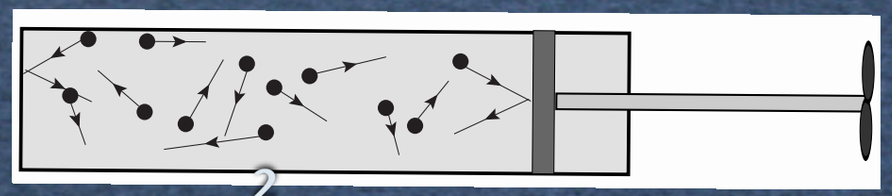
Lezione XVI
Trasformazioni termodinamiche

9 giugno 2015

Ora ragioniamo su quello che succede quando il gas in equilibrio viene sottoposto a trasformazioni, ad esempio viene scaldato da T_1 a T_2 a pressione costante, oppure compresso da V_1 a V_2 a temperatura costante. Nel primo caso possiamo pensare a un recipiente come la pompa in cui la pressione applicata è costante, mentre sulla parete di fondo si applica una sorgente di calore che gradualmente fa aumentare la temperatura. In questo caso si applica la $pV=RT$ tenendo costante la pressione e si trova $V_1/V_2 = T_1/T_2$; se invece teniamo fissa la temperatura si trova $V_1/V_2 = p_2/p_1$ e il lavoro svolto dal pistone è calcolabile come

$$\int_{V1}^{V2} RT/V \, dV = RT \log(V_2/V_1)$$

Dato che l'energia interna dipende solo dalla temperatura, questo lavoro è >0 nel caso di una *espansione isoterma* oppure <0 per una *compressione isoterma, il lavoro essendo svolto a scapito, o a favore, della sorgente di calore che mantiene costante la temperatura.*



Consideriamo invece una trasformazione in cui il gas è termicamente isolato, quindi le pareti sono perfettamente isolanti e non c'è quindi scambio di calore. Allora se comprimiamo (lentamente) il gas agendo sul pistone quest'ultimo esegue un lavoro che si traduce in un'aumento di temperatura del gas. Esaminiamo il processo dal punto di vista microscopico.
Dal problema del "*biliardo con una parete in movimento*" sappiamo che se la velocità della parete è molto inferiore a quella della palla si trova che la velocità v_x aumenta in modo inversamente proporzionale alla distanza tra le pareti. Dunque se il volume diminuisce per un fattore $(1+\Delta)^{-1}$ la velocità aumenta di un fattore $(1+\Delta)$ e l'energia cinetica aumenta di conseguenza.


Pool
FLR 1
FLR 2
MENU
123
SHOT
TABLE
SHOT
POWER
POWER

Tuttavia non possiamo pensare che solo la velocità nella direzione dell'avanzamento del pistone aumenti.

$$E = \tfrac{1}{2}m\,(v_1^2 + v_2^2 + v_3^2) \rightarrow \tfrac{1}{2}m\,(v_1^2 + v_2^2 + v_3^2(1+\Delta)^2) = E + \delta E$$

Infatti gli urti elastici tra le molecole tendono a distribuire l'energia uniformemente tra i tre gradi di libertà per cui possiamo trasformare

$$\delta E \simeq \tfrac{1}{2}m\,2\Delta\, v_3^2 \rightarrow \tfrac{1}{2}m\,2\Delta/3\,(v_1^2 + v_2^2 + v_3^2)$$

e in definitiva

$$E' = E\,(1 + \tfrac{2}{3}\Delta)$$

Notare che nel caso di un numero ν di gradi di libertà si avrà

$$E' = E\,(1 + 2\Delta/\nu)$$

e la temperatura aumenterà dello stesso fattore. Ora ci si chiede: *esiste una costante η tale che il prodotto $E \times V^{\eta}$ rimanga costante ?*

Si trova

$$E\ (1+2\Delta/\nu)\times V^{\eta}\,(1+\Delta)^{-\eta} = E\,V^{\eta} \Rightarrow (1+2\Delta/\nu)\,(1+\Delta)^{-\eta}=1$$

da cui

$$1 + 2\Delta/\nu = (1+\Delta)^{\eta} \simeq 1 + \eta\,\Delta$$

ossia $\eta=2/\nu$ *e quindi*

$$T\,V^{2/\nu} \simeq costante$$

Ne segue immediatamente, utilizzando la legge dei gas pV = nRT, che pressione e volume sono legati dalla relazione

$$p\,V^{1+2/\nu} \simeq costante$$

La relazione si scrive di solito

$$p\,V^{\gamma} = costante$$

e la trasformazione si dice "*adiabatica*". Per i gas monoatomici (ν=3) la costante γ vale $\gamma = 5/3 \simeq 1.66$ e questa previsione viene confermata dall'esperienza, anche se vale a rigore solo per i gas perfetti. Però è utile tenere anche la forma

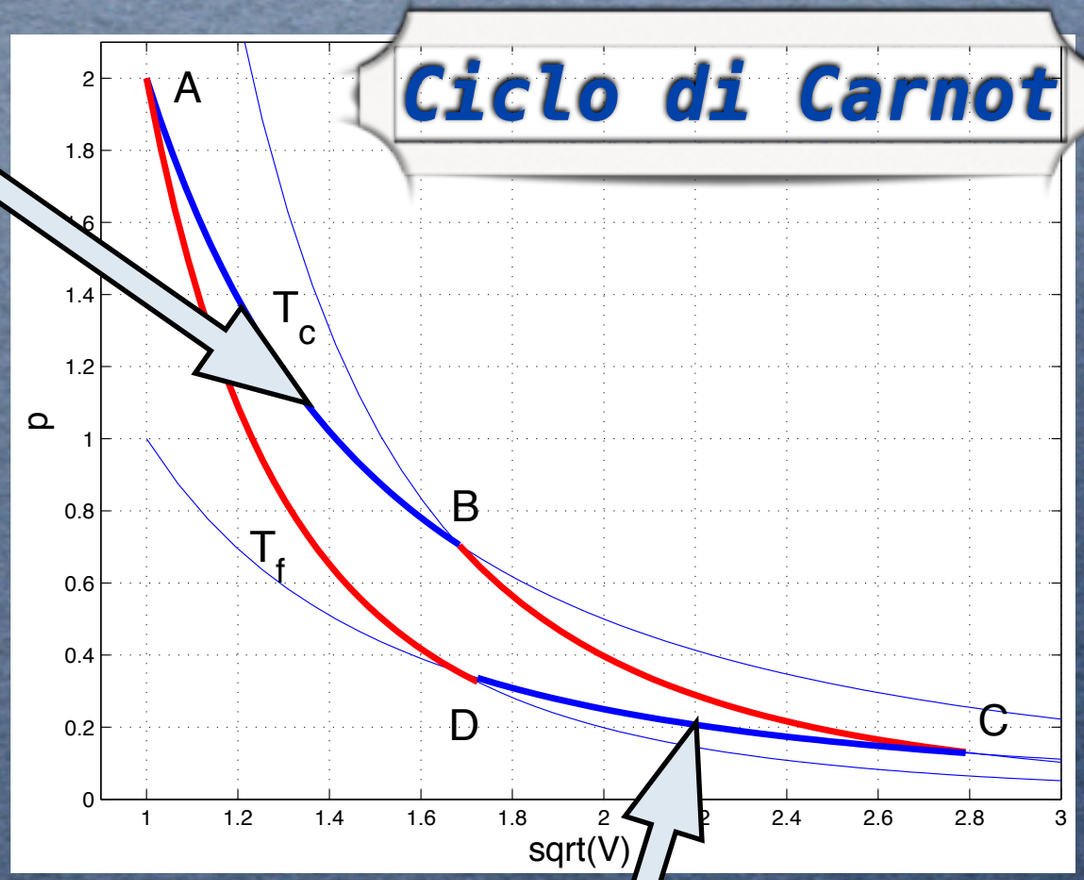
$$T\,V^{\gamma-1} = costante$$

perchè la utilizzeremo tra poco.

Vedremo ora all'opera le formule che abbiamo ricavato per i gas perfetti. Immaginiamo di procedere a una serie di trasformazioni in cui alternativamente si opera *una compressione o una espansione del gas.*

1. Si parte da A a temperatura $T_c > T_f$ e si fa espandere il gas mantenendo la temperatura costante utilizzando un termostato a temperatura T_c. Il calore Q_c assorbito dal gas è pari al lavoro svolto sul pistone, cioè $\int p\ dV = RT_c \log(V_B/V_A)$.
2. *Si lascia espandere il gas in modo adiabatico, da B a C la temperatura scende a T_f.*
3. Ora si comprime il gas in contatto con un termostato a temperatura T_f fino a raggiungere il volume V_D in cui si interseca l'adiabatica da A. Il calore Q_f ceduto al termostato sarà uguale al lavoro svolto dal pistone e cioè

$$\int p\ dV = RT_f \log(V_D/V_C) < 0$$



4. Infine si torna in A attraverso una compressione adiabatica. In totale il gas ha assorbito una quantità di calore Q_c dal termostato caldo e ne ha ceduto una quantità Q_f al termostato freddo. Dalla relazione

$T V^{\gamma-1} = costante$ si deduce, dividendo membro a membro, che

$$T_c V_B^{\gamma-1} = T_f V_C^{\gamma-1}$$

$$T_c V_A^{\gamma-1} = T_f V_D^{\gamma-1}$$

$$V_B/V_A = V_C/V_D$$

Si può allora concludere:

$Q_c = RT_c \log(V_B/V_A)$ e $Q_f = RT_f \log(V_D/V_C)$

stanno in proporzione T_c/T_f ovvero $Q_c / T_c = Q_f / T_f$.

Adesso viene l'osservazione più importante: ***la differenza $W = |Q_c| - |Q_f|$ coincide con il lavoro totale erogato dal pistone****. Il "costo" è dato dal calore che il termostato caldo ha ceduto e si usa perciò considerare "rendimento" dalla "macchina" il rapporto tra il lavoro meccanico e il costo calorico:*

$$\eta = (|Q_c| - |Q_f|)/|Q_c| = 1 - Q_f/Q_c = 1 - T_f/T_c$$

e cioè il *rendimento è tanto più grande quanto maggiore è la differenza di temperatura tra i due termostati.* Vedremo che questo è anche il rendimento ottimale per ogni macchina che lavori tra due sorgenti a temperatura fissata.

Domanda: *nel ciclo di Carnot anche i due rami adiabatici svolgono un lavoro. È facile calcolarlo tenendo conto della relazione* pV^γ = costante. *Si ha ad es. nel ramo B-C:*

$$\int_B^C p\,dV = p_B V_B^\gamma \int_B^C V^{-\gamma}\,dV =$$

$$\frac{p_B V_B^\gamma}{1-\gamma}\left(V_C^{1-\gamma} - V_B^{1-\gamma}\right) = \frac{p_B V_B}{\gamma - 1}\left(1 - \left(\frac{V_B}{V_C}\right)^{\gamma-1}\right)$$

Nello stesso modo si trova

$$\int_D^A p\,dV = p_D V_D^\gamma \int_D^A V^{-\gamma}\,dV = \frac{p_D V_D}{\gamma - 1}\left(1 - \left(\frac{V_D}{V_A}\right)^{\gamma-1}\right)$$

Affinché il calcolo del rendimento sia corretto dobbiamo dimostrare che questi due contributi al lavoro totale effettuato nel ciclo si annullano uno con l'altro.

Per dimostrare questo fatto ci sono due modi, uno furbo e uno meno furbo ma forse più convincente.

I. Lungo le isoterme il lavoro uguaglia il calore scambiato, perchè l'energia interna è funzione solo della temperatura. Lungo le adiabatiche lo scambio di calore è nullo dunque in totale per la conservazione dell'energia il lavoro lungo le adiabatiche deve sommare a zero. Qualcuno può sentirsi più tranquillo di fronte a una dimostrazione formale basata sulle equazioni che descrivono le trasformazioni. Così seguiremo anche questa strada.

II. Elenchiamo tutte le relazioni tra p, V e T a nostra disposizione (divertitevi a dedurne l'origine)

$$T_c V_A^{\gamma-1} = T_f V_D^{\gamma-1}\,, \quad T_c V_B^{\gamma-1} = T_f V_C^{\gamma-1}$$

$$p_A V_A = p_B V_B\,, \quad p_C V_C = p_D V_D$$

$$p_B V_B^{\gamma} = p_C V_C^{\gamma}\,, \quad p_A V_A^{\gamma} = p_D V_D^{\gamma}$$

Dalle prime relazioni ritroviamo

$$V_B/V_A = V_C/V_D$$

ovvero

$$V_B/V_C = V_A/V_D$$

e questa relazione è promettente, in quanto i rapporti tra volumi compaiono nell'espressione del lavoro lungo l'adiabatica, che ripetiamo qui:

$$\int_B^C p\,dV = p_B V_B^\gamma \int_B^C V^{-\gamma}\,dV = \frac{p_B V_B}{\gamma - 1}\left(1 - \left(\frac{V_B}{V_C}\right)^{\gamma-1}\right)$$

$$\int_D^A p\,dV = p_D V_D^\gamma \int_D^A V^{-\gamma}\,dV = \frac{p_D V_D}{\gamma - 1}\left(1 - \left(\frac{V_D}{V_A}\right)^{\gamma-1}\right)$$

Tuttavia compaiono i rapporti rovesciati! Allora conviene manipolare l'ultima relazione in modo da evidenziare un fattore uguale a quello nella prima.

Raccogliendo il fattore $(V_D/V_A)^{\gamma-1}$ *e dividendo membro a membro* L_{DA}/L_{BC} *otteniamo infine*

$$\frac{L_{DA}}{L_{BC}} = -\frac{p_D V_D}{p_B V_B}\left(\frac{V_D}{V_A}\right)^{\gamma-1} = -\frac{p_A}{p_D}\frac{p_D V_D}{p_B V_B}\frac{V_A}{V_D} = -\frac{p_A V_A}{p_B V_B} = -1$$

avendo utilizzato ovviamente $p_D V_D^{\gamma} = p_A V_A^{\gamma}$ *per* eliminare il fattore $(V_D/V_A)^{\gamma}$.



Il fatto che nel ciclo di Carnot $Q_c/T_c = Q_f/T_f$ *costituisce un caso particolare di un teorema generale che si enuncia così*

Per un ciclo qualunque descritto da una curva chiusa nel piano p–V vale la disuguaglianza

$$\oint \delta Q/T \leq 0$$

e si ha l'uguaglianza nel caso di trasformazioni reversibili. Ad esempio: se nel ciclo di Carnot la trasformazione da A a B si effettua lasciando espandere il gas isolato dal termostato e senza compiere lavoro (per esempio aprendo una valvola nel pistone) alla fine il bilancio di scambio di calore e` appunto negativo (nel tratto C–D).

La relazione $\oint \delta Q/T = 0$ che vale per trasformazioni reversibili permette di concludere che l'integrale $\int_A^B \delta Q/T$ da A a B lungo un cammino qualunque che rappresenti una trasformazione reversibile non dipende dal cammino o, in linguaggio matematico, il differenziale $\delta Q/T$ è un differenziale esatto, cioè esiste una funzione S tale che

$$\int_A^B \delta Q/T = S(B)-S(A)$$

A questa funzione si dà il nome di ***ENTROPIA.*** *Il ruolo di questa grandezza è della massima importanza e il suo significato è svelato solo dalla sua interpretazione nell'ambito della meccanica statistica, cosa che esula dal presente corso.*

La seconda legge della Termodinamica

Il primo principio adatta il teorema di conservazione dell'energia estendendolo al complesso "energia meccanica + calore". Sulla base del I principio non è possibile tuttavia escludere una qualunque forma di trasformazione dell'energia da una forma all'altra. Tuttavia, come il ciclo di Carnot mostra con efficacia, si deve capire che *esistono limitazioni allo sfruttamento del calore allo scopo di produrre energia meccanica*. Il ciclo di Carnot è caratterizzato da un rendimento Lavoro/calore assorbito che dipende fortemente dalle due temperature su cui si lavora e tende a zero se le temperature tendono a diventare uguali. È evidente che nel caso fosse possibile trasformare calore da una sorgente (ad es. dalle masse marine o dall'atmosfera) senza limitazioni, sarebbe di fatto possibile realizzare un "moto perpetuo" in quanto il contenuto in energia termica di queste sorgenti è praticamente illimitato.

Argomenti in questa direzione hanno portato alla formulazione di un principio generale (il 2^0 principio della termodinamica) che si enuncia cosí:

È impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato finale consiste nella produzione di energia meccanica a partire da calore estratto da una sorgente ad una temperatura uniforme.
(William Thomson, Lord Kelvin)

Un’altra formulazione è quella di Clausius (Rudolf Gottlieb)

È impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato finale sia quello di trasferire calore da una sorgente ad una temperatura T_1 ad un’altra sorgente a temperatura T_2, maggiore di T_1.

Le due formulazioni sono assolutamente equivalenti. Vediamo che Clausius $\Longrightarrow$ Kelvin. Ammettiamo di potere trasferire un calore Q dalla sorgente a temperatura T_1 ad un'altra sorgente a temperatura $T_2 > T_1$ e questo sia l'unico effetto della trasformazione. Facciamo agire tra le due sorgenti un ciclo di Carnot che assorba la stessa quantità di calore Q dalla sorgente a temperatura T_2. Alla fine quest'ultima sorgente si ritroverà nello stesso stato iniziale e *il lavoro sarà stato generato utilizzando calore estratto da un'unica sorgente*. L'altra implicazione è relativamente banale: produciamo calore estraendo calore a temperatura T_1. Con questa energia meccanica possiamo riscaldare la sorgente a temperatura T_2 attraverso varie modalità (sfregamento, corrente elettrica, etc.) e *il risultato finale consisterebbe unicamente nell'avere trasferito calore da T_1 a T_2*



Capacità termica e calore specifico

Abbiamo ormai acquisito il fatto che il calore è una forma di energia costituita dal movimento disordinato di atomi e molecole che compongono un qualunque corpo, in qualunque stato – solido, liquido, gassoso. La temperatura è una misura precisa dell'energia interna del corpo. Se cediamo a un corpo una quantità di calore Q la sua temperatura aumenta. Prima ancora di interpretare il calore dal punto di vista microscopico era noto sperimentalmente che l'aumento di temperatura è proporzionale a Q e inversamente proporzionale alla massa del corpo:

$$Q = c\, m\, \Delta T$$

La costante c dipende dalla sostanza di cui è formato il corpo e viene denominata "calore specifico" della sostanza mentre $m\ c$ è detta la "capacità termica" del corpo.

Invece del calore specifico è utile considerare il

calore molare

ossia la capacità termica di una mole della sostanza. Infatti è in termini di calore molare a volume costante o a pressione costante che si trovano proprietà universali delle sostanze.

Per definire in termini quantitativi Q, T e quindi c si tratta di stabilire alcune convenzioni: si definisce *caloria*
la quantità di calore necessaria per innalzare da 14.5⁰ a 15.5⁰ un grammo di acqua a pressione atmosferica. **Per convenzione perciò il calore specifico dell'acqua è di 1 cal / K⁰ g (il grado che misuriamo con un termometro si riferisce alla scala C; l'uso scientifico definisce con K (Kelvin) la stessa unità in una scala che parte da -273⁰C - lo "zero assoluto". Si usano poi i multipli KCal, oppure l'equivalente in Joule (1cal~4.2 J). In realtà è necessario specificare qual'è l'operazione con cui si trasferisce calore al corpo. Ad es. per un gas è diverso il caso di riscaldamento a volume costante da quello a pressione costante, infatti in quest'ultima eventualità il calore fornito è maggiore in quanto tenendo la pressione costante il gas compie un lavoro esterno e questo lavoro corrisponde a una determinata quantità di calore. Dunque per i gas si usa distinguere tra** c_p *= calore molare a pressione costante* **e** c_v *= calore molare a volume costante .*

La differenza tra c_p e c_v è universale. Infatti il lavoro eseguito a pressione costante per una variazione di temperatura ΔT è dato per una mole di sostanza da

$$L = Q = p\,\Delta V = R\,\Delta T$$

Ne segue che per qualunque sostanza

$$c_p = c_v + R$$

In termini numerici si ha $R = 8.33\ J/K^0/mole$ e questo è verificato con buona precisione:

sostanza (pm)	c_v	c_p	c_p-c_v
Elio	12.5	20.9	8.4
Idrogeno	20.4	28.8	8.4
Ossigeno	21.1	29.4	8.3
Ammoniaca	27.8	36.8	9
Argon	12.5	20.8	8.3

calori molari in $J/K^0/mole$

sostanza	c_v	c_p	c_p-c_v	c_p/c_v	γ
Elio	12.5	20.9	8.4	1.67	5/3 ~1.67
Idrogeno	20.4	28.8	8.4	1.41	7/5 = 1.4
Ossigeno	21.1	29.4	8.3	1.39	7/5
Ammoniaca	27.8	36.8	9	1.32	4/3 ~ 1.33

Si è scoperto già prima della teoria atomica che i calori molari c_p e c_v erano legati alla costante γ che entra nella relazione $pV^\gamma = costante$. Oggi questa coincidenza che sembra fortuita è pienamente compresa alla luce della meccanica statistica secondo cui ad ogni grado di libertà è associato a temperatura T un'energia interna ½kT e per ogni mole dunque ½ R T. Ne segue:

sostanza	ν = g.d.l.	c_v	ν R/2
Elio	3	12.5	3/2 R~12.6
Idrogeno	5	20.4	5/2 R ~ 21
Ossigeno	5	21.1	21
Ammoniaca	6	27.8	3 R ~ 25.2

Come si vede la corrispondenza non è perfetta, ma ciò è comprensibile, in quanto le molecole NON sono corpi rigidi in miniatura e quindi, ad es. l'Ammoniaca, presenterà un numero di gradi di libertà efficace maggiore di 6 e soprattutto ciò può dipendere dalla temperatura. A temperature molto basse è noto che queste valutazioni cadono in difetto per effetti quantistici.

Quanto abbiamo visto in poche lezioni è solo un inizio. Sul libro di testo trovate una trattazione più ampia. Chi poi volesse approfondire l'argomento in vista di corsi più avanzati di Chimica o di Fisica Tecnica potrete approfondire l'argomento come "compito per le vacanze" su un testo classico



Enrico Fermi, Termodinamica
Bollati-Boringhieri, 20€



ed. originale inglese, 7.40€

Prossimi appelli:

15.6 ore 14:30 - orale16.6

29.6 ore 14:30 - orale 30.6

13.7 ore 14:30 - orale 15.7

! iscriversi in ogni caso all'orale per la registrazione!

FINE

della XVI lezione