Termodinamica classica e termodinamica chimica

Matteo Bonfanti

23 marzo 2015

Indice

1. Definizioni **3**
1.1. Il sistema termodinamico 3
1.2. Lo stato del sistema e le trasformazioni termodinamiche 3
1.3. Parametri termodinamici 4
1.3.1. Pressione e volume 5
1.3.2. Temperatura ed entropia 5
1.3.3. Potenziale chimico e numero di particelle 6

2. Il primo principio e i potenziali termodinamici **7**
2.1. La prima legge della termodinamica 7
2.2. Potenziali termodinamici 8
2.3. Capacità termica 10

3. Il secondo principio e i cicli termodinamici **14**
3.1. La seconda legge della termodinamica 14
3.2. Le macchine termiche e i cicli termodinamici 15
3.3. Il rendimento di una macchina termica e il ciclo di Carnot 16
3.4. La Disuguaglianza di Clausius 18
3.5. Definizione di entropia e Secondo principio 19
3.6. Formulazione di Clausius e formulazione di Kelvin-Planck 19

4. L'equilibrio **21**
4.1. Le condizioni di equilibrio 21
4.2. Elenco dei simboli e delle definizioni 22

A. Forme differenziali esatte e potenziale **23**

B. Trasformata di Legendre **24**

1. Definizioni

In questo capitolo daremo le principali definizioni termodinamiche, introducendo gli importanti concetti di forze generalizzate e parametri termodinamici.

1.1. Il sistema termodinamico

Indichiamo con il nome di **sistema** l'oggetto delle nostre indagini, mentre con **intorno** tutto quello che non fa parte del sistema, che può interagire con esso. Intorno e sistema costituiscono l'**universo termodinamico**.

Il sistema è delimitato da un confine, attraverso il quale deve avvenire il possibile scambio di lavoro, calore o materia fra sistema e intorno. In base alle proprietà di questo confine abbiamo

- **sistemi isolati**: il confine non permette il passaggio di energia e materia, che sono quindi costanti nel sistema
- **sistemi chiusi**: il confine non permette lo scambio di materia fra sistema e intorno
- **sistemi aperti**: è possibile lo scambio di energia e materia

In generale un sistema si definisce in **equilibrio**, se alcune sue proprietà non variano nel tempo. In particolare, un sistema è in **equilibrio termodinamico** se sono soddisfatte le condizioni di

- **equilibrio meccanico**: il sistema non compie nè subisce lavoro
- **equilibrio termico**: il sistema non scambia calore
- **equilibrio chimico**: la composizione del sistema è costante

1.2. Lo stato del sistema e le trasformazioni termodinamiche

Quando un sistema è all'equilibrio in un dato insieme di condizioni si dice che il sistema è in un preciso **stato**. Lo stato del sistema è definito in modo univoco da un certo numero

di variabili, che vedremo nel seguito. Le proprietà del sistema possono essere descritte da un'equazione di stato, ovvero da una relazione che lega queste variabili da cui dipende lo stato del sistema.

Una trasformazione termodinamica è l'evoluzione di un sistema da uno certo stato ad un altro. Rivestono una particolare importanza in termodinamica le trasformazioni

- isobare: che avvengono a pressione costante $p = cost$
- isovolumiche: che avvengono a volume costante $V = cost$
- isoterme: che avvengono a temperatura costante $T = cost$
- adiabatiche: che avvengono senza scambi di calore fra sistema e intorno $\delta q = 0$
- isocore: che avvengono senza che il sistema subisca o compia lavoro $\delta L = 0$

Spesso, quando si considera un processo termodinamico, si fa ricorso ad un assunto che semplifica molto la situazione: si fa avvenire il processo in condizioni di **reversibilità**. Un processo reversibile avviene così lentamente da permettere di ristabilire l'equilibrio in ogni istante. Questo tipo di processo è un'idealizzazione: tutti i processi reali avvengono ovviamente in un tempo finito, e sono quindi irreversibili.

1.3. Parametri termodinamici

Il concetto centrale in termodinamica è quello di **energia**, intesa come capacità di compiere lavoro.

Così come in meccanica si definisce il lavoro a partire da due grandezze, cioè forza e spostamento, in termodinamica si definiscono le variazioni di energia come prodotto di una forza generalizzata e di uno spostamento generalizzato

$$dE = F \cdot dx$$

La forza generalizzata è sempre una variabile intensiva, mentre lo spostamento generalizzato è una variabile estensiva. Queste coppie di parametri sono definiti variabili coniugate. Vedremo in seguito che in generale la forza è la derivata dell'energia interna rispetto allo spostamento, mentre tutte le altre variabili estensive sono mantenute costanti.

Vediamo ora le tre coppie di variabili coniugate più comunemente usate in termodinamica chimica.

1.3.1. Pressione e volume

Pressione e **volume** sono una coppie di variabili coniugate. La pressione agisce come forza generalizzata, causando una variazione nel volume. Il loro prodotto il lavoro meccanico.

Per un gas in un pistone è semplice dimostrare che il lavoro meccanico compiuto da sistema è

$$\delta L^{mecc} = p_{ext}\, dV \tag{1.1}$$

dove p_{ext} è la pressione all'esterno del pistone.

Se il processo avviene in condizioni di reversibilità, in ogni istante

$$p_{ext} = p$$

dove p è la pressione del gas all'interno del pistone. Quindi

$$\delta L^{mecc}_{rev} = p\, dV \tag{1.2}$$

1.3.2. Temperatura ed entropia

In modo del tutto simile a come una differenza di pressione causa variazioni nel volume, una differenza di **temperatura** causa variazioni nell'**entropia**, e il prodotto di temperatura ed entropia è il calore scambiato dal sistema.

Nella termodinamica classica, l'entropia per il sistema nello stato r è definita come

$$S(r) = \int_0^r \frac{\delta q_{rev}}{T} \tag{1.3}$$

dove lo stato 0 è uno stato di riferimento e δq_{rev} è il calore scambiato in un ipotetico processo reversibile che va dallo stato 0 allo stato r. Va notato che questa definizione implica che l'entropia sia definita a meno di una costante, che dipende dalla scelta dello stato di riferimento.

Visto che il calore scambiato non è un differenziale esatto, potremmo chiederci se l'entropia sia ben definita. In altre parole: se il calore scambiato dal sistema dipende dal percorso del processo, anche l'integrale (1.3) potrebbe dipendere dal percoso seguito. In tal caso la nostra definizione non avrebbe senso, perchè non sarebbe più univoca. Tuttavia è possibile dimostrare che per qualunque percorso chiuso

$$\Delta S = \oint \frac{\delta q_{rev}}{T} = 0$$

Come è spiegato in appendice (A), questa condizione è equivalente ad affermare che

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

è un differenziale esatto, e quindi è possibile definire S come nell'equazione (1.3).

Notiamo infine che per una trasformazione reversibile

$$\delta q_{rev} = T\, dS \tag{1.4}$$

1.3.3. Potenziale chimico e numero di particelle

Nello studio di miscele e sistemi di interesse chimico è necessario introdurre una proprietà intensiva che agisca da forza generalizzata per determinare le variazioni della composizione. La grandezza intensiva coniugata al **numero di particelle** è il **potenziale chimico**, e indicheremo con lavoro chimico il loro prodotto. Per un sistema aperto a n componenti, il lavoro chimico reversibile è dato da

$$\delta L_{rev}^{chim} = -\sum_{i=1}^{n} \mu_i\, dn_i \tag{1.5}$$

2. Il primo principio e i potenziali termodinamici

Dopo aver enunciato la prima legge della termodinamica, deriveremo le definizioni dei quattro potenziali termodinamici. Quindi introdurremo la capacità termica come collegamento fra aspetti teorici e sperimentali della termodinamica.

2.1. La prima legge della termodinamica

La prima legge della termodinamica esprime la conservazione dell'energia.

Questo principio può essere enunciato in molti modi fra loro equivalenti. Noi partiremo da questa formulazione:

> *Per un sistema chiuso, la differenza del calore infinitesimo scambiato e del lavoro infinitesimo compiuto dal sistema è un differenziale esatto*

Questo ci permette di definire un potenziale, che viene chiamato **energia interna** U, tale che

$$dU = \delta q - \delta L \tag{2.1}$$

L'integrale di questa forma differenziale esatta non dipenderà dal cammino percorso, ma solo dal punto iniziale e finale (vedi appendice (A)). Se consideriamo un processo in un sistema chiuso, quindi, qualunque sia il percorso seguito nel compiere il processo

$$\Delta q - \Delta L = U_f - U_i = \Delta U \tag{2.2}$$

L'energia interna, essendo il potenziale di una forma differenziale esatta, è una **funzione di stato**, ovvero una funzione che è definita univocamente per ciascuno stato di un sistema.

Questa importante proprietà ci permette di scrivere un'importante espressione per il differenziale dell'energia interna. Consideriamo una trasformazione reversibile in un

sistema chiuso, come abbiamo visto nel paragrafo precedente

$$\delta q_{rev} = T\,dS \qquad e \qquad \delta L_{rev} = p\,dV$$

quindi per questa trasformazione

$$(dU)_{rev} = T\,dS - p\,dV$$

Ma U è funzione di stato, e quindi la sua variazione non dipenderà dal percorso compiuto, ma solo dallo stato iniziale e finale. Concludiamo quindi che per ogni trasformazione, reversibile o irreversibile,

$$dU = T\,dS - p\,dV \tag{2.3}$$

Questa relazione può essere generalizzata facilmente per sistemi aperti. In modo analogo si ricava

$$dU = T\,dS - p\,dV + \sum_{i=1}^{n} \mu_i\,dn_i \tag{2.4}$$

Da questo concludiamo che in generale U è funzione dell'entropia, del volume e della composizione del sistema

$$U = U(S,\, V,\, n_1, n_2 ... n_n)$$

e che

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,\,n} = T \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{V,\,n} = -p \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,\,V,\,n'} = \mu_i$$

2.2. Potenziali termodinamici

A seconda delle caratteristiche della trasformazione che si vuole studiare, potrebbe essere comodo definire un potenziale analogo all'energia interna, ma dipendente da altri parametri. A questo scopo ci si può servire della trasformata di Legendre (vedi appendice (B)). Ad esempio, supponiamo di voler definire una nuova funzione di stato che esprima l'energia del sistema, non in funzione di entropia e volume (come per U), ma al variare di entropia e pressione. Osserviamo che

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{V,\,n} = -p$$

Possiamo quindi utilizzare la trasformata di Legedre e ottenere un potenziale, che non

dipende più da V, ma da p:

$$H(S,\, p,\, \{n_i\}) = U + pV \tag{2.5}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{V,\,n} = T \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{V,\,n} = V \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,\,V,\,n'} = \mu_i$$

Chiamiamo questa nuova funzione di stato **entalpia**.

Le relazioni ricavate con la trasformata di Legendre ci permettono di scrivere il differenziale dell'entalpia per un qualunque processo termodinamico. Dato che l'entalpia dipende solo da entropia, pressione e composizione, possiamo scrivere

$$dH = \frac{\partial H}{\partial S}\, dS + \frac{\partial H}{\partial p}\, dp + \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial H}{\partial n_i}\, dn_i \tag{2.6}$$

e sostituendo le derivate parziali, otteniamo

$$dH = T\, dS + V\, dp + \sum_{i=1}^{n} \mu_i dn_i$$

In modo analogo possiamo definire l'**energia libera di Helmoltz,**

$$A(T,\, V,\, \{n_i\}) = U - TS$$

calcolare le sue derivate parziali,

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,\,n} = -S \qquad \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{V,\,n} = -p \qquad \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{S,\,V,\,n'} = \mu_i$$

e scrivere il suo differenziale come

$$dA = -S\, dT - p\, dV + \sum_{i=1}^{n} \mu_i\, dn_i$$

E ancora allo stesso modo possiamo definire l'**energia libera di Gibbs**

$$G(T,\, p,\, \{n_i\}) = U + pV - TS$$

calcolare le sue derivate parziali

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{V,\,n} = -S \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{V,\,n} = V \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,\,V,\,n'} = \mu_i$$

e scrivere il differenziale dG

$$dH = -S\,dT + V\,dp + \sum_{i=1}^{n} \mu_i dn_i$$

La scelta del potenziale è legata alle caratteristiche della trasformazione. E' evidente che ognuna di queste energie diventa molto utile quando si considera una trasformazione nella quale sono mantenuti costanti i parametri da cui quella funzione di stato dipende.

2.3. Capacità termica

I potenziali termodinamici possono essere correlati ad un parametro sperimentale molto importante, la capacità termica

$$c = \frac{\delta q}{dT} \tag{2.7}$$

ovvero il calore scambiato per una variazione infinitesima di temperatura del sistema. Ovviamente, dato che δq non è un differenziale esatto, questa grandezza dipenderà dal tipo di processo che porta ad un aumento della termperatura.

Immaginiamo un processo in un sistema chiuso nel quale facciamo variare la temperatura mantenendo costante il volume del sistema. In base alla definizione di lavoro meccanico (eq. (1.1)),

$$\delta L = 0$$

e quindi, dal primo principio della termodinamica

$$dU = \delta q$$

Sostituendo questa espressione della variazione del calore nella definizione di capacità termica (2.7), otteniamo

$$c_V = \frac{dU}{dT} \tag{2.8}$$

dove con c_V indichiamo la capacità termica per un processo a volume costante.

Ora consideriamo un sistema chiuso nel quale avvenga un processo reversibile a pressione costante. La variazione di entalpia, dall'eq. (2.6), sarà

$$dH = T\,dS$$

ma per una trasformazione reversibile,

$$T\,dS = \delta q$$

e quindi

$$c_p = \frac{dH}{dT} \tag{2.9}$$

In generale, per una trasformazione reversibile nella quale viene mantenuto constante il parametro meccanico x, notiamo che

$$c_x = \frac{\delta q_{rev}}{dT} = T\left(\frac{dS}{dT}\right)_x$$

che, riarrangiando e integrando opportunamente, diventa

$$dS = \int_{T^\circ}^{T} \frac{c_x(\vartheta)\,d\vartheta}{\vartheta} \tag{2.10}$$

dove T_0 è la temperatura dello stato di riferimento e il cammino di integrazione è una trasformazione reversibile con x costante. Questa relazione è importante perchè collega l'entropia, che è un parametro legato alla descrizione microscopica del sistema (e quindi non direttamente misurabile) al calore specifico, e quindi ad un aspetto macroscopico, che può essere determinato con esperimenti di calorimetria.

Esercizi

1) Provare che per un gas perfetto vale la relazione di Mayer:

$$c_p - c_V = nR \tag{2.11}$$

Dalla definizione di entalpia, sappiamo che

$$H = U + pV$$

Sostituendo l'eq. di stato di un gas perfetto, questa relazione diventa

$$H = U + nRT$$

Differenziando per la temperatura

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + nR$$

Ricordando le relazioni fra calori specifici e potenziali termodinamici

$$c_p = c_V + nR$$

che riarrangiata, diventa l'eq. (2.11). ■

2) Provare che per una trasformazione adiabatica reversibile di un gas perfetto, vale l'equazione di Poisson

$$pV^\gamma = costante \qquad con\ \gamma = \frac{c_p}{c_V} \tag{2.12}$$

Dato che la trasformazione è adiabatica e reversibile

$$\delta q = 0 \qquad \delta L = p\,dV$$

possiamo scrivere il primo principio della termodinamica come

$$dU - p\,dV = 0 \quad \Rightarrow \quad c_V\,dT + p\,dV = 0$$

Dall'equazione di stato dei gas perfetti

$$dT = \frac{1}{nR} d(pV) = \frac{1}{nR}(p\,dV + V\,dp)$$

che sostituita diventa

$$\frac{c_V}{nR}(p\,dV + V\,dp) + p\,dV = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{c_V + nR}{nR}\,p\,dV + \frac{c_V}{nR}\,V\,dp = 0$$

$$c_p \frac{dV}{V} + c_V \frac{dp}{p} = 0 \quad \Rightarrow \quad \gamma \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0$$

Integrando, otteniamo l'equazione di Poisson:

$$\gamma \ln V + \ln p = costante$$

$$V^\gamma\,p = costante \qquad ■$$

3) Calcolare il calore scambiato da un gas perfetto che passa da un volume V_i ad un volume V_f con una trasformazione reversibile isoterma alla temperatura T

Il lavoro meccanico di un gas è correlato alla variazione di volume da:

$$\delta L = p\, dV$$

Sostituendo l'eq. di stato dei gas perfetti

$$\delta L = nRT\, \frac{dV}{V}$$

Integrando otteniamo

$$L = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nRT\, \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

L'energia interna di un gas perfetto dipende solamente dalla temperatura. Quindi nel nostro caso

$$\Delta U = 0$$

Dal primo principio della termodinamica

$$\Delta U = q - L = 0 \qquad \Rightarrow \qquad q = L$$

Quindi anche il calore scambiato sarà

$$q = nRT\, \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \qquad \blacksquare \tag{2.13}$$

3. Il secondo principio e i cicli termodinamici

Dopo aver enunciato la seconda legge della termodinamica nella formulazione moderna basata sul concetto di entropia, vedremo la sua derivazione a partire dalla teoria delle macchine termiche. Sarà per questo necessario introdurre alcuni concetti legati ai cicli termodinamici e derivare il teorema di Carnot e il teorema di Clausius. Da questa trattazione emergerà in modo del tutto naturale la definizione classica di entropia.

3.1. La seconda legge della termodinamica

Mentre il primo principio rappresenta la condizione necessaria perchè un processo sia permesso, la seconda legge della termodinamica esprime la condizione affinchè un processo permesso sia **spontaneo**, ovvero avvenga senza che l'intorno compia lavoro sul sistema. Una delle equivalenti formulazioni della seconda legge della termodinamica è

> *Nel corso di qualunque processo spontaneo l'entropia totale di un sistema termodinamico isolato aumenta*

$$dS_{TOT} \geq 0 \tag{3.1}$$

L'uguaglianza

$$dS_{TOT} = 0 \tag{3.2}$$

vale per un sistema all'equilibrio.

Da questa formula emerge che un sistema isolato non in equilibrio evolve spontaneamente, aumentando l'entropia fino ad un massimo, corrispondente all'equilibrio. Una volta raggiunto l'equilibrio, poi, l'entropia rimane costante.

I processi irreversibili sono processi spontanei, e quindi l'entropia totale del sistema isolato costituito dal sistema in esame e dal suo intorno deve aumentare. Un processo reversibile, invece, avviene attraverso una serie di stadi infinitesimi ciascuno all'equilibrio, e quindi la variazione totale di entropia è nulla.

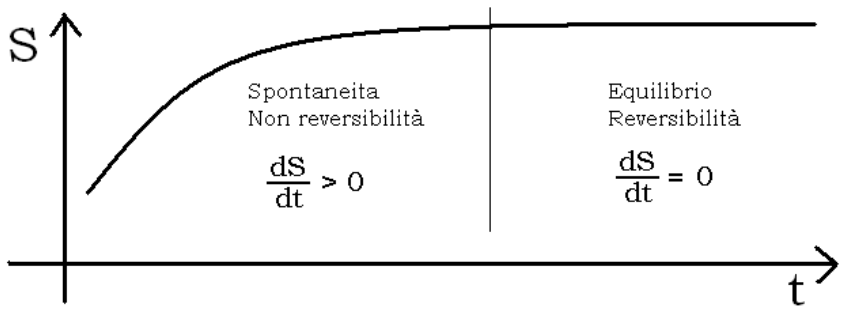

Figura 3.1.: Entropia al variare del tempo per un ipotetico processo spontaneo in un sistema isolato

Dalla questa formulazione del secondo principio, Clausius trasse la conclusione che

"L'entropia dell'universo tende ad un massimo." (R. Clausius, 1865)

Questa suggestiva versione del secondo principio discende direttamente ipotizzando che l'universo nel suo insieme sia un sistema isolato.

3.2. Le macchine termiche e i cicli termodinamici

Storicamente, Clausius derivò la definizione di entropia e il secondo principio della termodinamica a partire dalla teoria delle macchine termiche. Per una migliore comprensione del secondo principio, che può apparire molto astratto, rivedremo in modo molto rapido il percorso che ne ha portato alla formulazione.

Per far questo è innanzitutto necessario introdurre il concetto di **macchina termica**. Una macchina termica è una macchina che scambia calore per produrre lavoro. Ai fini di una trattazione termodinamica, una macchina termica può essere schematizzata come un fluido che assorbe calore da una o più **sorgenti calde** e cede calore ad uno o più **pozzi freddi**[1]. La differenza fra il calore assorbito e il calore ceduto dalla macchina termica, dal primo principio della termodinamica, sarà uguale al lavoro compiuto dalla macchina termica:

$$L = \sum q_a - \sum q_c \tag{3.3}$$

Negli scambi di calore la macchina termica subisce una sequenza di trasformazioni che la riportano allo stato di partenza. Questa sequenza chiusa di trasformazioni viene

[1]Le sorgenti calde e i pozzi freddi sono idealizzazioni: oggetti in grado di scambiare calore senza modificare la loro temperatura.

chiamata **ciclo termodinamico**. Ad ogni macchina termodinamica può essere associato un ben preciso ciclo termodinamico.

piano di clapeyron, area sottesa dalla curva

piano di gibbs, area sottesa dalla curva

3.3. Il rendimento di una macchina termica e il ciclo di Carnot

Le caratteristiche di una macchina termica, e quindi del ciclo corrispondente, sono espresse da un parametro molto importante, il **rendimento**:

$$\eta = \frac{L}{\sum |q_a|} = \frac{\sum |q_a| - \sum |q_c|}{\sum |q_a|} = 1 - \frac{\sum |q_c|}{\sum |q_a|} \tag{3.4}$$

Consideriamo ora una ipotetica macchina termica che opera con il **ciclo di Carnot**, rappresentato nel piano di Clapeyron in figura (). Questo ciclo è costituito da:

1. A-B: Espansione reversibile isoterma del gas alla temperatura della sorgente calda T_C
2. B-C: Espansione reversibile adiabatica
3. C-D: Compressione reversibile isoterma del gas alla temperatura della sorgente fredda T_F
4. D-E: Compressione reversibile adiabatica

Vogliamo determinare il rendimento di questo ciclo. In una trasformazione adiabatica, ovviamente, non c'è scambio di calore. In una trasformazione reversibile isoterma di un gas perfetto, il calore scambiato è dato dalla eq. (2.13). Il calore assorbito dalla sorgente calda q_a e il calore ceduto alla sorgente fredda saranno quindi:

$$|q_a| = nRT_C \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) \qquad |q_c| = -nRT \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right) = nRT_F \ln\left(\frac{V_C}{V_D}\right)$$

I volumi e le pressioni del gas nei punti A, B, C e D sono legati dalla legge di Boyle per le isoterme, e dalla eq. di Poisson (eq. (2.12)) per le adiabatiche:

$$\begin{cases} p_A V_A = p_B V_B \\ p_B V_B^\gamma = p_C V_C^\gamma \\ p_C V_C = p_D V_D \\ p_D V_D^\gamma = p_E V_E^\gamma \end{cases}$$

Moltiplicando fra loro queste quattro equazioni, semplificando le pressioni e riarrangiando, otteniamo

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

Quindi il rendimento della macchina termica di Carnot è

$$\eta = 1 - \frac{nRT_F \ln\left(\frac{V_C}{V_D}\right)}{nRT_C \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)} = 1 - \frac{T_F}{T_C} \tag{3.5}$$

Da cui discende l'importante relazione

$$\frac{|q_c|}{|q_a|} = \frac{T_F}{T_C} \qquad \Rightarrow \qquad \frac{|q_c|}{T_F} = \frac{|q_a|}{T_C}$$

Questo risultato può essere facilmente ottenuto considerando un ciclo di Carnot nel piano di Gibbs

Il rendimento che abbiamo ottenuto nel caso particolare di un gas perfetto, è invece un risultato generale che vale per ogni macchina di Carnot. L'importanza del ciclo di Carnot sta in quello che viene ricordato come **teorema di Carnot**:

> *Nessuna macchina termica che opera fra due sorgenti di calore può essere più efficiente di una macchina termica di Carnot che opera fra le stesse sorgenti*

Si noti che qualunque macchina termica che scambi calore solo con due sorgenti deve seguire un ciclo formato da due adiabatiche e due isoterme. Quindi la caratteristica che rende la macchina di Carnot più efficiente è la condizione di reversibilità in cui opera. Questo ci permette di concludere che per qualunque macchina che operi fra due sole sorgenti

$$\frac{|q_c|}{T_F} - \frac{|q_a|}{T_C} \geq 0 \qquad \Rightarrow \qquad \frac{q_a}{T_C} + \frac{q_c}{T_F} \leq 0$$

dove l'uguaglianza vale in condizioni di reversibilità.

3.4. La Disuguaglianza di Clausius

Consideriamo ora un qualunque ciclo termodinamico reversibile e rappresentiamolo sul piano di Gibbs[2]. Tracciando delle isoterme e delle adiabatiche, potremo suddividere l'area del ciclo in quadratini infinitesimi, ciascuno dei quali rappresenta un ciclo di Carnot operante fra le temperature T e $T + \delta T$. Consideriamo le quantità infinitesime

$$\delta Q = \frac{\delta q_a}{T + \delta T} + \frac{\delta q_c}{T}$$

Sommiamo tutte le variazioni infinitesime δQ di una colonna di cicli infinitesimi a ugual entropia. Per ogni incremento positivo di Q (come calore assorbito dalla sorgente calda), ci sarà un incremento opposto nel quadrato sottostante (come calore ceduto ad una sorgente fredda alla stessa temperatura). Gli unici incrementi che sopravviveranno saranno l'incremento all'estremità superiore del ciclo e quello all'estremita inferiore. Quindi la somma degli elementi δQ per un rettangolo di larghezza infinitesima e altezza compresa fra T_{max} e T_{min}, sarà:

$$\delta Q = \frac{\delta q_a}{T_{max}} + \frac{\delta q_c}{T_{min}}$$

Sommando tutti questi rettangoli, in cui abbiamo suddiviso il ciclo, abbiamo semplicemente l'integrale di linea

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

Questo integrale, tuttavia, è stato ottenuto come somma di elementi che sappiamo nulli per il teorema di Carnot. Possiamo quindi concludere che

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

Per una macchina che operi scambiando calore con le stesse sorgenti, ma in modo irreversibile, l'integrale sarà somma di elementi minori di 0. Varrà quindi la **disuguaglianza di Clausius**

$$\oint \frac{\delta q}{T} \leq 0 \tag{3.6}$$

dove l'uguaglianza vale per cicli reversibili.

[2]Scegliamo il piano di Gibbs per comodità di visualizzazione, pur non avendo ancora introdotto l'entropia, la cui definizione discende proprio dalla disuguaglianza di Clausius che ci proponiamo di dimostrare. Una dimostrazione del tutto analoga, nella quale tuttavia i cicli infinitesimi non hanno forma rettangolare, è possibile utilizzando il piano di Clapeyron.

3.5. Definizione di entropia e Secondo principio

Dalla disuguaglianza di Clausius è evidente che la quantità

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

è un differenziale esatto, come avevamo enunciato, senza darne dimostrazione, commentando la definizione classica di entropia. E' quindi la disuguaglianza di Clausius che ci permette di dimostrare (a partire dal teorema di Carnot) che l'entropia è un potenziale, e quindi è funzione di stato.

Ipotizziamo ora di far seguire ad una generica trasformazione $A \to B$, una trasformazione $B \to A$ reversibile. Ovviamente

$$\oint \frac{\delta q}{T} = \int_A^B \frac{\delta q}{T} + \int_B^A \frac{\delta q_{rev}}{T} = \int_A^B \frac{\delta q}{T} - \int_A^B \frac{\delta q_{rev}}{T} = \int_A^B \frac{\delta q}{T} - \Delta S$$

dove ΔS è la differenza di entropia fra lo stato B e lo stato A. Dalla disuguaglianza di Clausius:

$$\int_A^B \frac{\delta q}{T} - \Delta S \leq 0 \qquad \Rightarrow \qquad \Delta S \geq \int_A^B \frac{\delta q}{T}$$

Ma se il sistema è isolato, $\delta q = 0$: otteniamo quindi la seconda legge della termodinamica:

$$\Delta S \geq 0$$

Si noti che non abbiamo dimostrato la seconda legge da altri principi primi, ma abbiamo semplicemente provato che la formulazione di Clausius è equivalente al teorema di Carnot, anche se di interesse più generale.

3.6. Formulazione di Clausius e formulazione di Kelvin-Planck

Esistono diverse formulazioni della seconda legge della termodinamica. Una prima, dovuta a Kelvin, è

"E' impossibile produrre lavoro nell'intorno usando un processo ciclico connesso ad una sola riserva di calore." (Lord Kelvin, 1851)

Una ulteriore formulazione, dello stesso Clausius, è

"E' impossibile far avvenire un processo ciclico usando una macchina che opera fra due sorgenti, il cui solo effetto sia trasferire una quantità di calore dalla sorgente fredda alla sorgente calda." (R.Clausius, 1854)

Questi due enunciati sono compresi nella più generale formulazione basata sull'entropia. Possiamo dimostrarlo facilmente, calcolando la variazione di entropia di sistemi che violino i due enunciati.

Supponiamo di avere una macchina termica che violi l'enunciato di Kelvin-Planck, cioè una macchina che assorba calore da una sorgente e lo converta completamente in lavoro. La differenza di entropia totale sarà la somma delle differenze di entropia della sorgente, della macchina e dell'intorno sul quale viene compiuto lavoro

$$\Delta S_{TOT} = \Delta S_{sorgente} + \Delta S_{macchina} + \Delta S_{intorno}$$

La macchina compie un processo ciclico, mentre l'intorno non scambia calore, quindi

$$\Delta S_{macchina} = \Delta S_{intorno} = 0$$

La sorgente cede calore alla macchina, quindi

$$\Delta S_{sorgente} = -\frac{|Q|}{T}$$

E' quindi evidente che la macchina viola la seconda legge della termodinamica.

Supponiamo ora di avere un sistema che violi l'enunciato di Clausius, cioè che scambi spontaneamente calore da un corpo freddo ad uno più caldo. La variazione totale di entropia sarà

$$\Delta S_{TOT} = \Delta S_{caldo} + \Delta S_{freddo} = \frac{|Q|}{T_{caldo}} - \frac{|Q|}{T_{freddo}} = \left(\frac{1}{T_{caldo}} - \frac{1}{T_{freddo}}\right)|Q|$$

Dato che $T_{caldo} > T_{freddo}$

$$\Delta S_{TOT} = \left(\frac{1}{T_{caldo}} - \frac{1}{T_{freddo}}\right)|Q| < 0$$

in evidente violazione della seconda legge.

4. L'equilibrio

4.1. Le condizioni di equilibrio

Dopo aver definito il calore scambiato, il lavoro meccanico e il lavoro chimico sulla base della variazione di parametri termodinamici, possiamo stabilire in modo più preciso le condizioni di equilibrio per un sistema in un intorno.

Consideriamo un sistema in equilibrio termico. Il sistema non scambia calore netto con l'intorno, quindi il calore scambiato dal sistema è uguale al calore scambiato dall'intorno:

$$\delta q = \delta q_{intorno}$$

Deto che siamo in condizioni di reversibilità

$$T\,dS = T_{intorno}\,dS_{intorno}$$

Consideriamo un sistema in equilibrio meccanico. Il sistema non compie nè subisce lavoro netto se il lavoro compiuto dal sistema è uguale al lavoro compiuto dall'intorno:

$$\delta L^{mecc} = \delta L^{mecc}_{intorno}$$

Dato che siamo in condizione di reversibilità

$$p\,dV = p_{intorno}\,dV_{intorno}$$

Una variazione di volume dell'intorno sarà opposta alla variazione del sistema

$$dV_{intorno} = -dV$$

e quindi la condizione di equilibrio meccanico diventa

$$(p - p_{intorno})\;dV = 0$$

$$p = p_{intorno} \tag{4.1}$$

4.2. Elenco dei simboli e delle definizioni

Lavoro e calore

lavoro infinitesimo compiuto dal sistema	δL	lavoro finito compiuto dal sistema	ΔL
calore infinitesimo assorbito dal sistema	δq	calore finito assorbito dal sistema	Δq

Variabili coniugate

pressione	p	volume	V
temperatura	T	entropia	S
potenziale chimico	μ_i	numero di particelle	n_i

Potenziali termodinamici

energia interna	U	entalpia	H
energia libera di Helmoltz	A	energia libera di Gibbs	G

Capacità termica

capacità termica a volume costante	c_V	capacità termica a pressione costante	c_p

Macchine termiche

rendimento	η

A. Forme differenziali esatte e potenziale

Indichiamo con il nome di **forma differenziale** un'espressione del tipo

$$\omega = \sum_{i=1}^{n} a_i dx_i \tag{A.1}$$

Una forma differenziale si dice **esatta** se vale una di queste tre condizioni equivalenti:

- Esiste una funzione f tale che
$$\omega = dV \tag{A.2}$$
se ω è una forma differenziale esatta, la funzione V viene chiamata **potenziale** di ω

- Prese due curve φ e ψ nello spazio $\{x_1, x_2 ... x_n\}$ che hanno lo stesso punto iniziale e finale,
$$\int_{\varphi} \omega = \int_{\psi} \omega \tag{A.3}$$

- Per qualunque curva chiusa φ
$$\oint_{\varphi} \omega = 0 \tag{A.4}$$

Queste proprietà comportano che un qualunque integrale lungo una linea φ da un punto iniziale $\mathbf{x_i}$ a un punto finale $\mathbf{x_f}$ può essere valutato in modo molto semplice come differenza del potenziale valutato nei due punti:

$$\int_{\psi} \omega = V(\mathbf{x_f}) - V(\mathbf{x_i}) \tag{A.5}$$

Si può dimostrare anche che se una forma differenziale è esatta, vale l'uguaglianza delle derivate in croce

$$\frac{\partial a_i}{\partial x_j} = \frac{\partial a_j}{\partial x_i} \tag{A.6}$$

B. Trasformata di Legendre

Supponiamo di avere una funzione in due variabili $f(x, y)$ e di volerla esprimere in funzione di x e di una nuova funzione