezione al postulato di Nernst-Planck; infatti, in questo caso, la (1.2) diventa

$$S - S_0 = \int_{T_0}^T C_p \frac{dT}{T} - R \ln \frac{p}{p_0}.$$

Poiché la teoria cinetica classica prevede che il calore molare del gas ideale ha un valore costante diverso da zero anche allo zero assoluto, l'integrale precedente diverge quando $T_0 \rightarrow 0$. Però, come si è fatto notare nei capitoli precedenti, va tenuto conto che il gas ideale è una "sostanza modello", con la quale i gas reali si identificano soltanto a temperature elevate rispetto alla temperatura critica e a pressioni modeste. D'altra parte le statistiche quantistiche: Bose-Einstein e Fermi-Dirac eliminano completamente questa apparente incongruenza.

2. Alcune conferme sperimentali

I calori molari o specifici di tutte le sostanze, a volume ed a pressione costante, tendono a zero al tendere a zero della temperatura assoluta, assumendo, nell'intervallo di temperature in cui è valida la legge di Debye, per i solidi non metallici la relazione:

$$C_V = C_p = AT^3.$$

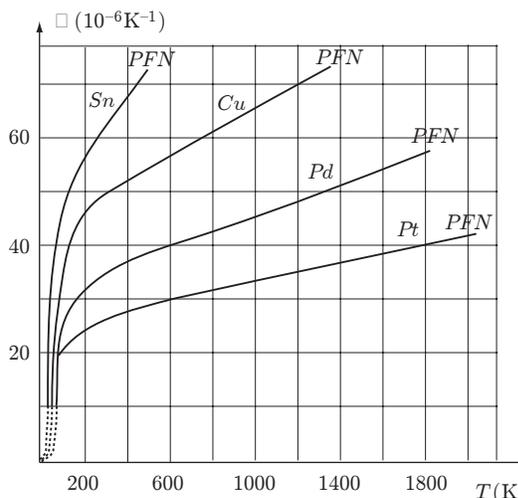


Fig. 1

della temperatura assoluta; in figura 1 è mostrato l'andamento di β per alcuni metalli fino al punto di fusione normale (PFN). Infatti, ricordando quanto si è detto al n. 4 del capitolo 2, si ha

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp, \quad (2.1)$$

Si verifica immediatamente che l'integrale

$$\Delta S = \int_0^T C_V \frac{dT}{T},$$

si mantiene limitato. Sostituendo l'espressione di C_V si ottiene:

$$\Delta S = A \int_0^T T^2 dT = \frac{1}{3} AT^3.$$

Per i metalli, assumendo $C_V = \gamma T + AT^3$, dove il termine γT rappresenta il contributo al calore molare degli elettroni di conduzione, si verifica ugualmente che ΔS risulta limitata. I coefficienti di espansione a di tutti i corpi tendono a zero al tendere a zero

dove

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \beta V, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\kappa_T V$$

sono legati ai coefficienti di espansione e di compressibilità. D'altra parte, a volume costante, dalla (2.1) si ricava

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T^{-1} = \frac{\beta}{\kappa_T}$$

Ricordando la (5.4), capitolo 6, si ha

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\beta}{\kappa_T}.$$

Questa espressione conferma che l'entropia tende a zero perché, come sperimentalmente verificato, il coefficiente di espansione tende a zero al tendere a zero della temperatura T mentre κ_T si mantiene sempre limitato per tutti i corpi. Appare altresì evidente che il valore dell'entropia a 0 K è indipendente dal volume.

3. Irraggiungibilità dello zero assoluto

Il postulato di Nernst-Planck è stato verificato in vari modi e si è concluso che il valore dell'entropia allo zero assoluto è indipendente dal volume ed, in particolare, dalla pressione. Consideriamo, nel diagramma entropico, due isobare di una sostanza a pressioni p_1 e $p_2 > p_1$. Se supponiamo che la terza legge della termodinamica non sia valida, le due isobare a 0 K intercetteranno rispettivamente due valori dell'entropia S_1 e S_2 diversi, figura 2.

Supponiamo di raffreddare la sostanza, per esempio impiegando processi reversibili consistenti in compressioni isoterme seguite da espansioni adiabatiche con lavoro esterno. In figura 2 la compressione isoterma iniziale a temperatura T_A è rappresentata dal tratto A_1A_2 e la successiva espansione adiabatica dal tratto A_2B_1 . Dopo questa prima operazione la temperatura si è abbassata al valore T_B ; è possibile procedere con una serie di operazioni analoghe, cioè compressioni isoterme B_1B_2 , C_1C_2, \dots seguite rispettivamente da espansioni adiabatiche B_2C_1 e così via. Osserviamo che dopo un numero finito di processi, allo zero assoluto, l'entropia assumerà un valore S' , intermedio tra S_1 ed S_2 . Va osservato che durante le compressioni isoterme è necessario sottrarre alla sostanza il calore di compressione; sarebbe pertanto necessario disporre di una sorgente ad ogni temperatura. Per superare questa difficoltà basta operare inizialmente su una massa di sostanza sufficientemente grande, rispetto a quella che alla fine si desidera portare allo zero assoluto: per esempio, nella prima coppia di trasformazioni la sostanza raffreddata viene impiegata come sorgente per una quantità minore di sostanza alla quale seguirà la successiva coppia di trasformazioni e così via.

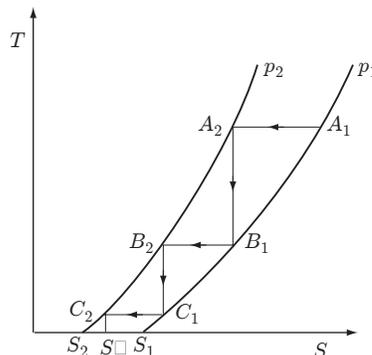


Fig. 2

Il risultato ottenuto è comunque in contrasto con il postulato di Nernst-Planck; la situazione pertanto dev'essere quella delineata in figura 3. Se si vuole raffreddare la sostanza procedendo come prima, per mezzo di una successione di compressioni isoterme seguite da espansioni adiabatiche, si osserva che non è possibile raggiungere lo zero assoluto se non per mezzo di una serie infinita di operazioni a temperature T_A , T_B, \dots decrescenti, in corrispondenza alle quali occorre predisporre un numero infinito di sorgenti; oppure disporre inizialmente di una massa infinita di sostanza. Come conseguenza del postulato di Nernst si deduce un altro postulato ad esso equivalente: *Non è possibile raggiungere la temperatura dello zero assoluto con un numero finito di operazioni.*

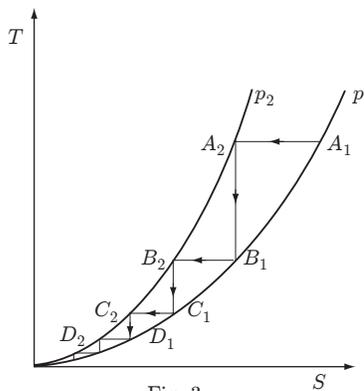


Fig. 3

9

Teoria cinetica del gas ideale

1. Premessa ed ipotesi fondamentali

Nella termodinamica classica sono state introdotte importanti grandezze come calore, energia interna, capacità termiche e diverse altre, legate tra loro per mezzo della prima legge. Si è stabilito il concetto di equazione di stato, ricavata con esattezza per il gas ideale, mentre si visto che per i gas reali e per i sistemi condensati si deve ricorrere all'esperienza che può dare risposte relative al particolare sistema in esame. Infine, in casi particolari, è stato possibile ottenere l'espressione dell'energia interna che, in ogni caso, risulta determinata a meno di una costante. Per ottenere informazioni più complete occorre far ricorso alla termodinamica statistica, i cui fondamenti sono stabiliti nella teoria cinetica di Maxwell del gas ideale in equilibrio.

Va premesso che una quantità microscopica di gas contiene ancora un numero enorme di molecole; si tenga presente che un mole di gas contiene un numero di molecole pari al numero di Avogadro, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ molecole/mol}$. Siccome in condizioni normali, $T = 273,15 \text{ K}$, $p = 1 \text{ atm}$, una mole occupa un volume di $2,24 \cdot 10^4 \text{ cm}^3$, si può stimare che in 1 cm^3 sono contenute circa $3 \cdot 10^{19}$ molecole. Inoltre, assunto per la molecola di idrogeno un diametro di circa 10^{-10} m , si deduce che la distanza media fra due molecole è di circa 50 diametri molecolari.

Le ipotesi sulle quali si fonda la teoria di Maxwell sono le seguenti.

- a) Le molecole vengono considerate come sfere puntiformi, perfettamente elastiche che interagiscono tra loro e con le pareti del recipiente che le contiene, solo mediante urti elastici; inoltre il volume proprio delle molecole, cioè il volume del gas a pressione infinita, si ritiene trascurabile.
- b) Le molecole sono uniformemente distribuite in tutto il volume del contenitore, quindi la densità molecolare è costante; non esistono gradienti di temperatura e di pressione né si verificano reazioni chimiche o transizioni di fase. In altri termini il gas è in equilibrio termodinamico.
- c) Le velocità vettoriali delle molecole non hanno direzioni privilegiate; tutte le direzioni sono ugualmente probabili.
- d) Le velocità delle molecole, ad un certo istante, non hanno tutte lo stesso modulo; una molecola in seguito ad un urto può assumere velocità inferiore o superiore a quella posseduta in precedenza. Quindi si può ragionevolmente ritenere che le velocità siano comprese tra zero e valori molto elevati, pur essendo questi estremi poco probabili, e siano distribuite con maggiore probabilità intorno ad un certo valore medio.
- e) Le pareti del recipiente contenente il gas sono rigide e perfettamente lisce in modo che le componenti della quantità di moto di una molecola che vi urta siano completamente restituite dopo l'urto.

Trattandosi di sistemi con un numero enorme di particelle, è necessario affrontare la teoria usando i concetti fondamentali di probabilità che sono stati descritti, almeno in parte, nella teoria degli errori.

1.1 Spazio delle velocità

Per determinare il numero di urti delle molecole con le pareti del contenitore e quindi la pressione di equilibrio che il gas vi esercita, occorre introdurre lo spazio delle velocità, ovvero una terna cartesiana sui cui assi sono riportate le componenti delle velocità v_x, v_y, v_z . Nello spazio ordinario ogni molecola è individuata da un punto $P(x, y, z)$ al quale è associato il vettore velocità \mathbf{v} ; nello spazio delle velocità ogni molecola è individuata da un punto $P'(v_x, v_y, v_z)$, tale che il vettore $(P' - O') \equiv \mathbf{v}$, spiccato dall'origine O' , rappresenti la velocità della molecola, figura 1. Pertanto lo stato di moto di ogni molecola, ad un certo istante, è individuato mediante due punti P e P' , uno relativo allo spazio ordinario, l'altro allo spazio delle velocità.

Per l'ipotesi b), le molecole, nello spazio ordinario, sono distribuite uniformemente; la densità molecolare è costante. Ciò *non* si verifica per i punti rappresentativi dello spazio

delle velocità dove però, per l'ipotesi c), tutte le direzioni sono equiprobabili; pertanto i punti rappresentativi P' sono distribuiti rispetto ad O' con simmetria sferica.

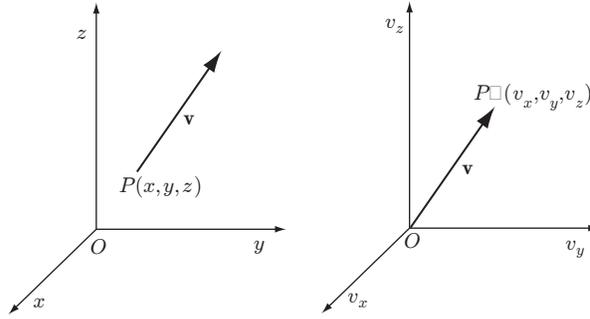


Fig. 1

2. Collisioni contro le pareti e pressione

Il numero $dN(v)$ di molecole con modulo della velocità compreso tra v e $v + dv$, nello spazio delle velocità è rappresentato dai punti compresi tra due sfere di raggio v e $v + dv$, figura 2.

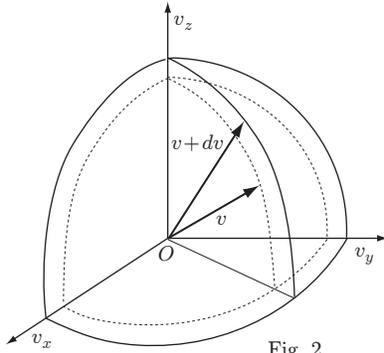


Fig. 2

risulta:

$$d\tau = v^2 \sin \theta \, d\theta \, d\varphi \, dv.$$

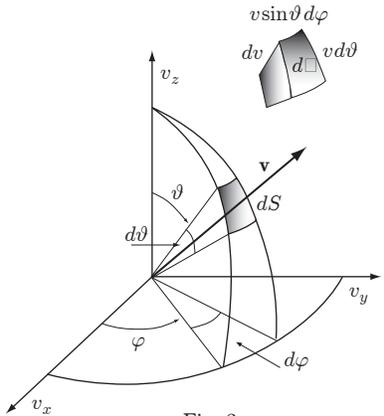


Fig. 3

Consideriamo un elemento di superficie dS , ortogonale alla direzione del generico vettore velocità \mathbf{v} . Tale elemento, in coordinate sferiche, è espresso dalla relazione:

$$dS = v \, d\theta (v \sin \theta \, d\varphi) = v^2 \sin \theta \, d\theta \, d\varphi,$$

dove θ e φ sono gli angoli polare ed azimutale; figura 3. L'angolo solido infinitesimo sotteso da dS è dato da

$$d\Omega = \frac{dS}{v^2} = \sin \theta \, d\theta \, d\varphi,$$

e l'elemento di volume $d\tau$, nelle coordinate considerate, risulta:

Il numero di molecole $dN_{\theta\varphi}(v)$ che hanno modulo della velocità compreso fra v e $v + dv$, direzione compresa nell'angolo solido considerato, definito dagli angoli elementari $d\theta$ e $d\varphi$, è dato dal numero di punti rappresentativi contenuti nell'elemento di volume $d\tau$. Indicando con

$$\frac{dN(v)}{4\pi v^2 dv}$$

la densità dei punti rappresentativi compresi tra le sfere di raggio v e $v + dv$, il numero dei punti cercato è dato da

$$\begin{aligned} dN_{\theta\varphi}(v) &= \frac{dN(v)}{4\pi v^2 dv} d\tau = \frac{dN(v)}{4\pi v^2 dv} v^2 \sin \theta \, d\theta \, d\varphi \, dv = \\ &= \frac{1}{4\pi} dN(v) \sin \theta \, d\theta \, d\varphi = dN(v) \frac{d\Omega}{4\pi} \end{aligned} \quad (2.1)$$

ossia è la frazione $d\Omega/4\pi$ delle molecole $dN(v)$, essendo 4π steradiani l'angolo solido massimo. Nello spazio ordinario le molecole sono distribuite uniformemente; pertanto la densità molecolare delle particolari molecole definite dalla (2.1) è data da:

$$dn_{\theta\varphi}(v) = \frac{dN_{\theta\varphi}(v)}{V} = \frac{dN(v)}{V} \frac{d\Omega}{4\pi} = dn(v) \frac{d\Omega}{4\pi} \quad (2.2)$$

dove V è il volume occupato dal gas ed $n(v)$ la densità molecolare. Consideriamo ora, nello spazio ordinario, la parete del recipiente ortogonale all'asse z coincidente con v_z , figura 4, e su questa scegliamo un elemento di superficie dA tale che su di esso incidano le molecole $dN_{\theta\varphi}(v)$. Nell'intervallo infinitesimo di tempo dt incideranno su dA le molecole contenute nell'elemento di volume

$$dV = v dt \cos \theta dA.$$

Tale elemento deve avere dimensioni lineari dell'ordine di grandezza del libero cammino medio in modo che, nell'intervallo di tempo dt , non si verifichino urti tra le molecole, ma solo con la superficie dA . Allora il numero di molecole contenute nell'elemento di volume considerato, è dato dal prodotto della (2.2) per dV :

$$dn(v) \frac{d\Omega}{4\pi} v \cos \theta dA dt = \frac{1}{4\pi} dn(v) v \sin \theta \cos \theta d\theta d\varphi dA dt, \quad (2.3)$$

che rappresenta anche il numero di urti sulla superficie dA , delle molecole con modulo della velocità compreso tra v e $v + dv$ e direzione compresa nell'angolo solido elementare $d\Omega$, nell'intervallo di tempo dt .

La variazione della componente normale alla parete della quantità di moto di una molecola, in seguito all'urto, è uguale a $2mv \cos \theta$; quella associata alle particolari molecole espresse dalla (2.3) è

$$\frac{1}{2\pi} \frac{dN(v)}{V} mv^2 \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\varphi dA dt.$$

Pertanto la variazione della quantità di moto di tutte le molecole con modulo della velocità compreso fra v e $v + dv$ e contenute nel semispazio delle z positive, e che quindi possono urtare sulla parete considerata, mostrata in figura 4, si trova integrando la precedente negli intervalli $0 \leq \theta \leq \pi/2$ e $0 \leq \varphi \leq 2\pi$:

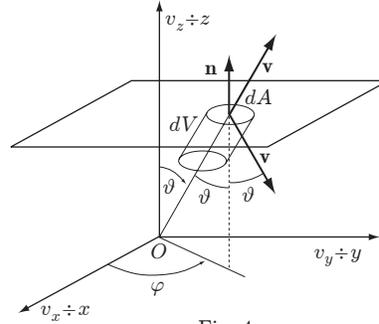


Fig. 4

$$\frac{1}{2\pi} \frac{dN(v)}{V} mv^2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta dA dt.$$

Poiché la pressione è uguale alla variazione della quantità di moto per unità di superficie e per unità di tempo, il contributo alla pressione dovuto alle molecole che hanno modulo della velocità compreso tra v e $v + dv$ risulta

$$dp(v) = \frac{dN(v)}{2\pi V} mv^2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta.$$

L'integrale:

$$\int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = - \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta (d \cos \theta),$$

posto:

$$\cos \theta = x, \quad d(\cos \theta) = dx, \quad \cos^2 \theta = x^2,$$

è uguale a $1/3$; pertanto

$$dp(v) = \frac{1}{3} \frac{dN(v)}{V} mv^2.$$

La pressione p è data dal contributo di tutte le molecole aventi velocità con modulo compreso tra zero ed infinito; cioè

$$p = \frac{1}{3} \frac{m}{V} \int_0^{\infty} v^2 dN(v).$$

Definendo valore medio del quadrato delle velocità la quantità

$$\langle v^2 \rangle = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v^2 dN(v), \quad (2.4)$$

si ottiene:

$$p = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \langle v^2 \rangle \quad (2.5)$$

che si può scrivere:

$$pV = \frac{2}{3} N \left(\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \right), \quad (2.6)$$

dove la quantità in parentesi rappresenta l'energia cinetica media per molecola.

Confrontando la (2.6) con l'equazione di stato del gas ideale relativa ad una mole, si ha

$$\frac{2}{3} N_A \left(\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \right) = RT,$$

con N_A numero di Avogadro. Da questa si ottiene:

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{3}{2} k_B T, \quad (2.7)$$

dove $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} J/K$ è la costante di Boltzmann. Si noti che l'energia media di una molecola di gas ideale monoatomico è soltanto energia di traslazione.

Tenendo conto della (2.7), la (2.5) si può anche scrivere:

$$p = \frac{N}{V} k_B T = n k_B T,$$

dove n è la densità molecolare.

3. Distribuzione dei moduli delle velocità

Il problema consiste nel trovare l'espressione della distribuzione dei moduli delle velocità, cioè la funzione che esprime il numero di molecole che hanno modulo della velocità compreso nell'intervallo infinitesimo dv in funzione di v (distribuzione di Maxwell). In base alle ipotesi del caos molecolare c) e d), tale funzione deve dipendere solo dal modulo della velocità poiché tutte le direzioni sono equiprobabili. Inoltre essa deve tendere a zero sia per valori delle velocità vicini allo zero che per valori elevati, in quanto l'energia del gas deve rimanere limitata.

Introduciamo la probabilità $dP(v_x, v_y, v_z)$ che una molecola abbia componenti della velocità comprese rispettivamente tra v_x, v_y, v_z e $v_x + dv_x, v_y + dv_y, v_z + dv_z$. Tale probabilità è data dal rapporto tra il numero di molecole che hanno componenti della velocità comprese negli intervalli infinitesimi considerati, che indichiamo con $dN(v_x, v_y, v_z)$, ed il numero totale N di molecole

$$dP(v_x, v_y, v_z) = \frac{dN(v_x, v_y, v_z)}{N}. \quad (3.1)$$

La (3.1) può essere espressa per mezzo del prodotto tra la funzione $f(v_x, v_y, v_z)$ e l'elemento di volume nello spazio delle velocità, ossia

$$dP(v_x, v_y, v_z) = f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z. \quad (3.2)$$

La funzione f è chiamata *funzione di distribuzione* ovvero, se le variabili da cui dipende assumono valori continui, come nel nostro caso, *densità di probabilità*.

Per determinare la funzione di distribuzione riportiamo il procedimento originario di Maxwell che assume, oltre al caos molecolare, l'ipotesi che le funzioni di distribuzione delle componenti delle velocità, $f(v_x), f(v_y), f(v_z)$, separatamente, siano indipendenti l'una dall'altra. Questa ipotesi non è giustificabile a priori ed è piuttosto debole, tuttavia conduce a risultati esatti. Pertanto, per il teorema delle probabilità composte, la funzione f assume la forma

$$f(v_x, v_y, v_z) = f_1(v_x) f_2(v_y) f_3(v_z).$$

Poiché il gas è in equilibrio termodinamico e per le velocità non esistono direzioni privilegiate, f_1, f_2, f_3 devono avere la stessa espressione analitica, dunque la relazione precedente diventa:

$$f(v_x, v_y, v_z) = \chi(v_x) \chi(v_y) \chi(v_z), \quad (3.3)$$

Tenendo conto delle (3.1), (3.2) e (3.3), il numero di molecole che hanno componenti delle velocità comprese negli intervalli elementari dv_x, dv_y, dv_z , è

$$dN(v_x, v_y, v_z) = N \chi(v_x) \chi(v_y) \chi(v_z) dv_x dv_y dv_z, \quad (3.4)$$

e la densità dei punti rappresentativi:

$$\rho = \frac{dN(v_x, v_y, v_z)}{dv_x dv_y dv_z} = N \chi(v_x) \chi(v_y) \chi(v_z). \quad (3.5)$$

Tale densità è costante su tutti i punti delle superfici sferiche

$$v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = v^2, \quad (3.6)$$

le quali nello spazio delle velocità, rappresentano il luogo dei punti in cui il modulo delle velocità è lo stesso. Segue che in tali punti:

$$N \chi(v_x) \chi(v_y) \chi(v_z) = C \quad \Rightarrow \quad \chi(v_x) \chi(v_y) \chi(v_z) = C'. \quad (3.7)$$

La (3.7) è funzione di tre variabili indipendenti: v_x, v_y, v_z ; ma le (3.6) e (3.7) devono essere soddisfatte contemporaneamente, pertanto le variabili indipendenti si riducono a due. La (3.6) è detta equazione di vincolo. Il sistema di equazioni (3.6) e (3.7) permette di determinare la forma della funzione χ . Differenziando si ha

$$\begin{aligned} 2v_x dv_x + 2v_y dv_y + 2v_z dv_z &= 0 \\ \chi'(v_x) \chi(v_y) \chi(v_z) dv_x + \chi(v_x) \chi'(v_y) \chi(v_z) dv_y + \\ &+ \chi(v_x) \chi(v_y) \chi'(v_z) dv_z = 0, \end{aligned}$$

oppure, eliminando nella prima il fattore costante e dividendo la seconda per $\chi(v_x) \chi(v_y) \chi(v_z)$,

$$v_x dv_x + v_y dv_y + v_z dv_z = 0, \quad (3.8)$$

$$\frac{\chi'(v_x)}{\chi(v_x)} dv_x + \frac{\chi'(v_y)}{\chi(v_y)} dv_y + \frac{\chi'(v_z)}{\chi(v_z)} dv_z = 0. \quad (3.9)$$

Questo sistema può essere risolto (metodo dei moltiplicatori di Lagrange) come segue. Moltiplicando la (3.8) per un fattore λ e sommando con la (3.9), si ha:

$$\left(\frac{\chi'(v_x)}{\chi(v_x)} + \lambda v_x \right) dv_x + \left(\frac{\chi'(v_y)}{\chi(v_y)} + \lambda v_y \right) dv_y + \left(\frac{\chi'(v_z)}{\chi(v_z)} + \lambda v_z \right) dv_z = 0.$$

Poiché le variabili indipendenti sono due, non è possibile attribuire valori arbitrari ai tre differenziali, ma solo a due di essi; per esempio a dv_y e dv_z . Ponendo nell'equazione precedente $dv_y = dv_z = 0$, si dovrà trovare un valore di λ tale che

$$\frac{\chi'(v_x)}{\chi(v_x)} + \lambda v_x = 0. \quad (3.10)$$

Analogamente, ponendo $dv_x = dv_z = 0$ e successivamente $dv_x = dv_y = 0$, si ha

$$\frac{\chi'(v_y)}{\chi(v_y)} + \lambda v_y = 0, \quad \frac{\chi'(v_z)}{\chi(v_z)} + \lambda v_z = 0. \quad (3.11)$$

Il fattore λ deve essere funzione della variabile che compare rispettivamente nelle (3.10) e (3.11); dovendole però soddisfare contemporaneamente deve essere una costante.

Integrando la (3.10) si ha

$$\ln \chi(v_x) = -\frac{1}{2}\lambda v_x^2 + \ln C,$$

da cui:

$$\chi(v_x) = C e^{-\lambda v_x^2/2} = C e^{-\alpha v_x^2}, \quad (3.12)$$

con $\alpha = \lambda/2$. Analogo risultato si ricava integrando le (3.11), ossia:

$$\chi(v_y) = C e^{-\alpha v_y^2}, \quad \chi(v_z) = C e^{-\alpha v_z^2}$$

Sostituendo nella (3.4) si ottiene:

$$\begin{aligned} dN(v_x, v_y, v_z) &= N \chi(v_x) \chi(v_y) \chi(v_z) dv_x dv_y dv_z = \\ &= N C^3 e^{-\alpha(v_x^2+v_y^2+v_z^2)} dv_x dv_y dv_z = N C^3 e^{-\alpha v^2} dv_x dv_y dv_z, \end{aligned}$$

con C ed α , costanti da determinare. Quindi la densità ρ dei punti rappresentativi, equazione (3.5), assume la forma

$$\rho(v) = \frac{dN(v_x, v_y, v_z)}{dv_x dv_y dv_z} = N C^3 e^{-\alpha v^2}. \quad (3.13)$$

Poiché il numero di molecole $dN(v)$ che hanno modulo della velocità compreso tra v e $v+dv$, è rappresentato, nello spazio delle velocità, dai punti compresi tra le sfere di raggio v e $v+dv$ è

$$dN(v) = 4\pi v^2 \rho(v) dv,$$

tenuto conto della (3.13), si deduce

$$F(v) = \frac{dN(v)}{dv} = 4\pi N C^3 v^2 e^{-\alpha v^2}. \quad (3.14)$$

La (3.14) esprime la funzione di distribuzione dei moduli delle velocità; il suo andamento è mostrato in figura 5.

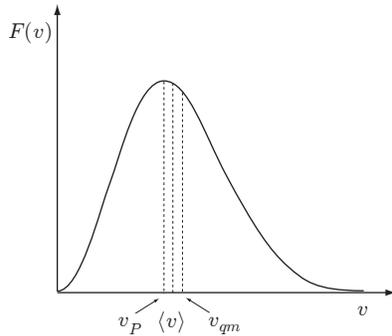


Fig. 5

Si noti che la funzione $F(v)$, a causa dei termini v^2 , ed $e^{-\alpha v^2}$ in competizione, da zero raggiunge un valore massimo e poi decresce man mano che il termine esponenziale prevale. Ciò è in accordo col fatto che i valori delle velocità vicini allo zero e quelli molto elevati sono poco probabili. Il valore numerico dell'area tratteggiata in corrispondenza ad un generico dv rappresenta il numero di molecole che hanno modulo della velocità compreso tra v e $v+dv$. Il valore numerico dell'area racchiusa dalla curva e l'asse delle ascisse rappresenta il numero totale di molecole. Si osservi che la densità dei punti rappresentativi nello spazio delle velocità, equazione (3.13), è una gaussiana centrata nell'origine, figura 6, mentre la densità delle molecole nello spazio ordinario è uniforme. Lo stesso andamento hanno le distribuzioni delle componenti della velocità, figura 7.

Infatti, tenuto conto della (3.4), il numero di molecole che hanno componenti della velocità comprese nell'intervallo elementare dv_x è dato da

$$dN(v_x) = N \chi(v_x) dv_x, \quad \Rightarrow \quad \frac{dN(v_x)}{dv_x} = N \chi(v_x),$$

e ricordando la (3.12),

$$\frac{dN(v_x)}{dv_x} = NC e^{-\alpha v_x^2}.$$

Analogo risultato si ha per le altre componenti.

Calcoliamo ora i valori delle costanti C^3 ed α . Una volta nota la funzione di distribuzione dei moduli delle velocità, dalla (3.14) si deduce che il numero totale di molecole deve soddisfare l'equazione

$$\int_0^\infty F(v) dv = 4\pi NC^3 \int_0^\infty v^2 e^{-\alpha v^2} dv = N. \quad (3.15)$$

Inoltre è possibile determinare esplicitamente il valore medio del quadrato delle velocità, definito dall'equazione (2.4). Tenendo conto della (3.14), si ha

$$\begin{aligned} \langle v^2 \rangle &= \frac{1}{N} \int_0^\infty v^2 dN(v) = \frac{1}{N} \int_0^\infty 4\pi NC^3 v^4 e^{-\alpha v^2} dv \\ &= 4\pi C^3 \int_0^\infty v^4 e^{-\alpha v^2} dv. \end{aligned} \quad (3.16)$$

Tenuto conto degli integrali notevoli elencati a fine capitolo, dalla (3.15) si ottiene:

$$C^3 = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2}.$$

Introducendo questo valore nella (3.16) e tenendo presente ancora gli integrali notevoli, si ricava:

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} \frac{1}{\alpha}.$$

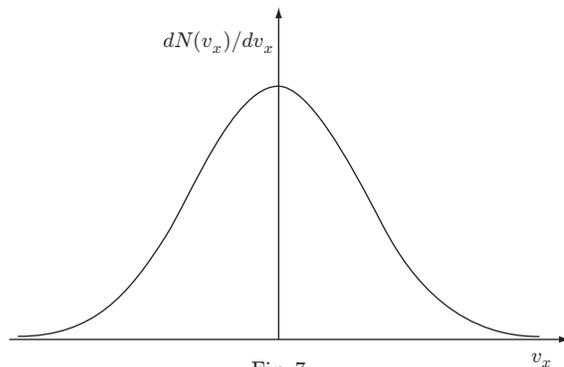


Fig. 7

Ma, considerando l'equazione (2.7), si ha:

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T, \quad \Rightarrow \quad \langle v^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m}. \quad (3.17)$$

Combinando le relazioni trovate, si ottiene:

$$\alpha = \frac{m}{2k_B T}, \quad C^3 = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2}.$$

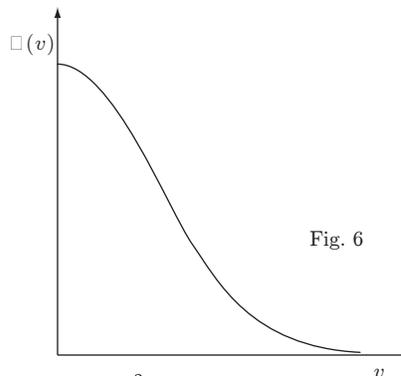


Fig. 6

La distribuzione delle velocità di Maxwell assume dunque la forma:

$$F(v) = \frac{dN(v)}{dv} = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2k_B T}. \quad (3.18)$$

In figura 8 è mostrata la dipendenza della distribuzione di Maxwell dalla temperatura.

Si noti che in ordinate è riportata la grandezza $F(v)/N$, dunque l'area racchiusa dalla curva e l'asse delle ascisse ha valore unitario o, come di solito si dice, è normalizzata. Come c'era da aspettarsi, per temperature crescenti il massimo della curva si sposta verso valori più elevati della velocità. Il valore più probabile della velocità, v_P , si ha in corrispondenza al massimo della curva. Tale massimo, come noto, si ottiene annullando la derivata della (33) rispetto a v ; risulta:

$$v_P = \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{1/2}. \quad (34)$$

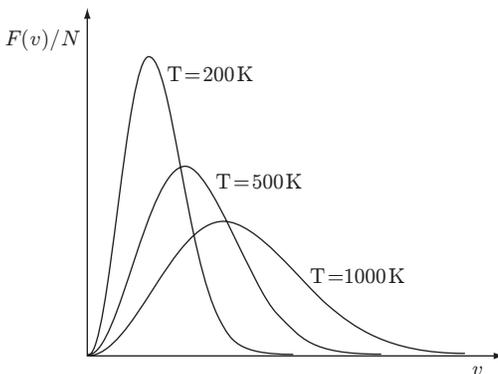


Fig. 8

La velocità media è data da

$$\langle v \rangle = \frac{1}{N} \int_0^\infty v dN(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty v^3 e^{-mv^2/2k_B T} dv,$$

e per gli integrali notevoli:

$$\langle v \rangle = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{1/2} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2RT}{M} \right)^{1/2} \quad (3.20)$$

Infine, dalla (3.17) si ricava la velocità quadratica media:

$$v_{qm} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \left(\frac{3k_B T}{m} \right)^{1/2} = \left(\frac{3RT}{M} \right)^{1/2}. \quad (3.21)$$

La (3.21) mostra come la velocità quadratica media, a parità di temperatura, decresca all'aumentare della massa molecolare. Questo risultato fa capire, per esempio, perché nell'atmosfera terrestre non possano essere presenti alcuni gas che, a causa della temperatura, hanno velocità confrontabili con la velocità di fuga, oppure perché la luna, che ha un debole campo gravitazionale, sia priva di atmosfera.

In figura 5 sono indicati v_P , $\langle v \rangle$, v_{qm} , che, come si può verificare, stanno nel rapporto $\sqrt{2} : \sqrt{8/\pi} : \sqrt{3}$, ovvero 1:1,128:1,224.

In tabella sono elencati i valori di v_{qm} per alcuni gas alla temperatura di $0^\circ C$.

Gas	v_{qm} (m/s)	Gas	v_{qm} (m/s)
H_2	1838	O_2	461
He	1311	CO	493
N_2	493	CO_2	393

4. Equipartizione dell'energia e calori molari

Dalla teoria esposta nel paragrafo 2 si è ottenuto un risultato molto importante: l'energia cinetica media di una molecola è proporzionale alla temperatura assoluta,

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T.$$

Poiché il quadrato del modulo della velocità è

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2,$$

si ha:

$$\frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{1}{2}m\langle v_x^2 \rangle + \frac{1}{2}m\langle v_y^2 \rangle + \frac{1}{2}m\langle v_z^2 \rangle.$$

Infatti, in teoria delle probabilità si dimostra che il valore medio della somma di più grandezze è uguale alla somma dei valori medi delle grandezze stesse. Siccome non esiste alcuna direzione privilegiata per le velocità, dev'essere:

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle,$$

da cui

$$\frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{1}{2}m\langle v_x^2 \rangle + \frac{1}{2}m\langle v_y^2 \rangle + \frac{1}{2}m\langle v_z^2 \rangle = \frac{3}{2}k_B T;$$

ne segue:

$$\frac{1}{2}m\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{2}m\langle v_y^2 \rangle = \frac{1}{2}m\langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{2}k_B T. \quad (4.1)$$

In altri termini: l'energia cinetica media associata ad ogni grado di libertà traslazionale è pari a $(k_B T)/2$.

Se le molecole, invece che monoatomiche, come si ipotizzato finora, sono costituite da due o più atomi, ad esse si deve associare, oltre al moto di traslazione, il moto di rotazione attorno ad uno o più assi ed inoltre, il moto di vibrazione degli atomi rispetto alla loro posizione di equilibrio. L'energia totale di una molecola è costituita dal contributo traslazionale, rotazionale e vibrazionale. Si può ragionevolmente ritenere che ciascuno di questi contributi fornisca termini pari a $(k_B T)/2$.

Consideriamo, per semplicità, una molecola biatomica schematizzata da due masse m_1 e m_2 , poste alla distanza di equilibrio r_0 . Nell'ambito della meccanica classica l'energia di tale molecola è somma dell'energia cinetica di traslazione del centro di massa, dell'energia cinetica di rotazione attorno a due assi, mutuamente ortogonali, passanti per il centro di massa, in quanto si trascura la rotazione attorno all'asse congiungente i due atomi, e dell'energia di vibrazione, cinetica e potenziale, dei due atomi. Essa ha quindi l'espressione:

$$E = \frac{1}{2}mv_{xC}^2 + \frac{1}{2}mv_{yC}^2 + \frac{1}{2}mv_{zC}^2 + \frac{1}{2}I(\omega_y^2 + \omega_z^2) + \frac{1}{2}\mu v_{12}^2 + U(r),$$

in cui v_{xC} , v_{yC} , v_{zC} sono le componenti della velocità del centro di massa, I il momento d'inerzia della molecola rispetto agli assi di rotazione, μ la massa ridotta, v_{12} la velocità relativa e $U(r)$ l'energia potenziale, che per piccoli spostamenti dalla posizione r_0 di equilibrio si può supporre di tipo armonico, $U(r) = [k(r - r_0)^2]/2$.

Queste considerazioni conducono ad enunciare un teorema, di cui omettiamo la dimostrazione, noto come "legge di equipartizione dell'energia".

L'energia media associata ad ogni termine che compare quadraticamente nell'espressione dell'energia di una molecola è pari a $(k_B T)/2$.

Si deduce che l'energia interna di una mole di gas ideale monoatomico è

$$U = \frac{3}{2}k_B N_A T = \frac{3}{2}RT; \quad (4.2)$$

quella di una mole di gas biatomico, comprendente i termini di traslazione, rotazione e vibrazione, risulta

$$U = \frac{7}{2}RT. \quad (4.3)$$

Si potrebbe così determinare l'energia interna di un gas costituito da molecole comunque complesse. I calori molari a volume costante si deducono immediatamente. Per un gas monoatomico:

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V = \frac{3}{2}R, \quad (4.4)$$

per un gas biatomico:

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V = \frac{7}{2}R. \quad (4.5)$$

Poiché $C_p = C_V + R$, si deduce che i calori molari a pressione costante risultano: $5R/2$ per i gas monoatomici e $7R/2$ per i gas biatomici.

È possibile inoltre stimare l'energia media di una mole di solido in cui non sono presenti elettroni liberi di conduzione (isolante). In tal caso gli atomi, disposti secondo un certo reticolo cristallino, sono dotati soltanto di energia di vibrazione, comprendente un termine cinetico e un termine posizionale nelle tre possibili direzioni di vibrazione. Per il principio di equipartizione dell'energia, l'energia media di una mole di solido è

$$\langle E \rangle = 3N_A \left(2 \frac{1}{2} k_B T \right) = 3N_A k_B T = 3RT.$$

Il calore molare a volume costante risulta semplicemente

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 3R. \quad (4.6)$$

Esso è chiamato *calore molare reticolare*. Tale calore è costante e pari a circa $25 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, indipendente dalla temperatura. Questo risultato esprime la *legge di Dulong e Petit*. Effettivamente, a temperature elevate rispetto alle temperature criogeniche, quindi anche a temperatura ambiente, il risultato è valido. Quando la temperatura tende a valori molto bassi, i risultati sperimentali sono in completo disaccordo con questa legge.

Le conclusioni conseguite più sopra sono vere per i gas monoatomici, in quanto essi sono dotati solo di energia di traslazione. Per i gas biatomici il valore del calore molare, più sopra trovato, è verificato sperimentalmente soltanto entro un ben determinato intervallo di temperature; per i gas poliatomici, per i liquidi ed i solidi si ottengono indicazioni sperimentali completamente diverse da quelle previste dal principio di equipartizione dell'energia.

Ciò è dovuto al fatto che si sono trascurate le interazioni intermolecolari e non si tenuto conto del comportamento quantistico della materia a livello microscopico. Tuttavia i risultati hanno un significato concettuale molto importante perché mostrano il legame tra temperatura ed energia cinetica media delle molecole e indicano la strada per calcolare con metodi più avanzati l'energia interna di un sistema.

5. Descrizione qualitativa dell'andamento dei calori molari con la temperatura

Si è detto che per una corretta interpretazione dell'andamento dei calori molari con la temperatura, occorre tener conto del comportamento quantistico della materia e delle interazioni, a livello microscopico, tra le particelle che la costituiscono. Ecco una sommaria descrizione.

GAS BIATOMICO

In meccanica quantistica le energie di traslazione, rotazione e vibrazione di una molecola biatomica, risultano quantizzate secondo determinati livelli energetici. Per quanto riguarda la traslazione di una molecola, posta in un recipiente di dimensioni ordinarie, il numero di possibili livelli risulta molto grande ($\approx 10^9 \div 10^{10}$). Pertanto, essendo la variazione d'energia tra un livello e il successivo molto piccola, si può ritenere che l'energia stessa vari con continuità. Si capisce dunque perché il principio di equipartizione dell'energia sia appropriato per determinare il calore molare di un gas monoatomico ed inoltre il motivo per cui le ipotesi classiche, postulate a proposito della distribuzione delle velocità di Maxwell, conducano a risultati in ottimo accordo con l'esperienza.

L'energia di rotazione, viceversa, ha bisogno di una trattazione più accurata. È noto infatti che classicamente, l'energia di rotazione è

$$\epsilon_r = \frac{1}{2} \frac{L^2}{I},$$

essendo L il momento angolare assiale della molecola, rispetto ad un asse ortogonale alla congiungente r_0 degli atomi e passante per il centro di massa, I il momento d'inerzia dei due atomi rispetto a tale asse, come chiarito nel paragrafo precedente.

Secondo la meccanica quantistica il quadrato del momento angolare è quantizzato secondo la relazione

$$L_j^2 = w^2 j(j+1),$$

dove $w = h/(2\pi)$, con $h = 6,62 \cdot 10^{-34} J \cdot s$, costante di Planck e j numero quantico che può assumere i valori $j = 0, 1, 2, \dots$. Pertanto l'energia di rotazione è data da

$$\epsilon_j = \frac{w^2}{2I} j(j+1).$$

Va notato che i livelli di energia non sono equispaziati, figura 9, e che un momento d'inerzia piccolo implica una maggiore spaziatura dei livelli. Poiché l'energia è quantizzata, per eccitare la rotazione di una molecola occorre una certa energia termica $k_B \Theta_r$ mediamente pari all'energia di rotazione dei livelli più bassi, dove Θ_r è una temperatura caratteristica definita da

$$\Theta_r = \frac{w^2}{2Ik_B},$$

che dipende dal tipo di molecola, in quanto contiene il momento d'inerzia. La temperatura Θ_r va interpretata dunque come la temperatura alla quale, mediamente, la rotazione inizia ad essere eccitata. Sperimentalmente essa viene determinata dallo studio dello spettro di assorbimento ottico del gas; in tabella sono riportate le temperature caratteristiche di rotazione di alcuni gas ed, inoltre, le corrispondenti temperature caratteristiche di vibrazione (Θ_v).

Gas	H_2	HCl	CO	NO	O_2	Cl_2
$\Theta_r (K)$	85,5	15,3	2,77	2,47	2,09	0,34
$\Theta_v (K)$	6140	4300	3120	2740	2260	810

Si osserva, in generale, che Θ_r è molto bassa per la maggior parte dei gas; fa eccezione l'idrogeno (H_2 , molecola biatomica) di cui, in figura 10, è riportato l'andamento di C_V/R in funzione della temperatura; per gli altri gas la rotazione è eccitata a temperature molto basse. Nella figura si evidenzia chiaramente l'andamento a gradini di C_V/R e che la vibrazione viene eccitata a circa 6000 K.

Andamento simile si ha per gli altri gas. L'energia di vibrazione, classicamente, comporta un termine posizionale che, per piccoli spostamenti rispetto alla posizione di equilibrio, si può considerare armonico, vale a dire del tipo $U(r) = k(r - r_0)^2/2$, ed un termine cinetico del tipo $(\mu v_{12}^2)/2$, con μ massa ridotta e v_{12} velocità relativa dei due atomi. La frequenza classica di vibrazione della molecola risulta

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}.$$

In accordo con la meccanica quantistica, l'energia di vibrazione è quantizzata secondo la relazione:

$$\epsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu,$$

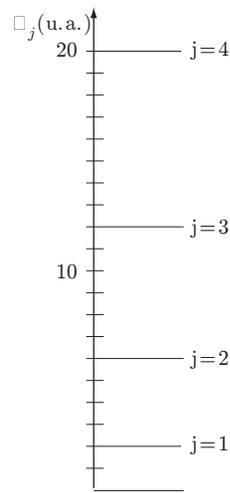


Fig. 9

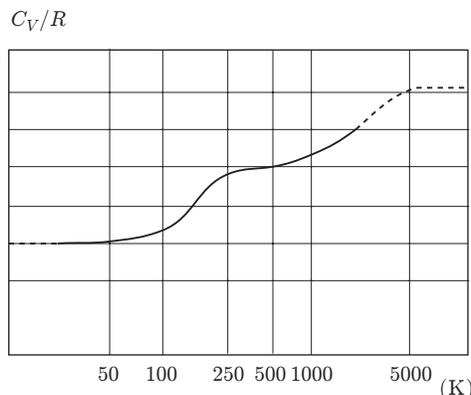


Fig. 10

In accordo con la meccanica quantistica, l'energia di vibrazione è quantizzata secondo la relazione:

dove h è la costante di Planck, ν la frequenza classica di vibrazione ed n un numero quantico che può assumere i valori $n = 0, 1, 2, \dots$. Si noti che a parte $n = 0$, cui corrisponde l'energia di punto zero, la spaziatura dei livelli energetici è costante, come mostrato in figura 11, dove è riportata anche l'energia potenziale classica dell'oscillatore.

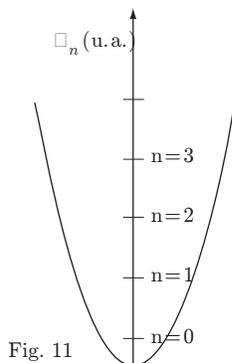


Fig. 11

Come nella rotazione, per eccitare la vibrazione di una molecola, occorre una energia termica opportuna $k_B \Theta_\nu$, in cui Θ_ν è la temperatura caratteristica di vibrazione, ossia la temperatura al di sopra della quale mediamente vengono eccitati i livelli più bassi di vibrazione:

$$\Theta_\nu = \frac{h\nu}{k_B}.$$

È chiaro che il contributo al calore molare dovuto alla vibrazione è attivo quando, come risulta dalla tabella sopra riportata, la temperatura è sufficientemente elevata. Quindi, a temperature ordinarie, il calore molare a volume costante del gas biatomico risulta $C_V = 5R/2$.

SOLIDI

La teoria del calore molare reticolare dei solidi è stata introdotta da Einstein e successivamente sviluppata da Debye. Nella prima viene calcolata l'energia media di una mole di oscillatori quantizzati indipendenti e, per derivazione rispetto alla temperatura, viene ricavato il calore molare reticolare. Si trova che il calore molare tende a zero al tendere a zero della temperatura assoluta. Tuttavia l'esperienza mostra che $C_V \rightarrow 0$ più lentamente di quanto previsto dalla teoria. La ragione di questo disaccordo dipende dal fatto che nella teoria di Einstein (1907), è stata fatta l'ipotesi che gli oscillatori siano indipendenti e che vibrino tutti con la stessa frequenza caratteristica. In realtà bisogna tener presente che gli atomi sono disposti nel reticolo cristallino, perciò bisogna tener conto delle oscillazioni dell'insieme di atomi.

Questo aspetto è stato riconsiderato da Debye il quale, nell'ipotesi che l'ampiezza di oscillazione degli atomi, disposti nel reticolo cristallino, sia sufficientemente piccola, in modo che le oscillazioni si possano considerare armoniche, introdusse nell'espressione dell'energia dell'insieme di oscillatori, una grandezza $\sigma(\nu)$, chiamata densità dei possibili modi di vibrazione, dipendente dalla struttura cristallina del solido. Il calcolo di $\sigma(\nu)$ è un problema molto complicato. Un'approssimazione molto buona, usata da Debye stesso, consiste nel considerare il solido come un continuo elastico. Poiché nel solido si possono propagare onde elastiche longitudinali e trasversali, queste ultime con due possibili polarizzazioni, si trova che il numero di modi di vibrazione nell'intervallo $d\nu$ è data da:

$$\sigma(\nu)d\nu = \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) 4\pi L^3 \nu^2 d\nu,$$

dove v_t e v_l sono rispettivamente le velocità di propagazione delle onde trasversali e longitudinali ed L lo spigolo di un cubetto di solido. La frequenza dei modi di vibrazione deve avere un limite superiore perché si deve tenere conto che, in realtà, il reticolo cristallino ha una struttura discreta. Perciò quando la lunghezza d'onda delle vibrazioni è confrontabile con la distanza interatomica a ($a \approx \lambda$), il numero dei modi normali in pratica è zero, mentre quando $\lambda \gg a$ l'ipotesi di mezzo continuo costituisce un'ottima approssimazione. Si osservi che, per quanto detto, $\sigma(\nu)$ deve andare improvvisamente a zero per una certa frequenza ν_D , chiamata frequenza di Debye. Una volta calcolata questa frequenza caratteristica, introdotto il numero dei modi normali di vibrazione nell'energia dell'insieme di oscillatori, si ottiene per C_V una espressione piuttosto complicata che esprime correttamente l'andamento del calore molare reticolare in funzione della temperatura. A temperatura ambiente si ritrova il valore fornito dalla legge di Dulong e Petit. In quest'ambito è interessante accennare che, a basse temperature (criogeniche), il calore molare reticolare a volume costante di un solido è dato dalla relazione

$$C_V = \frac{12\pi^4}{5} N_A k_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3, \quad (6.1)$$

dove Θ_D è detta temperatura di Debye, dipendente dalla frequenza ν_D e caratteristica del solido. Questa espressione è verificata sperimentalmente molto bene; essa costituisce la *legge di Debye*, in cui si evidenzia la dipendenza del calore molare di un solido dalla terza potenza della temperatura assoluta.

APPENDICI

A.1 Alcune costanti fondamentali

Numero d'Avogadro	$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Costante di Boltzmann	$k_B = 1,381 \times 10^{23} \text{ J/K}$
Costante dei gas	$R = 8,31 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$
Massa atomica unitaria	$m_0 = 1,66 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Costante di Planck	$h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

A.2 Alcune proprietà fisiche a pressione e temperatura normali (PTN)

Volume molare del gas ideale	$22,4 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$
Densità dell'aria	$1,29 \text{ kg/m}^3$
Densità dell'acqua	$1,00 \text{ kg/m}^3$
Calore di fusione dell'acqua	$3,33 \times 10^5 \text{ J/kg}$
Calore di vaporizzazione dell'acqua (273,15 K)	$2,26 \times 10^6 \text{ J/K}$
Densità del mercurio (15°C)	$13,6 \text{ kg/m}^3$

A.3 Densità di alcune sostanze a pressione e temperatura normali (PTN) (g/cm^3)

Idrogeno	$8,994 \times 10^{-5}$
Elio	$1,786 \times 10^{-4}$
Aria	$1,293 \times 10^{-3}$
Etanolo (Alcool)	0,806
Acqua	1,00
Alluminio	2,70
Ferro	7,86
Rame	8,96
Piombo	11,3
Mercurio	13,60
Oro	19,3

A.4 Fattori di conversione

$1 \text{ cal} = 4,186 \text{ J}$	$1 \text{ atm} = 760 \text{ torr} = 1,01 \times 10^5 \text{ Pa}$
$1 \text{ J} = 0,239 \text{ cal}$	$1 \text{ torr} = 1 \text{ mm Hg} = 133 \text{ Pa}$
$1 \text{ eV} = 1,60 \times 10^{-19} \text{ J}$	$1 \text{ bar} = 750 \text{ mm Hg} = 10^5 \text{ Pa}$

A.5 Integrali notevoli

Metodi di Analisi permettono di calcolare integrali del tipo

$$I_n = \int_0^{\infty} x^n e^{-\alpha x^2} dx,$$

i cui valori, per $n = 0, 1, 2, 3, 4, 5$, risultano:

$$I_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}, \quad I_1 = \frac{1}{2\alpha}, \quad I_2 = \frac{1}{4\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}},$$

$$I_3 = \frac{1}{2\alpha^2}, \quad I_4 = \frac{3}{8\alpha^2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}, \quad I_5 = \frac{1}{\alpha^3}.$$