

<b>TERMODINAMICA</b>
----------------------

Lo studio del comportamento fisico di un sistema, qualunque sia la sua natura, può essere condotto seguendo due diverse descrizioni :

**a) punto di vista macroscopico :**

Si guarda il sistema nella sua globalità senza fare alcuna ipotesi sulla sua struttura, tenendo conto unicamente delle proprietà e dei caratteri del sistema suggeritaci dai nostri sensi, ovvero individuando lo stato fisico mediante grandezze misurabili (coordinate macroscopiche) la cui scelta sarà suggerita dall'osservazione diretta ;

**b) punto di vista microscopico :**

Si considera la struttura molecolare del sistema e si fanno di volta in volta delle opportune ipotesi. Lo stato fisico sarà individuato mediante grandezze (coordinate microscopiche), non direttamente misurabili, stabilite dietro considerazioni puramente teoriche che non sempre garantiscono risultati esatti e che dovranno essere, di volta in volta, verificati sperimentalmente. Data la molteplicità delle particelle, tale studio sarà necessariamente statistico.

Per un sistema qualunque, le coordinate possono essere esterne o interne al sistema stesso. Nei sistemi termodinamici, poiché tali grandezze devono caratterizzare il comportamento interno del corpo, sono necessariamente interne. In generale sono suggerite dagli esperimenti che si vogliono fare sul sistema in modo che siano sufficienti a determinare il comportamento del corpo. Seguendo il punto di vista macroscopico, tali coordinate saranno pressione, volume e temperatura, mentre, come si è detto, da un punto di vista microscopico si sceglieranno di volta in volta.

### **La temperatura**

Consideriamo ora una di queste coordinate, la temperatura che, essendo coordinata macroscopica, è percettibile dai nostri sensi con una certa approssimazione ed entro determinati limiti.

Il tatto è il mezzo empirico più semplice per distinguere diverse sensazioni termiche che risultano pertanto essere soggettive e quindi non utili ai fini della scienza. Tale capacità soggettiva e quindi qualitativa sollecita il senso individuale della temperatura ; invece a noi serve un mezzo di valutazione oggettivo e quantitativo.

Diremo che due corpi A e B sono tra loro in equilibrio termico quando, messi a contatto, dopo un certo periodo di tempo danno origine alla stessa sensazione termica. Da ciò possiamo dire :  
 "se A e B sono in equilibrio termico con un terzo corpo C (termometro) allora lo sono tra di loro"  
 In simboli



Questa proprietà prende il nome di principio zero della termodinamica.

Introdotta il concetto di temperatura, vediamo in quale modo si possa pervenire alla determinazione della sua misura. A tal fine sono stati costruiti dei dispositivi che prendono il nome di termometri e che fruttano particolari proprietà della sostanza termometrica usata (es. : volume, pressione). Tali proprietà, per lo scopo pratico a cui attende il termometro, devono essere funzioni regolari della temperatura.

La sostanza termometrica viene scelta, di volta in volta, in relazione all'intervallo di temperatura entro il quale si lavorerà e della precisione che si vuole raggiungere.

Data la varietà dei termometri che si possono usare, per avere un criterio di confronto, fissiamo un punto in corrispondenza del quale tutti i termometri segnino la stessa temperatura.

Come punto fisso si sceglie il punto triplo dell'acqua, cioè quel valore della temperatura che fa coesistere i tre stati fisici dell'acqua. Questo punto è unico, in quanto si può ottenere ad una determinata pressione.

A tale punto viene associata la temperatura di 273,16 °K.

## Il calore

Abbiamo constatato che, ponendo in contatto termico due sistemi a temperature diverse  $T_1, T_2$  con  $T_1 < T_2$ , essi dopo un certo intervallo di tempo raggiungono una temperatura  $T$  intermedia fra le due tale che  $T_1 < T < T_2$ .

Interpretiamo questo fenomeno dicendo che fra i due sistemi vi è stato lo scambio di < un qualcosa > che chiamiamo calore e di cui vogliamo definire la natura.

Dopo lunghi studi si è arrivati alla conclusione che il calore è una forma di energia dovuta al movimento delle molecole costituenti i corpi (energia cinetica molecolare).

Non è possibile la determinazione, in valore assoluto, della quantità di calore contenuta in un corpo, però risulta sufficiente determinare le sue variazioni in corrispondenza di due stati noti.

Per essere più precisi, un'unità di calore è definita come la quantità di calore necessaria per produrre un cambiamento campione.

L'unità di calore Kcal., scelta in modo da soddisfare il principio di invariabilità e riproducibilità, è la quantità di calore per elevare la temperatura di un Kg di acqua distillata da 14,5 °C a 15,5 °C.

Considerati due stati qualsiasi di un sistema, definiamo capacità termica  $C$ , il rapporto tra la variazione della quantità di calore  $\Delta Q$  e la corrispondente variazione di temperatura  $\Delta T$  :

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

La capacità termica dell'unità di massa prende il nome di calore specifico  $c$  e sarà

$$c = \frac{C}{m} = \frac{1}{m} \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

Poiché  $C$  e  $c$  variano al variare dell'intervallo di temperatura, per intervalli infinitesimi avremo :

$$c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT}$$

da cui si ottiene

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} c dT$$

Poiché nelle trasformazioni termodinamiche intervengono sempre variazioni di calore in relazione al lavoro compiuto, sorge spontanea l'idea di stabilire la relazione quantitativa fra le due forme di energia. Si ottiene, entro i consueti limiti di approssimazione, che per produrre una quantità di calore di una Kcal, occorre il lavoro di 4.186 Joule ed essendo 1 Kg<sub>m</sub> uguale a 9,8 Joule, il lavoro di 427 Kg<sub>m</sub>.

Dunque il rapporto fra il lavoro  $L$  speso ed il calore  $Q$  prodotto sarà costante, cioè

$$\frac{L}{Q} = J \quad (\text{costante})$$

dove  $J = 4186 \text{ Joule/Kcal} = 427 \text{ Kg}_m/\text{Kcal}$  è detto equivalente meccanico della caloria, mentre il suo inverso

$$\frac{Q}{L} = E = \frac{1}{J}$$

è chiamato equivalente termico dell'unità di lavoro con

$$E = 0,00024 \text{ kcal/Joule} = 1/427 \text{ Kcal/Kg}_m.$$

Abbiamo visto che lo stato di un sistema termodinamico, è individuato, in coordinate macroscopiche, da tre grandezze  $p$ ,  $V$ ,  $T$  che non sono tra loro indipendenti, ma risultano legate dalla relazione la cui forma generale è

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

detta equazione di stato, in guisa che, fissate ad esempio  $p$  e  $V$ , la terza grandezza, vale a dire  $T$  risulta univocamente determinata.

Vedremo in seguito come, in determinati casi, tale funzione possa assumere forme particolari. Tra gli stati termodinamici di un sistema hanno particolare importanza gli stati di equilibrio che hanno la proprietà di rimanere inalterati se non cambiano le condizioni esterne.

Una qualsiasi trasformazione termodinamica è sempre una successione continua di stati intermedi, quando tali stati differiscono per quantità infinitesime da stati di equilibrio, la trasformazione si dice reversibile.

Nella pratica, per realizzare questo tipo di trasformazioni, bisogna agire sul sistema in modo tale che le sue condizioni interne varino molto lentamente, così che gli stati intermedi si possono riprodurre nel riportarlo allo stato iniziale.

Riprendiamo la  $f(p, V, T) = 0$  e vediamo la forma che essa assume nel caso di un gas perfetto.

Si trova sperimentalmente che tutti i gas si comportano essenzialmente allo stesso modo se le loro

densità non sono troppo elevate. Cioè le temperature non sono troppo basse e le pressioni troppo alte ; tutti i gas reali mostrano lo stesso, semplice comportamento. Ciò suggerisce il concetto di gas ideale o perfetto, gas che avrà questo semplice comportamento sotto tutte le condizioni. Riassumendo :

Definiamo gas perfetti, quei gas che godono delle seguenti proprietà :

- 1) le molecole di cui sono costituiti devono essere piccolissime così da avere volume trascurabile ;
- 2) la forza di coesione delle molecole deve essere nulla.

In pratica non esiste alcun gas che possenga tali proprietà ed i gas quali si presentano in natura si dicono gas reali. I gas reali si avvicinano al comportamento del gas perfetto quando

- la loro pressione è tanto bassa che il volume totale delle molecole è trascurabile rispetto al volume del recipiente contenente il gas e le forze di attrazione tra le molecole, essendo esse lontane le une dalle altre, sono trascurabili ;
- la loro temperatura è così elevata che il movimento delle molecole è tanto veloce che esse non risentono dell'attrazione esercitata dalle altre molecole.

Supponiamo ora che un gas perfetto occupi a  $0^\circ \text{C}$  ed a pressione  $p_0$ , il volume  $V_0$ . A  $t^\circ \text{C}$  potrà occupare sia il volume  $V_0(1 + \alpha t)$  con la pressione  $p_0$ , sia il volume  $V_0$  con la pressione  $p_0(1 + \beta t)$ . Secondo la legge di Boyle, quale che sia il valore di  $t$ , deve essere :

$$p_0 V_0 (1 + \alpha t) = p_0 V_0 (1 + \beta t)$$

da cui si ricava

$$\alpha = \beta$$

Ora, sia  $V$  il volume del gas alla temperatura  $t$  e pressione  $p$ . Si ha

$$pV = p_0 V_0 (1 + \alpha t)$$

essendo per un gas perfetto  $\alpha = \frac{1}{273,16}$  otteniamo

$$pV = p_0 V_0 \left(1 + \frac{1}{273,16} t\right)$$

per cui, essendo  $273,16 + t = T$

otteniamo

$$pV = \frac{p_0 V_0}{273,16} T$$

Essendo il rapporto  $\frac{p_0 V_0}{273,16}$  costante per tutti i gas, indicandolo con  $R$  avremo

$$pV = RT$$

formula che risulta valida per una mole di gas ideale, per  $n$  moli si ha

$$pV = nRT$$

dove  $n = \frac{m}{M}$

con  $m$  = massa del gas in grammi

$M$  = peso molecolare del gas.

Consideriamo ora un corpo contenuto in un recipiente cilindrico dotato di un pistone mobile di area  $S$  alla sua estremità. Sia  $p$  la pressione che il corpo esercita contro le pareti del recipiente; la forza esercitata dal corpo sul pistone sarà  $pS$ . Spostando il pistone di un tratto infinitesimo  $dh$ , si compie un lavoro infinitesimo

$$dL = pSdh$$

in quanto lo spostamento è parallelo alla forza. Ma, essendo

$$Sdh = dV$$

otteniamo

$$dL = pdV$$

Per una trasformazione finita, il lavoro fatto dal sistema è

$$L = \int_A^B pdV$$

Nel caso che gli stati, iniziale e finale, coincidono, la trasformazione è detta ciclica ed il lavoro fatto durante la trasformazione, in un diagramma di Clapeyron sarà dato dall'area del ciclo corrispondente.

## IL PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

A causa della costituzione della materia, ad ogni stato fisico di un corpo corrisponde una certa energia interna  $U$ , che dipende dal movimento e dalle forze di aggregazione delle particelle costituenti il corpo stesso. Questa energia si può ritenere fondamentalmente formata da due parti: una di tipo potenziale per quanto si riferisce alle azioni dipendenti dalla posizione delle particelle, l'altra di tipo cinetico, per quanto riguarda il movimento.

Ammettiamo cioè, che le molecole costituenti i corpi, in virtù della loro posizione e del movimento, siano dotate di energia; analogamente per gli atomi in seno alla molecola, e per le altre particelle nell'atomo.

L'insieme di queste energie, considerando anche altre forme, oltre quelle citate, costituisce l'energia interna, e per un dato corpo dipende esclusivamente dalla natura della sostanza e dallo stato fisico.

Infatti, per un dato corpo, e per un dato stato di equilibrio, sia la temperatura che le mutue forze di aggregazione debbono conservare il medesimo valore.

Il valore assoluto dell'energia interna, in un dato stato, non può essere conosciuto con i mezzi termodinamici, in quanto dovrebbe essere misurata a partire dallo stato della materia completamente inerte.

Si è riscontrato, in armonia con la formula di Einstein, che un grammo massa di materia, allo stato di riposo, possiede un'energia interna totale che corrisponde a circa 25 milioni di Kilowattora. Si ha per  $m = 1$  gr massa

$$E = 9 \cdot 10^{13} J = 25 \cdot 10^6 Kwh$$

Di questa energia, però, solo una parte piccolissima entra in gioco nelle comuni trasformazioni, ove l'atomo non è intaccato ; mentre in tutti quei fenomeni che interessano il nucleo atomico essa può rivelarsi in grandissima quantità

Per quanto concerne le comuni applicazioni termodinamiche, si considera generalmente la sola energia interna molecolare.

Come abbiamo già detto, non abbiamo la possibilità di conoscere l'energia interna in valore assoluto, dobbiamo però ammettere che essa sia una funzione di stato, cioè dipende soltanto dallo stato del corpo considerato, pertanto, per uno stesso corpo, e per uno stesso stato, l'energia interna riprende sempre un ugual valore, qualunque sia la trasformazione che ha riportato il corpo nelle medesime condizioni fisiche.

D'altra parte, in pratica, non importa conoscere i valori assoluti dell'energia interna, ma è sufficiente poter misurare le sue variazioni in corrispondenza di due stati. Queste variazioni potranno derivare da addizione e sottrazione di calore, da trasformazioni di energia interna in lavoro o di lavoro in energia interna.

Se vi sono delle forze esterne che agiscono sul sistema sarà  $U_A \neq U_B$  e se indichiamo con  $-L$  il lavoro compiuto dalle forze esterne durante una trasformazione dallo stato A iniziale, allo stato B finale, (viceversa chiamiamo  $+L$  il lavoro compiuto dal sistema).

Applicando il principio di conservazione dell'energia avremo

$$U_B - U_A = -L$$

dalla quale si vede chiaramente che il lavoro L non dipende dal particolare modo con cui è stata compiuta la trasformazione, ma solo dagli estremi A e B.

Possiamo scegliere (in modo empirico) uno stato O del sistema e porre

$$U_O = 0$$

definendo questo stato, "stato di riferimento". Per cui per far passare il sistema dallo stato O allo stato A, esso avrà energia  $U_A$  definita da

$$U_A = -L_A$$

Per una trasformazione qualunque possiamo passare dallo stato A allo stato di riferimento e poi dallo stato O a quello B. Avremo allora che il sistema compie i lavori  $-L_A$  e  $L_B$ , per cui il lavoro totale sarà

$$L = +L_B - L_A$$

dove, come si è visto per lo stato a si avrà  $U_B = -L_B$ , per cui in definitiva avremo

$$U_B - U_A = -L_B + L_A$$

cioè

$$U_B - U_A = -L$$

La definizione di energia data da

$$U_A = -L_A$$

non è univoca, ma dipende dalla particolare scelta del sistema di riferimento O. Se scegliamo un altro sistema O' otteniamo un valore  $U'_A \neq U_A$  che, come vedremo differisce da  $U_A$  per una costante ; infatti possiamo considerare due trasformazioni, una che va da O' ad O e l'altra da O ad A, per cui avremo ( $O'A = O'O + OA$ )

$$L'_A = L_{O'O} + L_A$$

essendo

$$U_A = -L_A \quad U'_A = -L'_A$$

otteniamo

$$U_A - U'_A = L_{O'O}$$

Dalla quale si vede che le due energie differiscono per una costante

Poiché in pratica, abbiamo solo differenze di energie, tale costante scompare.

Come abbiamo visto, la relazione

$$\Delta U + L = 0$$

vale per un sistema termicamente isolato.

A prescindere da eventuali variazioni di carattere chimico, magnetico o elettrico, quando ad un corpo si fornisce una quantità di calore  $Q$ , si verificherà, generalmente un aumento di temperatura e di volume, una variazione di energia interna, ed un lavoro interno ed esterno per effetto della dilatazione

Il corpo, infatti, oltre ad aumentare la propria energia interna, per effetto di una certa quantità di calore in esso immagazzinata, dovrà compiere un lavoro esterno contro le forze esterne su esso agenti. Vi è anche da considerare un piccolo lavoro interno compiuto contro le forze di coesione, ma questo generalmente si trascura.

Per quanto detto e nel caso in cui il calore addotto si trasformi in altro tipo di energia, se  $dQ$  è la quantità infinitesima di calore acquistata dal corpo in un istante della trasformazione, si dovrà avere, per il principio di conservazione dell'energia

$$dQ = dU + dL$$

Questa relazione rappresenta l'equazione fondamentale della termodinamica o prima equazione, o equazione della equivalenza in termini infinitesimi.

Se il lavoro esterno è associato a variazione di volume, avremo

$$dL = pdV$$

e quindi

$$dQ = dU + pdV$$

Questa equazione, espressa in termini finiti

$$Q = L + \Delta U$$

costituisce l'enunciato del Primo principio della termodinamica :

Per un sistema in quiete macroscopica la quantità di calore scambiata con l'esterno uguaglia la somma del lavoro compiuto e della corrispondente variazione di energia interna.

In altri termini il 1° principio della termodinamica afferma che se ad un sistema viene ceduto calore allo scopo di fargli compiere lavoro, non tutto il calore fornisce lavoro, ma una parte va in aumento dell'energia interna del sistema : Per esempio, se vogliamo provocare il moto di un cilindro contenente un gas, riscaldiamo il cilindro, ma una parte del calore ceduto al gas produce lavoro innalzando il pistone, mentre la restante parte produce un aumento di energia interna, che ci appare come aumento di temperatura del gas.

## APPLICAZIONI DEL PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Consideriamo una trasformazione infinitesima del nostro sistema ed applichiamo ad essa il primo principio della termodinamica in forma infinitesima

$$dU + \mathbf{d}L = \mathbf{d}Q \quad \text{cioè}$$

$$dU + pdV = \mathbf{d}Q \quad (1)$$

se  $U=U(T, V)$ , differenziando la  $U$  otteniamo

$$dU = \left( \frac{\mathcal{J}U}{\mathcal{J}T} \right)_V dT + \left( \frac{\mathcal{J}U}{\mathcal{J}V} \right)_T dV$$

Sostituendo il valore di  $dU$  nella (1) avremo

$$\left( \frac{\mathcal{J}U}{\mathcal{J}T} \right)_V dT + \left[ p + \left( \frac{\mathcal{J}U}{\mathcal{J}V} \right)_T \right] dV = \mathbf{d}Q$$

Se invece  $U=U(T, p)$ , avremo

$$dU = \left( \frac{\mathcal{J}U}{\mathcal{J}T} \right)_p dT + \left( \frac{\mathcal{J}U}{\mathcal{J}p} \right)_T dp$$

inoltre

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

Sostituendo nella (1) avremo

$$\left( \frac{\mathcal{J}U}{\mathcal{J}T} \right)_p dT + \left( \frac{\mathcal{J}U}{\mathcal{J}p} \right)_T dp + p \left[ \left( \frac{\mathcal{J}V}{\mathcal{J}p} \right)_T dp + \left( \frac{\mathcal{J}V}{\mathcal{J}T} \right)_p dT \right] = \mathbf{d}Q$$

cioè

$$\left[ \left( \frac{\mathcal{J}U}{\mathcal{J}T} \right)_p + p \left( \frac{\mathcal{J}V}{\mathcal{J}T} \right)_p \right] dT + \left[ \left( \frac{\mathcal{J}U}{\mathcal{J}p} \right)_T + p \left( \frac{\mathcal{J}V}{\mathcal{J}p} \right)_T \right] dp = \mathbf{d}Q$$

Infine se  $U=U(V, p)$ , si ha

$$dU = \left( \frac{\mathcal{J}U}{\mathcal{J}V} \right)_p dV + \left( \frac{\mathcal{J}U}{\mathcal{J}p} \right)_V dp \quad \text{e quindi}$$

$$\left( \frac{\mathcal{J}U}{\mathcal{J}p} \right)_V dp + \left[ p + \left( \frac{\mathcal{J}U}{\mathcal{J}p} \right)_p \right] dV = \mathbf{d}Q$$

Se consideriamo una trasformazione a volume costante, dalla

$$\left( \frac{\mathcal{J}U}{\mathcal{J}T} \right)_V dT + \left[ p + \left( \frac{\mathcal{J}U}{\mathcal{J}V} \right)_T \right] dV = \mathbf{d}Q$$

essendo  $c_V$  il calore specifico a volume costante, avremo  $dV = 0$   
per cui



$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V$$

Essendo  $c_V = \frac{dQ}{dT}$  si ha  $c_V = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V$

Dalla

$$\left[\left(\frac{dU}{dT}\right)_p + p\left(\frac{dV}{dT}\right)_p\right]dT + \left[\left(\frac{dU}{dT}\right)_T + p\left(\frac{dV}{dT}\right)_T\right]dT = dQ$$

si ricava il valore a pressione costante

$$c_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p = \left(\frac{dU}{dT}\right)_p + p\left(\frac{dV}{dT}\right)_p$$

Dall'esperienza di Joule, la U è funzione della temperatura T per cui si ha

$$U = U(T)$$

e quindi, per un gas perfetto e per una mole di gas, l'espressione  $c_V = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V$  diviene

$$c_V = \frac{dU}{dT}$$

Il primo principio della termodinamica

$$dU + pdV = dQ \quad \text{diviene}$$

$$c_V dT + pdV = dQ \quad (2)$$

Differenziando la

$$pV = RT$$

otteniamo

$$pdV + Vdp = RdT$$

da cui

$$pdV = RdT - Vdp$$

sostituendo nella equazione (2) otteniamo

$$c_V dT + RdT - Vdp = dQ$$

Per una trasformazione a pressione costante  $dp = 0$  e quindi

$$(c_V + R)dT = dQ$$

da cui, si ha

$$c_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p = c_V + R$$

cioè

$$c_p = c_V + R$$

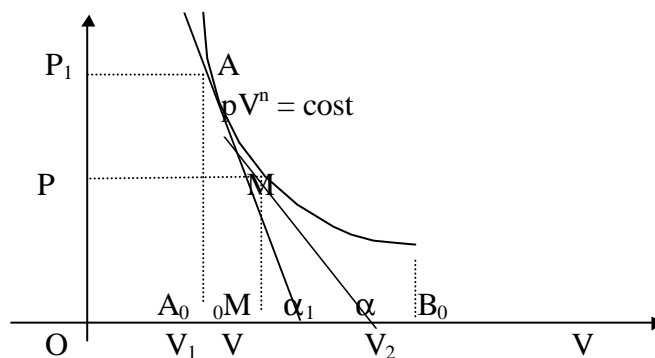
TRASFORMAZIONI POLITROPICHE

Sono quelle trasformazioni che hanno per equazione

$$pV^n = \text{cost}$$

dove n è un esponente qualsiasi, che mantiene il medesimo valore per ogni punto della trasformazione considerata.

Di solito vengono considerate le trasformazioni con n positivo, rappresentate nel piano da iperboli di grado n, che rivolgono la convessità verso l'origine degli assi, aventi gli stessi per asintoti.



Consideriamo una politropica AB di equazione  $pV^n = \text{cost}$  e sia A lo stato iniziale individuato da  $(p_1, V_1)$  e B lo stato finale individuato da  $(p_2, V_2)$ . Sia M un punto generico, individuato da  $(p, V)$ . Si avrà:

$$pV^n = p_1V_1^n = p_2V_2^n = \text{cost}$$

cioè

$$p_1V_1^n = p_2V_2^n$$

da cui

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^n$$

per cui le pressioni di due stati, appartenenti alla medesima trasformazione, risultano inversamente proporzionali ai rispettivi volumi (specifici o totali), si ha anche

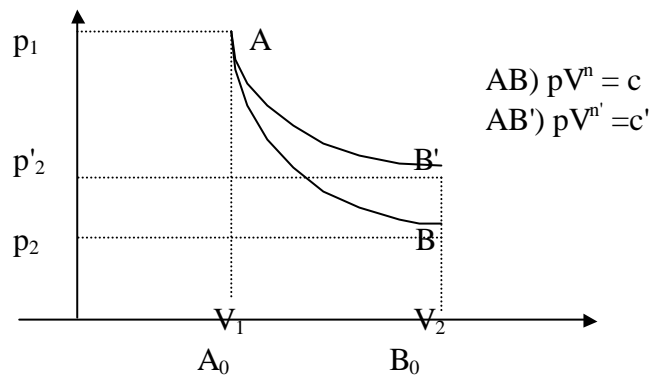
$$\frac{V_2}{V_1} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^n$$

La pendenza della curva decresce al variare della pressione e con l'aumentare del volume, cioè l'angolo  $\alpha$  formato con l'asse delle ascisse dalla tangente alla curva, compreso fra  $90^\circ$  e  $120^\circ$ , aumenta al crescere del volume, con  $n > 0$ .

Quindi, aumentando il volume al diminuire della pressione, il coefficiente angolare della tangente alla curva diminuisce in valore assoluto, mentre aumenta in valore relativo, perciò diminuisce la pendenza.

Per  $V = \infty$  e  $p = 0$  la curva diviene tangente all'asse delle ascisse ( $\alpha = 180^\circ; \text{tg} \alpha = 0$ ) mentre solo per  $V = 0$  e  $p = \infty$  la curva risulta tangente all'asse delle ordinate ( $\alpha = 90^\circ; \text{tg} \alpha = \infty$ ).

Consideriamo due espansioni politropiche di esponente diverso, che partono da un comune stato iniziale  $A(p_1, V_1)$ , percorriamo le due curve di esponenti  $n$  ed  $n'$  nel senso dell'aumento dei volumi, e supponiamo di raggiungere in entrambi un uguale volume  $V_2$



Le pressioni nei due punti B e B', di uguale volume, sono diverse, siano  $p_2$  e  $p'_2$  rispettivamente. Per gli stati A e B si avrà

$$\frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^n$$

mentre per gli stati A e B' si ha

$$\frac{p_1}{p'_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{n'}$$

Facendo il rapporto fra le due relazioni avremo :

$$\frac{p'_2}{p_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{n-n'}$$

Avendo considerato espansioni sarà  $V_2 > V_1$  e quindi

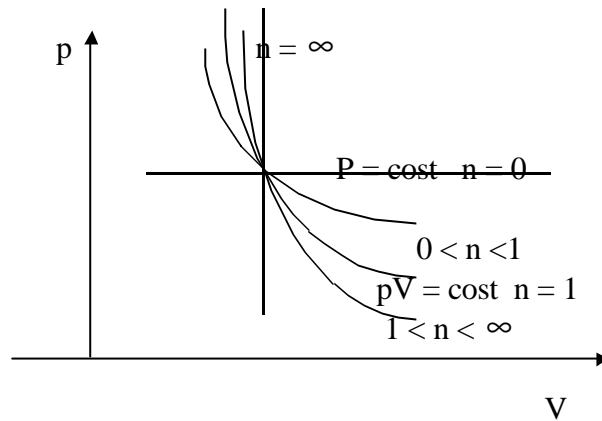
$$\frac{V_2}{V_1} > 1$$

e quindi

$p'_2 > p_2$  secondo che  $n' < n$  (con  $n > 0$  ed  $n' > 0$ )

Segue che la curva politropica con esponente minore si svolge in espansione al di sopra di quella con esponente maggiore ; vale il viceversa nel caso di compressione.

Per un punto A del piano (V, p) passeranno infinite curve di trasformazione, tutte però di legge differente, in quanto due trasformazioni della stessa famiglia, cioè con uguale esponente, non potranno avere punti in comune.



Si presentano i seguenti casi particolari :

per  $n = 0$ ;  $pV^0 = \text{cost}$ ;  $p = \text{cost}$  (*isobara*)

per  $n = 1$ ;  $pV = \text{cost}$ ; (*iperbole equilatera*)

Scrivendo la  $pV^n$  nella forma  $p^{\frac{1}{n}}V = \text{cost}$  si avrà:

per  $n = \infty$ ;  $p^\infty V = \text{cost}$ ;  $V = \text{cost}$  (*isocora*)

per cui, al crescere di n, la curva politropica diviene più ripida. Dall'orizzontale, per  $n = 0$  si passa alla verticale per  $n = \infty$ . Si nota che, per un gas che si espande, si passa dal massimo lavoro per l'isobara, al lavoro nullo per l'isocora passando per tutti gli stati intermedi. Risultati opposti si ottengono per compressioni politropiche.

Il lavoro esterno, lungo una politropica con esponente n, è dato da :

$$L = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad \text{con} \quad p = \frac{p_1 V_1^n}{V^n} \quad \text{o} \quad p = \frac{p_2 V_2^n}{V^n} \quad \text{per cui}$$

$$L = \int_{V_1}^{V_2} p V_1^n \frac{dV}{V^n} = p_1 V_1^n \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^n} = p_1 V_1^n \left[ \frac{V^{-n+1}}{-n+1} \right]_{V_1}^{V_2} = p_1 V_1^n \left[ \frac{V_2^{1-n}}{1-n} \right] =$$

$$= \frac{p_1 V_1^n V_2^{1-n} - p_1 V_1^n V_1^{1-n}}{1-n} = \frac{p_2 V_2^n V_2^{1-n} - p_1 V_1^n V_1^{1-n}}{1-n} = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{1-n}$$

e quindi

$$L = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{n-1}$$

Moltiplicando e dividendo per  $p_1 V_1$  avremo

$$L = \frac{p_1 V_1}{n-1} = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{p_1 V_1} = \frac{p_1 V_1}{n-1} \left( 1 - \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1} \right) \quad (1)$$

Essendo i volumi inversamente proporzionali alle pressioni elevate all'esponente  $\frac{1}{n}$  si ha

$$\frac{V_2}{V_1} = \left( \frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1}{n}}$$

e quindi

$$L = \frac{p_1 V_1}{n-1} \left( 1 - \frac{p_2}{p_1} \left( \frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1}{n}} \right)$$

Cioè

$$L = \frac{p_1 V_1}{n-1} \left( 1 - \frac{p_2}{p_2^{\frac{1}{n}}} \frac{p_1^{\frac{1}{n}}}{p_1} \right) \quad (2)$$

L'espressione

$$\frac{p_2}{p_2^{\frac{1}{n}}} \frac{p_1^{\frac{1}{n}}}{p_1}$$

si può scrivere

$$\frac{p_2}{p_2^{\frac{1}{n}}} \cdot \frac{p_1}{p_1^{\frac{1}{n}}}$$

applicando la proprietà fondamentale dei rapporti fra potenze aventi la stessa base otteniamo

$$p_2^{1-\frac{1}{n}} : p_1^{1-\frac{1}{n}} \quad p_2^{\frac{n-1}{n}} : p_1^{\frac{n-1}{n}}$$

Sostituendo nella (2) avremo

$$L = \frac{p_1 V_1}{n-1} \left( 1 - \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right)$$

Questa relazione ci permette di calcolare il lavoro quando siano note le condizioni iniziali e la sola pressione finale.

Consideriamo la relazione (1)

$$L = \frac{p_1 V_1}{n-1} \left( 1 - \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1} \right)$$

essendo le pressioni inversamente proporzionali ai volumi a meno dell'esponente  $n$  si ha

$$\frac{p_2}{p_1} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^n$$

e quindi

$$L = \frac{p_1 V_1}{n-1} \left( 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^n \left( \frac{V_2}{V_1} \right) \right) = \frac{p_1 V_1}{n-1} \left( 1 - \frac{V_1^n}{V_1} \frac{V_2}{V_2^n} \right) = \frac{p_1 V_1}{n-1} \left( 1 - \frac{V_1^{n-1}}{V_2^{n-1}} \right)$$

(ottenuta considerando la proprietà fondamentale dei rapporti), si ha quindi

$$L = \frac{p_1 V_1}{n-1} \left( 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right)$$

Considerando l'espressione

$$L = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{n-1}$$

essendo

$$p_1 V_1 = RT_1$$

$$p_2 V_2 = RT_2$$

avremo

$$L = \frac{RT_1 - RT_2}{n-1} = \frac{R}{n-1} (T_1 - T_2)$$

Applicando il primo principio della termodinamica alle politropiche avremo

$$c_v dT + p dV = \mathbf{d} Q$$

Integrando avremo

$$c_v \int_{T_1}^{T_2} dT + p \int_{V_1}^{V_2} dV = Q$$

cioè

$$c_v (T_2 - T_1) - \frac{R}{n-1} (T_2 - T_1) = Q$$

quindi

$$\left( c_v - \frac{R}{n-1} \right) (T_2 - T_1) = Q$$

Indicando con  $c$  il calore specifico che compete alla politropica, sempre nell'ipotesi di calori specifici costanti, avremo

$$c = c_v - \frac{R}{n-1}$$

e quindi

$$Q = (T_2 - T_1)$$

#### CALCOLO DELL'ESPONENTE DI UNA POLITROPICA

Dati due stati noti di una politropica, possiamo determinare l'esponente  $n$  ricorrendo al calcolo logaritmico. Dalla

$$p_1 V_1^n = p_2 V_2^n$$

si ha

$$\ln p_1 + n \ln V_1 = \ln p_2 + n \ln V_2$$

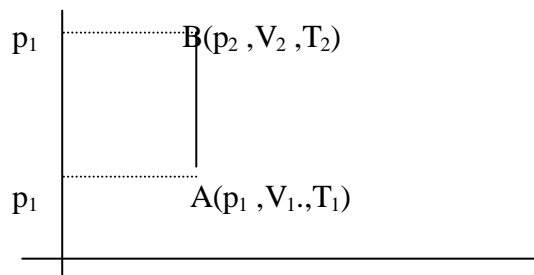
$$n(\ln V_1 - \ln V_2) = \ln p_2 - \ln p_1$$

$$n = \frac{\ln p_2 - \ln p_1}{\ln V_1 - \ln V_2} = \frac{\ln p_1 - \ln p_2}{\ln V_2 - \ln V_1}$$

nei casi particolari si ha  $n = 0$  per  $p_1 = p_2$  (isobara);  $n = \infty$  per  $V_1 = V_2$  (isocora);  $n = 1$  per  $p_1 V_1 = p_2 V_2$  (isoterma)

**TRASFORMAZIONE A VOLUME COSTANTE**

Si abbia una mole di gas racchiuso in un recipiente a pareti rigide inestensibili, e siano  $p_1, V_1, T_1$  le caratteristiche dello stato rappresentato nel piano  $V, p$  dal punto A.



Somministrando una certa quantità di calore  $Q$ , il gas compirà una trasformazione isocora fino a raggiungere lo stato B. Dal primo principio della termodinamica per una trasformazione infinitesima avremo

$$dU + pdV = dQ$$

ed essendo  $V = \text{cost}$ ;  $dV = 0$  per cui

$$dU = \delta Q$$

cioè tutto il calore va ad aumentare l'energia interna.

Essendo

$$dU = c_v dT$$

avremo

$$dQ = c_v dT = dU$$

Termod4-2

integrando otteniamo

$$Q = c_v (T_2 - T_1) = U_2 - U_1$$

Dall'equazione di stato dei gas perfetti

$$PV = RT$$

segue

$$p_1 V_1 = RT_1 \quad p_2 V_2 = RT_2$$

da cui

$$T_1 = \frac{p_1 V_1}{R} \quad T_2 = \frac{p_2 V_2}{R}$$

essendo

$$V_2 = V_1 = V$$

avremo

$$Q = c_v \left( \frac{p_2 V_2}{R} - \frac{p_1 V_1}{R} \right)$$

$$Q = c_v \frac{V}{R} (p_2 - p_1) = U_2 - U_1$$

Allo stesso risultato si perviene considerando l'equazione

$$(c_v + R)dT - Vdp = dQ$$

Infatti integrando si ha

$$(c_v + R)(T_2 - T_1) - V(p_2 - p_1) = Q$$

$$Q = c_v (T_2 - T_1) + R(T_2 - T_1) - V(p_2 - p_1)$$

essendo

$$PV = RT$$

avremo

$$Q = c_v (T_2 - T_1) + \frac{V}{R} R(p_2 - p_1) - V(p_2 - p_1)$$

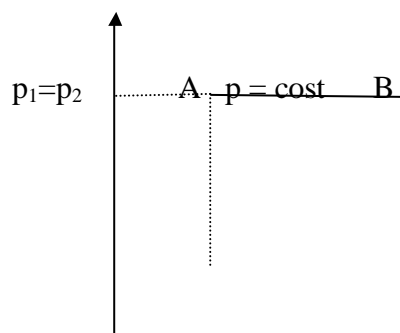
cioè

$$Q = c_v \frac{V}{R} (p_2 - p_1) = U_2 - U_1$$

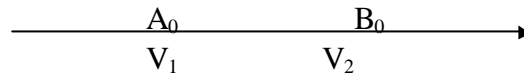
Per cui, in una trasformazione isocora tutto il calore somministrato al gas viene immagazzinato sotto forma di energia cinetica molecolare. Da ciò deriva un incremento della temperatura e della pressione.

### TRASFORMAZIONE A PRESSIONE COSTANTE

Un gas, libero di dilatarsi segue una trasformazione isobara quando, per effetto di scambi di calore, varia il proprio volume in modo che la sua pressione si mantenga in equilibrio rispetto alla pressione esterna costante.







Nelle condizioni iniziali, la mole di gas considerata si trovi nello stato A, di coordinate  $p_1, V_1, T_1$  e dopo la somministrazione di calore  $Q$  passi allo stato B di coordinate  $p_2, V_2, T_2$ , essendo  $p_1 = p_2 = p_0 \cos t$ .

Applicando ai due stati l'equazione caratteristica si ha

$$p_1 V_1 = RT_1 \quad p_2 V_2 = RT_2$$

dividendo membro a membro otteniamo

$$\frac{p V_1}{p V_2} = \frac{RT_1}{RT_2} \quad \text{cioè} \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

A pressione costante i volumi sono direttamente proporzionali alle corrispondenti temperature assolute.

Dal primo principio della termodinamica

$$dU + pdV = \mathbf{d}Q \quad \text{dove} \quad dU = c_v dT \quad \text{avremo}$$

$$c_v dT + pdV = \mathbf{d}Q$$

differenziando l'equazione caratteristica

$$PV = RT$$

otteniamo

$$pdV + Vdp = RdT$$

sostituendo avremo

$$c_v dT + RdT = \mathbf{d}Q$$

essendo  $p = \text{cost}$   $-Vdp = 0$   $dp = 0$

$$(c_v + R)dT = dQ$$

Termod4-4

$$(c_v + c_p - c_v)dT = dQ$$

$$c_p dT = dQ$$

$$c_p (T_2 - T_1) = Q$$

Si ha anche, dalla

$$\mathbf{d}Q = dU + pdV$$

che

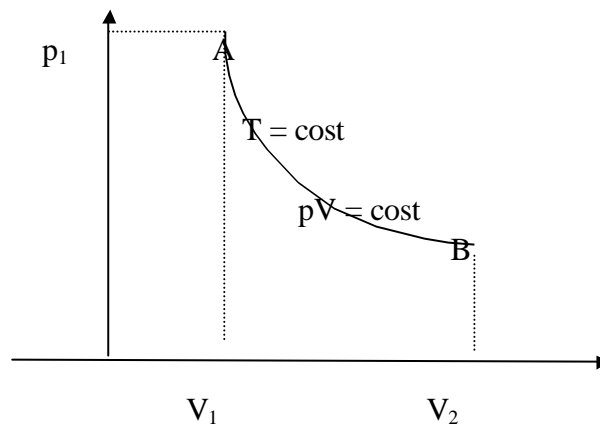
$$Q = \Delta U + p\Delta V$$

dalla quale si vede che il calore, oltre a determinare una variazione di energia interna fornisce anche un lavoro esterno.

**TRASFORMAZIONE A TEMPERATURA COSTANTE**

Una trasformazione a temperatura costante segue la legge di Boyle. Per poter realizzare una trasformazione isoterma è necessario che il corpo evolvente resti in continuo contatto con una sorgente di calore.

Sorgenti di calore o termostati sono quei corpi che mantengono costante la propria temperatura, pur scambiando calore con altri corpi. Tali sono ad esempio, i corpi in fusione o in vaporizzazione, o i corpi di grande massa come il mare, l'atmosfera, ecc..



Supponiamo di avere una mole di gas nello stato A di caratteristiche  $p_1, V_1, T_1$  che segua una trasformazione isoterma fino a raggiungere lo stato B di caratteristiche  $p_2, V_2, T_2$ , dove  $T_2 = T_1 = T = \text{cost}$

La curva AB ha equazione

$$p_1 V_1 = R T_1 = \text{cost}$$

cioè

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

da cui

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1}$$

Quindi, a temperatura costante, le pressioni sono inversamente proporzionali ai corrispondenti volumi.

Dall'equazione

$$dU + pdV = \mathbf{d}Q \quad \text{o meglio}$$

$$c_v dT + pdV = \mathbf{d}Q$$

segue, essendo  $T = \text{cost}$ ,  $dT = 0$ ,

$$pdV = \mathbf{d}Q$$

per cui integrando

$$Q = p(V_2 - V_1)$$

Quindi, in una trasformazione isoterma di un gas perfetto, tutto il calore somministrato si converte in lavoro esterno, mentre resta costante l'energia interna

$$dU = 0$$

$$U_2 = U_1 = U = \text{cost}$$

Per il calcolo del lavoro esterno, ricordando l'equazione di stato

$$pV = RT$$

si ha

$$p = \frac{RT}{V}$$

e quindi

$$L = \int_{V_1}^{V_2} p dV = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

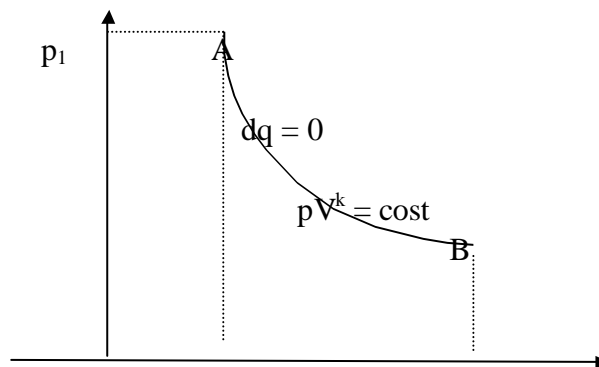
cioè

$$L = p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

### TRASFORMAZIONE ADIABATICA

Si abbia una mole di gas contenuto in un cilindro a pareti perfettamente coibenti, tale cioè, che sia impedito qualsiasi scambio di calore tra il fluido evolvente e l'ambiente. Inoltre, siano nulle tutte le cause di attrito.

Consideriamo, quindi, l'equazione adiabatica dello stato A di caratteristiche  $p_1, V_1, T_1$  a quello B di caratteristiche  $p_2, V_2, T_2$



$V_1$  $V_2$ 

In ogni istante sarà  $dQ = 0$  e perciò l'equazione

$$c_V dT + p dV = dQ$$

diviene

$$c_V dT + p dV = 0$$

$$c_V dT + RT \frac{dV}{V} = 0$$

cioè

$$c_V \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V}$$

Nell'ipotesi di calori specifici costanti, integrando fra due stati fisici, si ha

$$c_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = R \int_{V_2}^{V_1} \frac{dV}{V}$$

$$c_V \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{V_1}{V_2}$$

essendo

$$R = c_P - c_V$$

si ha

$$c_V \ln \frac{T_2}{T_1} = (c_P - c_V) \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$c_V \ln \frac{T_2}{T_1} = c_V \frac{c_P - c_V}{c_V} \ln \frac{V_1}{V_2}$$

indicando  $k = \frac{c_P}{c_V}$  si ha

$$\frac{c_P - c_V}{c_V} = \frac{c_P}{c_V} - 1 = k - 1$$

si ha

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = (k - 1) \ln \frac{V_1}{V_2}$$

cioè

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{k-1}$$

che si può scrivere

$$T_2 V_2^{k-1} = T_1 V_1^{k-1} = TV^{k-1} = \text{cost}$$

per cui

$$TV^{k-1} = \text{cost}$$

Essendo

$$pV = RT$$

si ha

$$T = \frac{pV}{R}$$

e quindi

$$\frac{pV}{R} V^{k-1} = \text{cost}$$

cioè

$$pV^k = \text{cost}$$

e si ricava l'equazione di Poisson per l'adiabatica di un gas perfetto, con calori specifico costanti e corrisponde ad una politropica di esponente  $n = k = \frac{c_p}{c_v}$ .

Si hanno pertanto le due equazioni

$$TV^{k-1} = \text{cost} \quad pV^k = \text{cost}$$

cioè le temperature assolute sono inversamente proporzionali ai volumi elevati all'esponente  $k - 1$ , mentre le pressioni sono inversamente proporzionali all'esponente  $k$ . Dalle

$$T_1 V_1^{k-1} = T_2 V_2^{k-1}$$

$$p_1 V_1^k = p_2 V_2^k$$

si ha

$$T_1 V_1^k V_1^{-1} = T_2 V_2^k V_2^{-1}$$

$$T_1 V_1^k V_2 = T_2 V_2^k V_1$$

cioè

$$T_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^k \frac{V_2}{V_1} = T_2$$

essendo

$$\left( \frac{V_1}{V_2} \right)^k = \frac{p_2}{p_1} \quad \text{e} \quad \frac{V_2}{V_1} = \left( \frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1}{k}}$$

otteniamo

$$T_1 \frac{p_2}{p_1} \left( \frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1}{k}} = T_2$$

$$T_1 \frac{p_2}{p_1} \frac{p_1^{\frac{1}{k}}}{p_2^{\frac{1}{k}}} = T_2$$

$$T_1 \frac{p_2}{p_1} \frac{p_2^{-\frac{1}{k}}}{p_1^{\frac{1}{k}}} = T_2$$

$$\frac{T_1}{p_1^{\frac{1}{1-k}}} = \frac{T_2}{p_2^{\frac{1}{1-k}}}$$

da cui

$$\frac{T_1}{p_1^{\frac{k}{k-1}}} = \frac{T_2}{p_2^{\frac{k}{k-1}}}$$

cioè

$$\frac{T}{p^{\frac{k}{k-1}}} = \text{cost}$$

per cui le temperature assolute risultano direttamente proporzionali alle corrispondenti pressioni elevate all'esponente  $\frac{k-1}{k}$ .

Riepilogando, si hanno le seguenti importanti proprietà :

- i) Le pressioni risultano inversamente proporzionali ai corrispondenti volumi, elevati all'esponente  $k$ , e, viceversa, i volumi risultano inversamente proporzionali alle pressioni elevate all'esponente  $\frac{1}{k}$ .
- ii) le temperature assolute sono inversamente proporzionali ai corrispondenti volumi elevati all'esponente  $k - 1$  oppure i volumi sono inversamente proporzionali alle temperature assolute elevate all'esponente  $\frac{1}{k-1}$
- iii) le temperature assolute sono direttamente proporzionali alle corrispondenti pressioni, elevate all'esponente  $\frac{k-1}{k}$ , le pressioni sono direttamente proporzionali alle temperature assolute elevate all'esponente  $\frac{k}{k-1}$ .

Per cui avremo :

$$p_1 V_1^k = p_2 V_2^k \quad \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^k = \frac{p_2}{p_1} \quad \text{e} \quad \frac{V_2}{V_1} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1}{k}}$$

$$T_1 V_1^{k-1} = T_2 V_2^{k-1} \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{k-1} \quad \frac{V_2}{V_1} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{1}{k-1}}$$

$$\frac{T_1}{p_1^{\frac{k}{k-1}}} = \frac{T_2}{p_2^{\frac{k}{k-1}}} \quad \frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2^{\frac{k}{k-1}}}{p_1^{\frac{k}{k-1}}} \quad \frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{k}{k-1}}$$

Consideriamo l'espressione

$$Q = \left(c_v - \frac{R}{n-1}\right)(T_2 - T_1)$$

nel caso di una trasformazione adiabatica, essendo  $Q = 0$  e  $(T_2 - T_1) \neq 0$  si ha

$$c = c_V - \frac{R}{n-1} = 0$$

cioè

$$c_V(n-1) - R = 0 \quad \text{dove} \quad nc_V - c_V - c_p + c_V = 0$$

$$nc_V = c_p$$

$$n = \frac{c_p}{c_V} = k$$

Risulta pertanto, che, nell'adiabatica di un gas perfetto, l'esponente  $n$  è uguale al rapporto fra i calori specifici fondamentali (equazione di Poisson) e quindi l'adiabatica è una particolare politropica con  $n = k$ .

### CALORE SPECIFICO PER UNA POLITROPICA

La determinazione del calore specifico relativo ad una politropica di un gas perfetto, non presenta grande interesse, tuttavia possiamo ricavare il suo valore in funzione dell'esponente  $n$  e dei calori specifici fondamentali nell'ipotesi di calori specifici costanti.

$$c = c_V - \frac{R}{n-1} = \frac{c_V(n-1) - R}{n-1} = \frac{nc_V - c_V - c_p + c_V}{n-1} = \frac{nc_V - c_p}{n-1} = \frac{c_V \left(1 - \frac{c_p}{c_V}\right)}{n-1} = c_V \frac{n-k}{n-1}$$

Si ha che, per  $0 < n < 1$  e per  $n > k$  il calore specifico  $c$  risulta sempre positivo, invece, per  $1 < n < k$ , cioè per le politropiche comprese fra l'isoterma e l'adiabatica, risulta negativo.

Come casi particolari si ha :

- per  $n = 0$   $c = c_V k = c_p$  (isobara)
- per  $n = 1$   $c = c_V \infty = \infty$  (isoterma)
- per  $n = k$   $c = c_V 0 = 0$  (adiabatica)
- per  $n = \infty$   $c = c_V 1 = c_V$  (isocora).

### IL SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Uno dei problemi più interessanti per i fisici è stato per lungo tempo quello di poter realizzare una macchina capace di creare energia dal nulla, cioè di produrre sotto forma di lavoro meccanico

più energia di quanta ne riceva sotto forma di calore. Tale macchina sarebbe una macchina perpetua di prima specie.

Il primo principio della termodinamica vieta l'esistenza di una siffatta macchina, anzi vieta la possibilità di trasformare completamente in lavoro il calore ricevuto da un sistema a meno che non si alteri lo stato del sistema. Infatti, perché una macchina possa funzionare, deve lavorare in modo ciclico, riprendendo alla fine di ogni ciclo la medesima configurazione iniziale, dovrà essere

$$\Delta U = 0$$

Poiché  $U$  è una funzione di stato, si avrà anche

$$L = \sum_j Q_j$$

dove  $Q_j$  sono le quantità di calore scambiate dal sistema durante il ciclo ed  $L$  il lavoro compiuto in un ciclo.

Poiché lungo un ciclo le quantità di calore sono in parte positive (assorbite) ed in parte negative (cedute) sarà

$$L = Q_{ass} - Q_{ced}$$

e quindi  $L$  non potrà mai essere uguale a  $Q_{ass}$  come ci si aspetterebbe in una macchina perpetua.

Per quanto detto è impossibile ottenere il moto perpetuo di prima specie. L'esperienza dimostra che è sempre possibile trasformare completamente lavoro in calore, e ciò avviene principalmente per il manifestarsi di fenomeni di attrito. Molti sono gli esempi che confermano questo fatto. Nel mulinello di Joule il lavoro prodotto dal peso che scende lo si ritrova interamente sotto forma di calore liberato nell'acqua dal moto delle palette; se si lancia su una superficie scabra un oggetto, questi, dopo un certo tempo, si ferma, cioè la sua energia cinetica si trasforma in calore per attrito.

Interessante è il processo inverso, cioè la trasformazione di una data quantità di calore in lavoro meccanico utile: Il primo principio, come si è visto, nega la possibilità di costruire una macchina capace di trasformare completamente calore in lavoro, il secondo principio della termodinamica precisa invece quali sono i limiti entro i quali è possibile la parziale trasformazione di calore in lavoro dopo aver introdotto il concetto di rendimento di una macchina, per cui:

Def. - *Definiamo macchina termica un dispositivo che, operando ciclicamente, sia in grado di produrre lavoro operando un a seri di scambi di calore con un certo numero di sorgenti.*

Elementi fondamentali di una macchina termica sono la sostanza che esegue il ciclo e le sorgenti con cui avvengono gli scambi di calore. Se  $Q_1$  è la quantità di calore complessivamente assorbita dalla macchina in un ciclo e  $Q_2$  quella ceduta, il lavoro sarà dato, in un ciclo, da:

$$L = Q_2 - Q_1$$

Producendo la macchina lavoro utile, dovrà essere  $L > 0$ . La qualità di una macchina termica è legata al rendimento  $\eta$  definito come rapporto fra la quantità di lavoro  $L$  prodotto in un ciclo e la quantità di calore assorbita durante il ciclo

$$h = \frac{L}{Q_2}$$

$$h = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$$



Poiché in un ciclo non può mai essere  $Q_1 = 0$ , il rendimento di una macchina termica sarà sempre minore di 1. Esso dipende dalla proprietà della sostanza operante, dal tipo di ciclo e dalle temperature delle sorgenti con cui avvengono gli scambi di calore.

Le macchine frigorifere, invece, vengono usate per abbassare la temperatura di un corpo, cioè estraggono calore da una sorgente fredda raffreddandola ulteriormente e lo cedono ad una sorgente calda. Per far ciò è necessaria la somministrazione di lavoro dall'esterno.

**L'enunciato di Lord Kelvin** - L'impossibilità di far funzionare una macchina termica semplicemente assorbendo calore e trasformandolo interamente in lavoro viene enunciata dal secondo principio della termodinamica nella forma datagli da Lord Kelvin nel 1851 <<*E' impossibile realizzare una macchina termica, che funzionando ciclicamente, possa trasformare completamente in lavoro il calore assorbito da una sorgente a temperatura uniforme*>>

Il postulato di Kelvin non è dimostrabile, ma è solo il risultato di un gran numero di osservazioni sperimentali; finora tutte le trasformazioni termodinamiche osservate hanno dimostrato di seguire, senza eccezioni, il secondo principio della termodinamica.

**L'enunciato di Clausius** - Il secondo principio della termodinamica può essere formulato in un modo diverso dovuto a R. Clausius il quale afferma <<*E' impossibile il passaggio spontaneo di calore da un corpo freddo ad uno caldo per differenza di temperatura finita*>>. La formulazione di Clausius non esprime tuttavia un'assoluta impossibilità del processo, ma solo un'estrema improbabilità, come è nello spirito di tutta la termodinamica.

Ad esempio, possiamo trovare analogia in campo idraulico: una massa di acqua scende da monte a valle per differenza di livello, ma quando si voglia innalzarla occorre agire con una pompa mediante la spesa di lavoro.

Un'altra analogia si ha nel campo elettrico, ove una carica elettrica può spostarsi, per differenza di livello elettrico (potenziale), compiendo lavoro, ma non può passare da un punto a potenziale inferiore ad un altro a potenziale maggiore, a meno che si fornisca lavoro.

Si può dimostrare la completa equivalenza dei due postulati di Kelvin e Clausius.

Dimostriamo che se il postulato di Kelvin non fosse vero, non sarebbe vero quello di Clausius e viceversa.

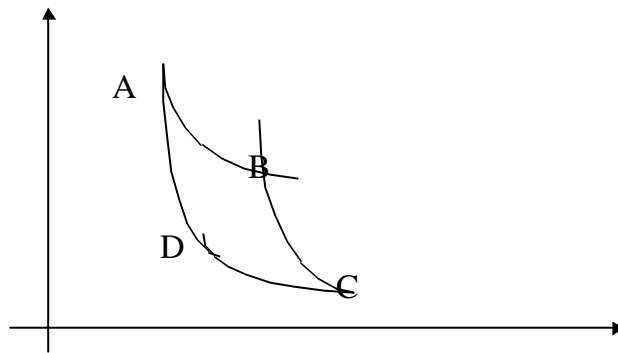
Supponiamo che il postulato di Kelvin non sia vero, per cui possiamo compiere una trasformazione il cui risultato sia la trasformazione completa in lavoro di una quantità di calore prelevata da una sola sorgente a temperatura  $T_1$ ; trasformiamo poi questo lavoro in calore mediante attrito ed innalziamo la temperatura di un corpo, qualunque sia la sua temperatura  $T_1$ . Potremo, essendo  $T_2$  arbitraria, scegliere  $T_2 > T_1$ . Così facendo la trasformazione ha per unico scopo il passaggio di calore da un corpo ad un altro a temperatura più alta. Ciò è in contraddizione con il postulato di Clausius.

Supponiamo ora, in contrasto con il postulato di Clausius, che sia possibile far passare una certa quantità di calore  $Q_2$  da una sorgente a temperatura  $T_1$  ad un'altra a temperatura  $T_2$ . Potremo allora assorbire la quantità  $Q_2$  e produrre un certo lavoro  $L$  mediante un ciclo. La sorgente a

temperatura  $T_2$ , riceve e cede la stessa quantità di calore, ma ciò è in contraddizione con il postulato di Kelvin, per cui esiste l'uguaglianza fra i due postulati.

## IL CICLO DI CARNOT

Lo studio della macchina termica ideale, cioè reversibile e dotata del massimo rendimento, è stato oggetto di approfondite ricerche verso la fine del XVIII secolo e gli inizi del XIX. Perché una macchina termica possa assorbire calore con la massima produzione di lavoro è necessario che essa assorba calore da una sorgente calda a temperatura uniforme, cioè è necessario sottoporre il fluido operante ad una espansione isoterma AB

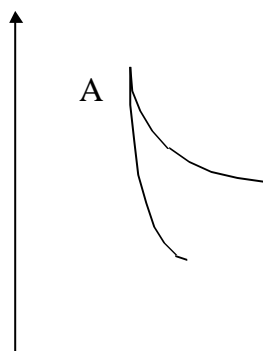


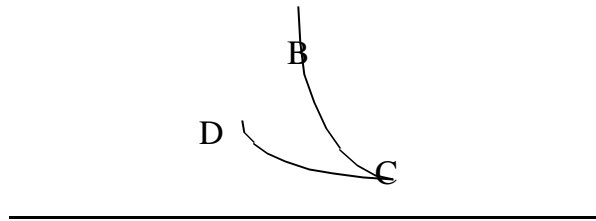
(In tal modo, essendo per un'isoterma  $\Delta U = 0$ , tutto il calore assorbito produce lavoro). Per riportare il sistema allo stato A è necessario sottoporlo ad una compressione senza scambi di calore con l'esterno, per cui si fa eseguire una compressione adiabatica. Ciò è possibile solo se si esegue un ciclo particolare, chiamato ciclo di Carnot. Esso è costituito da un'espansione isoterma AB, una espansione adiabatica BC, una compressione isoterma Cd ed una compressione adiabatica DA.

Tale ciclo, rappresentato nel piano di Clapeyron, è caratterizzato da due scambi di calore con due sorgenti a temperatura uniforme: il fluido assorbe  $Q_1$  dalla sorgente a temperatura  $T_1$  e cede  $Q_2$  alla sorgente più fredda a temperatura  $T_2$ . Il rendimento sarà allora

$$h = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

Vediamo ora che il rendimento del ciclo di Carnot dipende dalle temperature delle due sorgenti





Si ha

$$A(p_1, V_1, T_1) \quad B(p_2, V_2, T_1)$$

$$C(p_3, V_3, T_2) \quad D(p_4, V_4, T_2)$$

Il calore  $Q_1$  ceduto al gas dalla sorgente calda durante l'espansione isoterma a temperatura  $T_1$ , sarà

$$Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

mentre il calore  $Q_2$  ceduto al refrigerante durante la compressione isoterma a temperatura  $T_2$  sarà (in valore assoluto)

$$Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

Il rendimento del ciclo di Carnot, sarà

$$h = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

$$h = \frac{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = 1 - \frac{RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}$$

Essendo per un ciclo simmetrico

$$\begin{cases} V_1 V_3 = V_2 V_4 \\ p_1 p_3 = p_2 p_4 \end{cases}$$

infatti, dalle

$$T_1 V_1^{k-1} = T_3 V_4^{k-1}$$

$$T_1 V_2^{k-1} = T_3 V_3^{k-1}$$

dividendo membro a membro, si ha la precedente  $V_1 V_3 = V_2 V_4$

inoltre

$$\frac{T_1}{\frac{k-1}{p_1^k}} = \frac{T_3}{\frac{k-1}{p_4^k}}$$

$$\frac{T_1}{p_2^k} = \frac{T_3}{p_3^k}$$

dividendo membro a membro avremo

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{p_3}{p_4}$$

cioè

$$p_1 p_3 = p_2 p_4.$$

Otteniamo pertanto

$$\frac{\ln \frac{V_2}{V_1}}{\ln \frac{V_2}{V_1}} = 1$$

e quindi

$$h = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

per cui

$$h = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

e quindi

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$