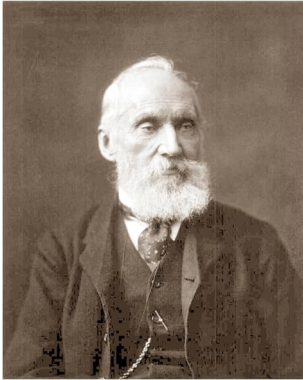


Il Modello Macroscopico del
Gas Ideale

claudio magno



sir William Thomson, Lord Kelvin (1824-1907)

INDICE

INTRODUZIONE		P. III
CAP. 1	PROPRIETÀ TERMODINAMICHE ED ENTROPIA DEL GAS IDEALE	
	1.1 PRELIMINARI FENOMENOLOGICI	P. 1
	1.2 RELAZIONI GENERALI	P. 3
	1.3 IL MODELLO MACROSCOPICO DELL'ENTROPIA	P. 6
CAP. 2	IL REGIME ADIABATICO E IL MACRO-PARAMETRO ENERGETICO	
	2.1 UN'EQUAZIONE DI STATO DEL GAS IDEALE IN REGIME ADIABATICO	P. 11
	2.2 IL MACRO-PARAMETRO γ DI STIMA ENERGETICA	P. 12
CAP. 3	LAVORO E CICLI TERMODINAMICI DEL GAS IDEALE	
	3.1 IL LAVORO ESEGUITO DAL GAS IDEALE	P. 14
	3.2 CICLI TERMODINAMICI CON IL GAS IDEALE	P. 16
	3.2.1 IL CICLO DI CARNOT DEL GAS IDEALE	P. 17
	3.2.2 IL CICLO DI JOULE DEL GAS IDEALE	P. 20
	3.2.3 IL CICLO DI STIRLING DEL GAS IDEALE	P. 26
	3.2.4 LA CLASSE DEI CICLI DI ARROTT DEL GAS IDEALE	P. 33
CAP. 4	RELAZIONI TERMODINAMICHE FORMALI	
	4.1 RELAZIONI ANALITICHE GENERALI E APPLICAZIONI	P. 38
	4.2 ESPANSIVITÀ E COMPRESSIBILITÀ	P. 41
	4.3 LE RELAZIONI DI MAXWELL PER IL GAS IDEALE (SISTEMA VPST CHIUSO)	P. 42
	4.4 ALTRE APPLICAZIONI ANALITICHE AL GAS IDEALE	P. 44
CAP. 5	FUNZIONI-POTENZIALE LIBERE DI TRANSIZIONE DI FASE	
	5.1 LA FUNZIONE F DI HELMHOLTZ (ENERGIA INTERNA LIBERA)	P. 52
	5.2 LA FUNZIONE G DI GIBBS (ENTALPIA LIBERA)	P. 53
	5.3 VARIAZIONI ISO-ENTROPICHE DI F E DI G PER IL GAS IDEALE	P. 54
CAP. 6	IL GAS IDEALE IN REGIME POLITROPICO	P. 57
APPENDICE	ASSIOMI E APPLICAZIONI DI TERMODINAMICA CLASSICA	
	LA 2.A LEGGE DELLA TERMODINAMICA	P. 60
	LE EQUAZIONI DI CARNOT	P. 61
	IL TEOREMA DI CLAUSIUS	P. 65\67
	LA TRASFORMATA DI LEGENDRE	P. 69
	TRANSIZIONI DI FASE DEL 1° ORDINE A PRESSIONI DI GAS IDEALE	P. 75
BIBLIOGRAFIA		P. 79

INTRODUZIONE

Queste note su metodi di rappresentazione matematica della Termodinamica Classica si rivolgono a lettori già al corrente degli argomenti minimi della Disciplina e dei concetti fondamentali esposti in corsi di buon livello di *Fisica Generale I* e/o di *Fisica Tecnica*, offerti dai Dipartimenti di Fisica, Ingegneria e Chimica.

Il grado di formalizzazione tenuto nella discussione richiede una certa ‘agilità manipolativa’ con la *derivazione*, soprattutto *parziale*, e con le funzioni in *rappresentazione integrale*, in particolare, con quelle dipendenti dall’estremo superiore (*fisico*) finale di integrazione, relative a un estremo (*fisico*) iniziale di integrazione prestabilito (estensioni *à-la Lagrange-Picard* dell’integrale definito elementare). Inoltre, la conoscenza delle proprietà delle funzioni definite implicitamente (*à-la Dini*, per intenderci) e dei metodi più semplici di integrazione delle forme differenziali lineari renderà la lettura più agevole e significativa. A tale scopo, ho indicato qualche strumento utile nella *Bibliografia* finale. Le espressioni e i dettagli riportati sono numerosi, molto semplici ma non sempre reperibili esplicitamente, magari perché ‘sotterrati’ tra gli esercizi proposti in qualche ‘sacro testo’. D’altra parte, l’averli elaborati personalmente non mi esenta dalla responsabilità circa la loro correttezza. Mi è difficile credere nell’assenza di sviste e/o errori: sarò grato davvero a chi voglia prendere un po’ del proprio tempo prezioso per segnalarmeli.

Quello del *Gas Ideale* è un tema banale? Poiché non esiste in Natura, la sua utilità (ritenuta) scarsa sembrerebbe confermata dall’apparenza modesta della sua equazione di stato. Al contrario, questa costituisce una sintesi fortunata e straordinaria di alcuni macro-parametri sperimentali dotati di *profonde* radici microscopiche – i.e., quantistiche – rivelandosi, così, uno strumento comparativo particolarmente efficace nell’indagine fenomenologica, anche con sistemi fisico-chimici reali di grande complessità!

Nell’*Appendice*, sono rivisitati sinteticamente gli assiomi principali della Termodinamica Classica, accompagnati da elementi essenziali sulla *Trasformata di Legendre* e da uno ‘sguardo’ sulle transizioni di fase del 1° ordine.

Le mie intenzioni sull’utilizzo di queste note (senza alcuna pretesa) è che esse siano strettamente *complementari* e *subordinate* al taglio e ai contenuti di corsi fondamentali istituzionali, quali i due indicati sopra. Comunque, sarei più che contento che un istruttore possa trovare, in esse, ispirazioni e indicazioni per ampliamenti tematici e articolazioni applicative Classiche ma nuove (e.g., alla Termodinamica astrofisica, v. P. 49, *Problema 11*). Tale eventualità, allora, risulterebbe la minore sufficiente a riconoscere una qualche utilità agli argomenti appena sfiorati in queste pagine.

Alcuni riferimenti testuali classici – molto noti e celebrati, che, però, ho scelto in modo del tutto personale (avendoli praticati con una certa sistematicità) – sono riportati nella *Bibliografia* conclusiva.

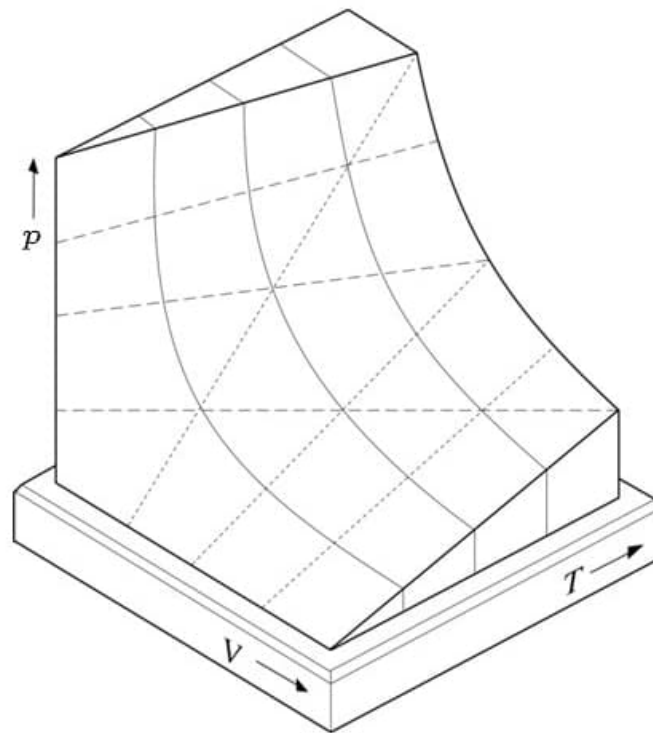


Fig. 0 – La superficie termo-idrostatica VpT del *Gas Ideale* (sistema di riferimento *sinistrorso*).

James Prescott Joule (1818-1889)

1

Proprietà Termodinamiche ed Entropia del Gas Ideale

1.1 Preliminari fenomenologici

Il **Gas Ideale** è un sistema-modello termodinamico in fase gassosa, composto da un numero N costante di particelle *puntiformi*, i.e., in esso, non sono in atto trasformazioni chimiche né nucleari). L'**Energia Interna** U del *Gas Ideale* dipende *soltanto* dal parametro *macroscopico* **Temperatura Assoluta** (o TERMODINAMICA o KELVIN), T , esprime la pura interazione *cinetico-collisionale* tra le particelle,

$$U : T \mapsto U(T). \quad (1)$$

Le proprietà del *Gas Ideale* non corrispondono a quelle di alcun gas reale ordinario, per il quale, almeno, effetti di *pressione* vanno inclusi per una descrizione fisicamente consistente di U . Ad esse, comunque, risultano *approssimabili* le proprietà dei gas reali, dei vapori reali e delle miscele di entrambi alle *pressioni 'basse'*, i.e., alle *densità 'basse'*.

Quanto un sistema gassoso reale sia rappresentabile come ideale, ciò dipende dalla accettabilità dell'approssimazione introdotta dall'equazione-modello *di stato* fondamentale,

$$pV = nRT \equiv Nk_B T, \quad (2)$$

deducibile dalla combinazione della *Legge di Boyle* con le due *Leggi di Gay-Lussac* e valida *per ogni pressione e temperatura (assolute)*. In essa,

$$R := k_B N_A \approx 8.31446 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \equiv 8.31446 \text{ m}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

è la *costante molare dei gas*, definita come prodotto della *Costante di Boltzmann* per il *Numero di Avogadro*. L'Eq. (2) è riferita a un *ensemble* di N particelle che costituiscono $n \equiv N/N_A$ moli di sostanza gassosa 'sufficientemente' *rarefatta*.

Tipicamente, si può assumere che un gas o una miscela gassosa reale che si trovi a una pressione inferiore a 2 atm (i.e., $p < 2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$) approssimi il regime del Gas Ideale mantenendo le stime quantitative ordinarie entro errori del 4%. Anche nel caso di un *vapore saturo* reale, in equilibrio con la sua fase liquida, l'Eq. (2) può rivelarsi accettabile purché la pressione del vapore si mantenga inferiore al limite convenzionale di 2 atm. A tale proposito, va ricordato che un *vapore* è un gas a

temperature $T < T_{\kappa}$ (la temperatura del punto *critico*), il quale può condensare o per variazioni $\Delta T < 0$ a p costante o per variazioni $\Delta p > 0$ a T costante, come si deduce dal *piano di fase* $T \times p$ (*piano di Clapeyron-Clausius*).

Pertanto, l'*Energia Interna* del Gas Ideale risulta, sostanzialmente, dalla somma delle *Energie Cinetiche* dei suoi costituenti elementari; i.e., mancando qualsiasi effetto apprezzabile di interazione tra le particelle, le collisioni tra queste sono essenzialmente elastiche (di '*sfera-rigida*') e piuttosto infrequenti, in numero sufficiente, però, a consentirne *cammini-liberi medi* di lunghezze dell'ordine di $\geq 10^3 \text{ \AA}$ nel volume occupato dal sistema microscopico collettivo ([†]).

Le proprietà indicate rappresentano il Gas Ideale come un sistema-modello puramente *fisico*, per il quale, qualsiasi specificazione di una caratterizzazione chimica diventa del tutto superflua.

Valori sperimentali standard – di accuratezza estrema – in accordo *quasi completo* con il modello del Gas Ideale, sono definiti quelli del cosiddetto *stato* (o *punto*) *triplo* (τ) *ordinario* dell' H_2O , la sostanza (campione) *più diffusa* in Natura,

$$\begin{cases} p_{\tau} = 611.657 \text{ Pa} \\ T_{\tau} = 273.16 \text{ K} \equiv 0.01 \text{ }^{\circ}\text{C} \end{cases},$$

rispetto ai quali, è stato tarato il *termometro-campione a gas* [²]. Su questo standard, a loro volta, sono calibrati tutti gli altri termometri da laboratorio e industriali, basati su sostanze termometriche le più diverse, da certi alcol al Hg.

Ipotizzandone l'esistenza, il *Gas Ideale*, rappresenta la *sostanza pura* fondamentale più semplice, un *ensemble* microscopico di particelle *simili e prive di struttura interna*, *abbastanza generale* da risultare di *riferimento-limite* per le macro-grandezze idrostatiche di *tutti* i gas e i vapori reali. ■

([†]) Una discussione introduttiva e sintetica dei fondamenti microscopico-statistici à-la Boltzmann del *Gas Ideale*, per la quale, potrebbe rivelarsi utile un minimo di informazione di Teoria Cinetica dei Gas e di Fisica Quantistica della *particella libera*, è presentata nel phys-notebook PDF: **Il Modello Statistico semi-classico del Gas Ideale**.

1.2 Relazioni generali

Il lavoro elementare *quasi-statico*, i.e., quello che consente a un sistema dinamico dato di evolvere da una configurazione stazionaria a un'altra *variata infinitesimamente* vs. la prima, mantenendosi in un regime di *quasi-equilibrio* termodinamico (i.e., meccanico + termico + chimico) con il resto dell'Universo Fisico interagente durante l'intero processo, è esprimibile, per un sistema idrostatico qualsiasi (e.g., un gas o un vapore) nella forma

$$dW = p dV. \quad (3)$$

Il simbolo differenziale speciale \bar{d} intende indicare il carattere generale di *non-esattezza* della quantità infinitesima di lavoro eseguito o subito dal sistema, i.e., la dipendenza *rigida* di tale lavoro dalle *modalità* specifiche di evoluzione della trasformazione fisica in cui esso ha luogo.

La *1ª Legge della Termodinamica*, nel caso di una trasformazione idrostatica infinitesima di natura *puramente termo-meccanica*, esprime il bilancio energetico dell'interazione tra un sistema fisico e il resto dell'Universo confinante,

$$dU = \bar{d}Q - \bar{d}W \equiv \bar{d}Q - p dV. \quad (4)$$

Nell'Eq. (4), è posta in evidenza anche la non-esattezza del differenziale della quantità di *calore* in transito attraverso la frontiera del sistema. Inoltre, si noti che la *differenza* tra i due differenziali non-esatti $\bar{d}Q$ e $\bar{d}W$ risulta sempre essere un differenziale *esatto*, dU . Questo è una conseguenza del *Principio di Conservazione (locale) dell'Energia*, implicando, matematicamente, che U è una *funzione di stato*, diversamente da Q e da W .

Per una trasformazione *isocora*, la derivata *totale* vs. T dell'Eq. (4),

$$\frac{dU}{dT} = \frac{\bar{d}Q}{dT} - p \frac{dV}{dT},$$

si riduce, per n moli di gas (indicando con $\bar{\partial}$ la variazione *parziale* infinitesima *non-esatta*), a

$$\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\bar{\partial} Q}{\partial T} \right|_V := n C_V(V, p, T, \dots), \quad (5)$$

dove C_V è la *capacità termica molare* (i.e., *per mole*) *a volume costante* (vs. sia U che Q).

Nel caso del *Gas Ideale*, l'Eq. (1) dà all'Eq. (5) la forma semplice

$$\frac{dU}{dT} \equiv \left. \frac{dU}{dT} \right|_V = \frac{dQ_V}{dT} := n C_V(T); \quad (6)$$

da questa, seguono la forma differenziale

$$\bar{d}Q_V = dU_V = n C_V(T) dT \quad (7)$$

e la rappresentazione *integrale* equivalente, *funzione* del parametro '*estremo superiore*', variabile con continuità,

$$Q_V = \Delta U_V \equiv U_V(T) - U_0 = n \int_{T_0}^T C_V(T') dT'. \quad (8)$$

Poiché l'Energia Interna del *Gas Ideale* dipende *solo* dalla temperatura, le espressioni (7) e (8) di dU e di ΔU valgono durante un processo termodinamico *qualsiasi*, non-necessariamente isocoro. Invece, ciò non è vero per $\bar{d}Q$ e Q se non in trasformazioni *puramente* isocore.

□

Il procedimento precedente si applica identicamente al potenziale termodinamico **Entalpia**,

$$H := U + pV, \quad (9)$$

noto anche come *Energia Libera Interna*, introdotto per trattare i processi *isobari* in modo più conveniente, soprattutto, negli *scambi termici* relativi alle *transizioni di fase ordinarie*. Per un processo idrostatico infinitesimo e quasi-statico, di carattere puramente termo-meccanico, si trova

$$dH = dU + d(Vp) = (\cancel{dQ} - p\cancel{dV}) + p\cancel{dV} + Vdp$$

e, quindi,

$$dH = \cancel{dQ} + Vdp. \quad (10)$$

Per una trasformazione *isobara*, la derivata *totale* vs. T dell'Eq. (10),

$$\frac{dH}{dT} = \frac{\cancel{dQ}}{dT} + V \frac{dp}{dT},$$

si riduce, per n moli di sostanza gassosa, a

$$\left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial Q}{\partial T} \right|_p := nC_p(V, p, T, \dots), \quad (11)$$

dove C_p è la *capacità termica molare a pressione costante* (vs. sia H che Q).

Per il *Gas Ideale*, l'Eq. (9) diventa, dall'Eq. (2),

$$H \equiv H(T) := U(T) + nRT, \quad (12)$$

così che l'Eq. (11) può essere riscritta come

$$\frac{dH}{dT} \equiv \left. \frac{dH}{dT} \right|_p = \frac{\cancel{dQ}_p}{dT} = nC_p(T); \quad (13)$$

da questa, si deducono la forma differenziale

$$\cancel{dQ}_p = dH_p = nC_p(T)dT \quad (14)$$

e la rappresentazione integrale equivalente, anch'essa *funzione* del parametro '*estremo superiore*',

$$Q_p = \Delta H_p \equiv H_p(T) - H_0 = n \int_{T_0}^T C_p(T') dT'. \quad (15)$$

Ragionando allo stesso modo che per $U \equiv U(T)$, poiché l'Entalpia del *Gas Ideale* dipende *solo* dalla temperatura, le espressioni (14) e (15) di dH e di ΔH sono valide per *qualsiasi* processo termodinamico, *non* necessariamente isobaro. Al contrario, questo non è vero per \cancel{dQ} e Q se non in trasformazioni *puramente* isobare.

Ora, utilizzando le Eq. (8) e (2), l'Eq. (9) diventa, per il *Gas Ideale*,

$$H = \left(U_0 + n \int_{T_0}^T C_V(T') dT' \right) + nRT$$

ovvero, in modo equivalente,

$$H = H_0 + n \int_{T_0}^T (C_V(T') + R) dT', \quad (16)$$

per la quale, si verifica facilmente che è $H_0 = U_0 + p_0 V_0 \equiv U_0 + nRT_0$. Dal confronto tra le Eq.i (16) e (15), trattandosi di integrali definiti nello stesso intervallo $[T_0, T]$ di temperature, si ottiene la *Relazione (molare) di von Mayer* (J. R., 1814-1878), connessa alla costante R , per il *Gas Ideale*:

$$C_p(T) - C_v(T) = R. \quad (17)$$

L'Eq. (17) verifica l'importante proprietà *generale* (valida, dunque, *anche* per i sistemi idrostatici *reali di composizione costante*), espressa dal cosiddetto γ -*rapporto* in un processo *mono-fase*:

$$\gamma(T) := \frac{C_p(T)}{C_v(T)} > 1. \quad (18)$$

Il sistema delle Eq.i (17) e (18) fornisce la coppia formule utili

$$\left\{ \begin{array}{l} C_v(T) = \frac{R}{\gamma(T) - 1} \\ C_p(T) = \frac{R\gamma(T)}{\gamma(T) - 1} \end{array} \right., \text{ i.e., } \left\{ \begin{array}{l} \frac{C_v(T)}{R} = \frac{1}{\gamma(T) - 1} \\ \frac{C_p(T)}{R} = \frac{\gamma(T)}{\gamma(T) - 1} \end{array} \right. . \quad (19)$$

Una trasformazione termodinamica eseguita dal *Gas Ideale* ha luogo in regime di *GAS PERFETTO* (*GP-regime*) quando $C_p(T) \propto C_v(T)$ – quindi, γ si mantiene *costante* – nell'intervallo operativo di temperatura. Ad esempio, per il monossido di Carbonio, CO, nel limite di rarefazione del *Gas Ideale*, un aumento di temperatura da 273.15 K a 2273.15 K produce una diminuzione di γ da 1.4 a 1.3, i.e., a una diminuzione relativa del $\approx 7\%$.

In generale, il comportamento di γ per molti gas *reali nel limite del Gas Ideale* viene controllato sperimentalmente su intervalli molto estesi di temperatura, mediante interpolazioni di valori di $C_p(T)$ dedotti da dati di *Entalpia* o di *Funzione di Gibbs*, di *gran lunga* più agevoli da ottenersi che per $C_v(T)$. Un'espressione strutturale empirica, in grado di riprodurre i dati sperimentali in modo molto accurato mediante assegnazioni specifiche dei valori dei suoi *sei* parametri λ_v , è

$$C_p(T) = \lambda_1 T^{-3} + \lambda_2 T^{-2} + \lambda_3 T^{-1/2} + \lambda_4 + \lambda_5 T + \lambda_6 T^2. \quad (20)$$

Poi, preso $C_v(T) \equiv C_p(T) - R$ dall'Eq. (20), si determina, infine, $\gamma(T)$.

In un gran numero di casi, per i quali, $300 \text{ K} < T < 1500 \text{ K}$, l'analisi calorimetrica *a pressione costante* si correla bene all'una o l'altra delle forme empiriche interpolatrici di $\gamma(T)$ seguenti:

$$\gamma(T) = \left\{ \begin{array}{l} 1 + \frac{1}{a_0 + a_1 T + a_2 T^2} \\ 1 + \frac{1}{b_0 + b_1 T + b_2 T^{-2}} \end{array} \right. . \quad (21)$$

Infine, si 'aggiustano' i parametri sperimentali, a_j o b_j , vs. quelli di *espansioni viriali* appropriate, costruite su modelli fenomenologici più o meno direttamente riconducibili alla struttura atomica o molecolare e ai dettagli della dinamica collettiva *media* microscopica del sistema ([†]).

□

([†]) Discussioni estese delle questioni fondamentali emergenti dall'analisi calorimetrica in regime di *Gas Ideale*, sono contenute, e.g., in [⁴], CH. 5, in [⁵], CH. 8, e, diffusamente, in [⁷].

1.3 Il modello macroscopico dell'Entropia

Se i processi naturali evolvessero in modo *quasi-statico* (i.e., attraverso stati termodinamici tutti di equilibrio) e, soprattutto, non insorgessero effetti *dissipativi* (e.g., quelli dovuti all'attrito o alla viscosità del mezzo, alla resistenza elettrica, alla polarizzazione molecolare, alla magnetizzazione, all'isteresi magnetica, alla rottura spontanea dell'equilibrio chimico, etc.), allora, il regime di *reversibilità fisica* sarebbe realizzabile. Dal punto di vista del bilancio termodinamico, tale *limite ideale* corrisponde all'uguaglianza tra la quantità infinitesima *non-esatta* di calore scambiato *dal sistema* alla temperatura (assoluta) T e la corrispondente variazione infinitesima *esatta* della *funzione di stato Entropia*, S , analoga a quella di un potenziale termodinamico generalizzato,

$$dS := \left. \frac{dQ}{T} \right|_{\text{rev}}. \quad (22)$$

È subito evidente che l'Eq. (22) implica che un processo termodinamico *adiabatico-reversibile* è anche *iso-entropico* per il sistema coinvolto.

Tecnicamente, T^{-1} rappresenta un *fattore integrante* per il differenziale *non-esatto* dQ , dal quale risulta il differenziale *esatto* dS , così come p^{-1} è un *fattore integrante* per il differenziale *non-esatto* dW , che genera il differenziale *esatto* dV , nel caso di un sistema idrostatico soggetto a una trasformazione infinitesima quasi-statica.

Come per qualsiasi altra *funzione di stato*, l'integrazione dell'Eq. (22) fornisce la variazione *finita* di *Entropia* del sistema,

$$\Delta S \equiv S_f - S_i = \int_{(i)}^{(f)} \left. \frac{dQ}{T} \right|_{\text{rev}}, \quad (23)$$

tra i due suoi stati *di equilibrio* terminali, (i) e (f) , rispettivamente.

A prima vista, l'Eq. (22) potrebbe apparire di scarsa importanza pratica, visto che essa si riferisce a *soli* processi *reversibili*, quindi, *estremamente rari* in Natura. Tutt'al più, si potrebbe concedere che il differenziale (22) costituisca una sorta di termine di confronto-limite per i processi reali, nei quali, la conoscenza di un'espressione esplicita generale di dQ resta, in ogni caso, *irraggiungibile* dal punto di vista sia analitico sia numerico e, conseguentemente, anche da quello dei dettagli fisici che *intervengono* durante lo scambio di Energia Interna tra il sistema e l'Universo confinante.

Ma – com'è noto – è la forma integrale (23) che fa la differenza!

Infatti, poiché (i) e (f) sono stati terminali *di equilibrio*, la variazione ΔS è analiticamente *indipendente dal cammino termodinamico* che li connette, *sia esso reversibile o no*. In altre parole, la variazione *finita* di Entropia tra due stati terminali *di equilibrio* assegnati ha *sempre lo stesso* valore: $\Delta S \equiv S_f - S_i$.

È chiaro, allora, che, per il calcolo di ΔS in un processo *irreversibile* (\therefore reale) tra due stati *di equilibrio* terminali, si può *simulare* il cammino termodinamico reale con una sequenza *arbitraria* appropriata di cammini *reversibili* consecutivi *virtuali*, lungo i quali, si sappia integrare la forma differenziale (22). Tale sequenza di cammini *reversibili* connette i due stati *reali di equilibrio* (i) e (f) : *il risultato è quantitativamente corretto!*

Quindi, in ogni circostanza, risulta la variazione

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{(i)}^{(\xi_1)} \left. \frac{dQ}{T} \right|_{\text{rev}} + \int_{(\xi_1)}^{(\xi_2)} \left. \frac{dQ}{T} \right|_{\text{rev}} + \int_{(\xi_2)}^{(\xi_3)} \left. \frac{dQ}{T} \right|_{\text{rev}} + \dots + \int_{(\xi_n)}^{(f)} \left. \frac{dQ}{T} \right|_{\text{rev}} \\ &\equiv (S_1 - S_i) + (S_2 - S_1) + (S_3 - S_2) + \dots + (S_f - S_n) = S_f - S_i, \end{aligned} \quad (24)$$

nella quale, gli estremi di integrazione $(\xi_1), (\xi_2), \dots, (\xi_n)$ rappresentano stati *reali* intermedi *arbitrari di equilibrio* termodinamico.

Inoltre, gli integrali simulatori nell'Eq. (24) *non* devono necessariamente descrivere tutti lo stesso tipo di processo (reversibile) intermedio: la loro scelta è dettata da *pura convenienza di calcolo*. □

Le considerazioni precedenti si applicano – identicamente! – a *qualsiasi* altra funzione (potenziale) di stato termodinamica,

U , Energia Interna		H , Entalpia	
F , Funzione di Helmholtz		G , Funzione di Gibbs	
Ω , Funzione di Massieu di 1° tipo	Ψ , Funzione di Massieu di 2° tipo	Φ , Funzione di Massieu di 3° tipo o Funzione di Planck	

In un processo quasi-statico *reversibile* realizzato da/su un sistema idrostatico, eliminando dQ tra l'Eq. (22) e le Eq.i (4) e (10), si trovano, rispettivamente,

$$dU = TdS - pdV, \tag{25}$$

$$dH = TdS + Vdp. \tag{26}$$

che costituiscono forme differenziali *equivalenti* della *1ª Legge della Termodinamica* in regime di *reversibilità* (o di quasi-staticità).

Le forme *derivate totali* vs. T delle Eq.i (25) e (26) e l'applicazione, della prima, a un processo *isocoro* (reversibile), della seconda, a un processo *isobaro* (reversibile) danno due espressioni per $C_V(T, \dots)$ e per $C_p(T, \dots)$, rispettivamente. La natura di queste, però, è più restrittiva di quella delle Eq.i (5) e (11), a causa della condizione di *reversibilità*:

$$C_V(T, \dots) = \left. \frac{T}{n} \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V, \tag{27}$$

$$C_p(T, \dots) = \left. \frac{T}{n} \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p. \tag{28}$$

Poiché S è una funzione *crescente* di T , allora, la sua derivabilità vs. T ne implica l'*invertibilità* nel piano di Kelvin $S \times T$. Qui, le Eq.i (27) e (28) danno le *pendenze* delle curve di temperatura:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial S} \right|_V = \frac{T}{nC_V(S, \dots)}, \tag{29}$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial S} \right|_p = \frac{T}{nC_p(S, \dots)}. \tag{30}$$

Da queste, essendo $C_p - C_V > 0$ per ogni *sostanza pura conosciuta*, si conclude prontamente che

$$\left. \frac{\partial T}{\partial S} \right|_p < \left. \frac{\partial T}{\partial S} \right|_V. \tag{31}$$

L'Eq. (31) ha un'interpretazione interessante: per una *stessa* quantità dQ di calore *assorbito* dal sistema idrostatico e, quindi, per uno *stesso* aumento dS di *disordine particellare*, la temperatura del sistema varia *meno* a pressione costante che a volume costante perché, in una espansione *isobara*, il sistema deve, comunque, spendere una parte della sua energia interna (aumentata) in *lavoro*,

contrariamente a quanto avviene in un assorbimento *isocoro* di calore. Detto altrimenti, il sistema manifesta un'*inerzia termica* maggiore a pressione costante che a volume costante.

Poi, le trasformazioni *reversibili* sia *isoterme-isocore* che *isoterme-isobare* richiedono capacità termiche *infinite*, come si deduce dalle Eq.i (29) e (30), proprio come nel caso delle *transizioni di fase* reali ordinarie (fusione \rightleftharpoons solidificazione, liquefazione \rightleftharpoons vaporizzazione, sublimazione).

Separando le variabili S e T nelle Eq.i *generali* (29) e (30) e integrando dallo stato iniziale $(S_0; T_0)$ allo stato finale $(S; T)$, risulta, rispettivamente,

$$\ln \frac{T}{T_0} \Big|_V = \frac{1}{n} \int_{S_0}^S \frac{dS'}{C_V(S', \dots)} \quad \text{e} \quad \ln \frac{T}{T_0} \Big|_p = \frac{1}{n} \int_{S_0}^S \frac{dS'}{C_p(S', \dots)}. \quad (32)$$

Le rappresentazioni esponenziali delle espressioni integrali (32),

$$T \equiv T_V(S) = T_0 e^{\frac{1}{n} \int_{S_0}^S \frac{dS'}{C_V(S', \dots)}}, \quad (32.1)$$

$$T \equiv T_p(S) = T_0 e^{\frac{1}{n} \int_{S_0}^S \frac{dS'}{C_p(S', \dots)}}, \quad (32.2)$$

costituiscono le rappresentazioni formali delle curve di temperatura nel *piano di Kelvin* $S \times T$.

Poiché le *capacità termiche* sono funzioni *generalmente positive e crescenti* della temperatura, allora, esse sono anche *funzioni generalmente crescenti dell'Entropia*. Da ciò, segue che entrambi gli esponenti integrali nelle Eq.i (32.1) e (32.2) sono positivi e, quindi, $T_V(S)$ e $T_p(S)$ sono valori entrambi *crescenti* con S . Inoltre, tenendo conto che $C_p > C_V$ per qualsiasi stato termodinamico ordinario di una sostanza gassosa pura in fase singola, deve risultare, in quello *stesso* stato e con tutte le altre coordinate prese come parametri *invarianti*, che

$$T_p(S) < T_V(S). \quad (33)$$

Ora, nel caso del *Gas Ideale*, le combinazioni delle Eq.i (7) e (2) con l'Eq. (25) e delle Eq.i (14) e (2) con l'Eq. (26) danno origine a due espressioni *equivalenti* per il differenziale dell'Entropia in regime di *reversibilità*

$$dS = n \frac{C_V(T)}{T} dT + nR \frac{dV}{V}, \quad (34.1)$$

$$dS = n \frac{C_p(T)}{T} dT - nR \frac{dp}{p}. \quad (34.2)$$

Le integrazioni di entrambe le Eq.i (34.1) e (34.2) *tra stati terminali di equilibrio termodinamico*, $(V_0; p_0; T_0)$ e $(V; p; T)$, valgono anche come simulazioni in processi *irreversibili* tra gli stessi stati terminali. Quindi, incominciando dalla forma differenziale (34.1), si calcola

$$\Delta S \equiv S(V, T) - S_0 = n \int_{T_0}^T \frac{C_V(T')}{T'} dT' + nR \ln \frac{V}{V_0}, \quad (35)$$

dalla quale (\dagger), si ottiene la rappresentazione del volume *finale* nel 3-dim spazio $S \times T \times V$,

$$V = V_0 \sigma(S) e^{-\frac{1}{R} \int_{T_0}^T \frac{C_V(T')}{T'} dT'} \equiv V(S, T). \quad (35.1)$$

Analogamente, dalla forma differenziale (34.2), si determina

$$\Delta S \equiv S(p, T) - S_0 = n \int_{T_0}^T \frac{C_p(T')}{T'} dT' - nR \ln \frac{p}{p_0} \quad (36)$$

e, da questa ([†]), la rappresentazione della pressione *finale* nello spazio-3D $S \times T \times p$,

$$p = p_0 (\sigma(S))^{-1} e^{\frac{1}{R} \int_{T_0}^T \frac{C_p(T')}{T'} dT'} \equiv p(S, T). \quad (36.1)$$

In entrambe le Eq.i (35.1) e (36.1), adeguate al *piano di Kelvin*, il termine

$$\sigma(S) := e^{\frac{S - S_0}{nR}} \quad (37)$$

costituisce, per il *Gas Ideale*, l'*indice di adiabaticità* di una trasformazione termodinamica di tipo qualsiasi tra due *stati terminali di equilibrio*, $(V_0; p_0; S_0; T_0)$ e $(V; p; S; T)$.

Il significato e l'utilità di $\sigma(S)$ traspaiono più esplicitamente quando si rappresenti $\sigma(S)$ in serie di potenze della variazione $S - S_0 = o(1)$,

$$\sigma(S) \equiv \sum_{\nu=0}^{+\infty} \frac{1}{\nu! (nR)^\nu} (S - S_0)^\nu, \quad (37.1)$$

il cui troncamento appropriato, in una trasformazione dove sia richiesto il controllo della quantità di calore scambiato, dipende dall'*ordine ν di infinitesimo* della potenza binomiale $(S - S_0)^\nu$. □

Qui di seguito sono riportate le espressioni di altri *potenziali termodinamici* – alcuni fondamentali – per un *sistema idrostatico generico di composizione costante* e le loro connessioni reciproche, soprattutto attraverso l'*Entropia*:

- per la *Funzione di Helmholtz (Energia Interna libera)*, $F := U - TS$, si ha

$$dF = -SdT - pdV \equiv dF(V, T); \quad (38.1)$$

- per la *Funzione di Gibbs (Entalpia libera)*, $G := H - TS \equiv U + pV - TS$, si ha

$$dG = -SdT + Vdp \equiv dG(p, T); \quad (38.2)$$

- per la *Funzione di Massieu di 1° tipo*, $\Omega := S - pV/T \equiv (U - G)/T$, si ha

$$d\Omega = -(V/T)dp + (pV/T^2)dT + (1/T)dU \equiv d\Omega(p, T, U); \quad (38.3)$$

- per la *Funzione di Massieu di 2° tipo*, $\Psi := S - U/T \equiv -F/T$, si ha

$$d\Psi = (p/T)dV + (U/T^2)dT \equiv d\Psi(V, T); \quad (38.4)$$

- per la *Funzione di Massieu di 3° tipo*, o di *Planck*, $\Phi := S - H/T \equiv -G/T \equiv S - pV/T - U/T$, si ha

$$d\Phi = (V/T)dp + (pV/T^2)dT \equiv d\Phi(p, T). \quad (38.5)$$

In ogni caso, le relazioni differenziali (38.1), ..., (38.5) sono deducibili dallo schema della *Trasformata di Legendre*, discussa nell'*Appendice*. ■

([†]) Mediante il calcolo dei tre limiti *simultanei* $T \rightarrow T_0$, $V \rightarrow V_0$, $p \rightarrow p_0$ e delle rappresentazioni integrali esplicite (35) e (36), il *Teorema Fondamentale del Calcolo Integrale* fornisce le identità

$$S_0 \equiv \frac{nC_v(T_0)}{T_0} + \frac{nR}{V_0} \equiv \frac{nC_p(T_0)}{T_0} - \frac{nR}{p_0}. \quad (39)$$

Problema 1

Iniziando dalla 1^a Legge della Termodinamica, si dimostrino le identità generali seguenti:

- 1.1 $\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V - p$ (1^a Equazione dell'Energia Interna);
- 1.2 $\left. \frac{\partial U}{\partial p} \right|_T = -T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p - p \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T$ (2^a Equazione dell'Energia Interna);
- 1.3 $\left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T = -T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p + V$ (1^a Equazione dell'Entalpia);
- 1.4 $\left. \frac{\partial H}{\partial V} \right|_T = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V + V \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T$ (2^a Equazione dell'Entalpia).

Quindi, le si specializzino al Gas Ideale.

Problema 2

Iniziando dai differenziali (38.1) e (38.2), si ricavino le identità seguenti:

- 2.1 $U = F - T \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V = -T^2 \left. \frac{\partial}{\partial T} (F/T) \right|_V$ (Equazione di Joule-Helmholtz);
- 2.2 $C_V = -T \left. \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right|_V$;
- 2.3 $H = G - T \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p = -T^2 \left. \frac{\partial}{\partial T} (G/T) \right|_p$ (Equazione di Gibbs-Helmholtz);
- 2.4 $C_p = -T \left. \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right|_p$.

Problema 3

Si ricavino le identità $-TdS$ generali seguenti per la quantità infinitesima di calore scambiato *reversibilmente*:

- 3.1 $dQ|_{\text{rev}} \equiv TdS = C_V dT + T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V dV$;
- 3.2 $dQ|_{\text{rev}} \equiv TdS = C_p dT - T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p dp$;
- 3.3 $dQ|_{\text{rev}} \equiv TdS = C_V \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_V dp + C_p \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_p dV$.

Quindi, le si specializzino per il Gas Ideale.





Rudolf Julius Emmanuel Clausius (1822-1888)

2

Il regime adiabatico e il macro-parametro γ di stima energetica

2.1 Un'equazione di stato del Gas Ideale in regime adiabatico

Come si osserva vs. un intervallo operativo di temperature $[T_0, T]$, al *Gas Ideale* corrispondono due rappresentazioni differenziali equivalenti della *1^a Legge della Termodinamica* (v. Eq. (22), (25), (26)), nelle quali, C_V e C_p sono funzioni della *sola* temperatura:

$$dU \equiv nC_V(T)dT = \bar{d}Q_V - p dV, \quad (40.1)$$

$$dH \equiv nC_p(T)dT = \bar{d}Q_p + V dp. \quad (40.2)$$

In una trasformazione *adiabatica* ($\bar{d}Q_V = \bar{d}Q_p = 0$), esse si riducono a

$$nC_V(T)dT = -p dV, \quad (41.1)$$

$$nC_p(T)dT = V dp. \quad (41.2)$$

Dividendo l'Eq. (41.2) membro-a-membro per l'Eq. (41.1) e separando le variabili V e p , risulta

$$dp/p = -\gamma(T)dV/V. \quad (42)$$

La forma differenziale (42), integrata completamente in $[p_0, p]$, a sinistra, e in $[V_0, V]$, a destra, tra gli stati terminali di equilibrio $(V_0; p_0; T_0)$ e $(V; p; T)$, dà

$$p V^{\gamma(T)} = p_0 V_0^{\gamma_0} \equiv \text{costante}, \quad (43.1)$$

prendendo $\gamma_0 \equiv \gamma(T_0)$ come valore di stato *iniziale*.

A seconda dei valori iniziali noti delle quantità fisiche in un problema specifico, l'Eq. (43.1) può assumere forme equivalenti appropriate: se, dall'Eq. fondamentale (2), si sostituisce $V \equiv nRT/p$ insieme con il valore iniziale $V_0 \equiv nRT_0/p_0$, si trova

$$TV^{\gamma(T)-1} = T_0 V_0^{\gamma_0-1} \equiv \text{costante}; \quad (43.2)$$

in modo analogo, da $p \equiv nRT/V$ e dal suo valore iniziale $p_0 \equiv nRT_0/V_0$, l'Eq. (43.1) diventa

$$p^{1-\gamma(T)} T^{\gamma(T)} = p_0^{1-\gamma_0} T_0^{\gamma_0} \equiv \text{costante}. \quad (43.3)$$

2.2 Il macro-parametro γ di stima energetica

Si supponga che le capacità termiche molari C_V e C_p – funzioni di T *soltanto* per il *Gas Ideale* – siano *continue* in uno stesso intervallo $\Delta T \equiv [T_0, T]$ di temperatura. Allora, prese ΔU dall'Eq. (8) e ΔH dall'Eq. (15), si può definire il *macro-parametro γ di stima energetica*

$$\frac{\Delta H(T)}{\Delta U(T)} = \frac{n \int_{T_0}^T C_p(T') dT'}{n \int_{T_0}^T C_V(T') dT'} \equiv \frac{\frac{1}{T-T_0} \int_{T_0}^T C_p(T') dT'}{\frac{1}{T-T_0} \int_{T_0}^T C_V(T') dT'} = \frac{\langle C_p \rangle}{\langle C_V \rangle} \equiv \frac{C_p(\bar{T})}{C_V(\bar{T})} := \gamma(\bar{T}) \quad (44)$$

con \bar{T} *imprecisata*, $\in [T_0, T]$ (*Teorema Fondamentale del Calcolo Integrale*). Se si dispone di un modello empirico per $C_p(T)$ (e, quindi, per $C_V(T)$), come le Eq.i (20) o (21), una quadratura 3/8-*Simpson composta* basta per approssimare $\gamma(\bar{T})$ in modo accettabile. Si ricordi che C_p e C_V , in regime di *Gas Ideale*, differiscono, $\forall T \in \Delta T$, di una stessa *costante*. Anche la temperatura \bar{T} , dipendente dall'ampiezza dell'intervallo termico operativo, i.e., dal valore assegnato a T , può essere approssimata con accuratezza benché una sua conoscenza precisa resti secondaria. Solo per il *Gas Perfetto*, si verifica che i *valori medi* delle capacità termiche molari coincidano con i loro valori puntuali rispettivi. Qui, valgono le condizioni-limite seguenti (coincidenti con quelle del limite *isoterma* $T \rightarrow T_0$, di forma indeterminata [0/0]):

$$\gamma(\bar{T}) \xrightarrow{\text{GP}} \gamma_0 = \text{costante}, \quad (45)$$

$$\Delta H = \gamma(\bar{T}) \Delta U \xrightarrow{\text{GP}} \gamma_0 n C_V(T_0). \quad (46)$$

Ora, a una variazione finita di temperatura $\Delta T \equiv T - T_0$ dell'Eq. (12), corrisponde la variazione

$$\Delta H = \Delta U + nR \Delta T. \quad (47)$$

Eliminando ΔH tra le Eq.i (47) e (46), si ottiene, tra stati terminali *di equilibrio*,

$$\Delta U = \frac{nR(T - T_0)}{\gamma(\bar{T}) - 1} \equiv \frac{pV - p_0V_0}{\gamma(\bar{T}) - 1}. \quad (48)$$

Quindi, ritornando a ΔH , si ottiene, tra stati terminali *di equilibrio*,

$$\Delta H = \frac{\gamma(\bar{T})}{\gamma(\bar{T}) - 1} nR(T - T_0) \equiv \frac{\gamma(\bar{T})}{\gamma(\bar{T}) - 1} (pV - p_0V_0). \quad (49)$$

Le Eq.i (48) e (49) appaiono sufficientemente *generali* per valutare variazioni finite e continue dell'*Energia Interna* e dell'*Entalpia* in ogni processo quasi-statico (reversibile) del *Gas Ideale*. Nel limite del *GP-regime*, esse richiedono la sola sostituzione di $\gamma(\bar{T})$ con $\gamma_0 = \gamma(T_0)$ *costante*.

Inoltre, combinando le Eq.i (8), (32.1) e (15), (32.2) con la *1^a Legge della Termodinamica*, si

possono raccogliere le espressioni equivalenti discusse delle quantità *finite* di *calore* scambiato a *volume* e a *pressione costanti*, reversibilmente (quasi-staticamente) o no, tra gli stati di equilibrio terminali $(V_0; p_0; S_0; T_0)$ e $(V; p; S; T)$:

$$\begin{aligned}
 Q_V &= \int_{S_0}^S T dS' \Big|_V \equiv \int_{S_0}^S T_0 e^{\frac{1}{n} \int_{S_0}^{S'} \frac{dS''}{C_V(S'', \dots)}} dS' \equiv \langle T \rangle_V (S - S_0) \\
 &\equiv \Delta U_V = n \int_{T_0}^T C_V(T') dT' \equiv n \langle C_V \rangle (T - T_0),
 \end{aligned} \tag{50}$$

$$\begin{aligned}
 Q_p &= \int_{S_0}^S T dS' \Big|_p \equiv \int_{S_0}^S T_0 e^{\frac{1}{n} \int_{S_0}^{S'} \frac{dS''}{C_p(S'', \dots)}} dS' \equiv \langle T \rangle_p (S - S_0) \\
 &\equiv \Delta H_p = n \int_{T_0}^T C_p(T') dT' \equiv n \langle C_p \rangle (T - T_0).
 \end{aligned} \tag{51}$$

Un processo termodinamico *finito* tra stati terminali di equilibrio fissa – necessariamente, per la propria definizione – lo stato finale a un set di coordinate $\{V, p, S, T\}$, che può essere assegnato in modo *arbitrario* e *con continuità* vs. il set iniziale di riferimento $\{V_0, p_0, S_0, T_0\}$. *In questo senso*, C_V e C_p convergono *con continuità* ai valori *fissi* rispettivi, determinati dall’attribuzione specifica delle coordinate finali $\{V, p, S, T\}$.

La rivisitazione delle sequenze di uguaglianze (50) e (51) passa attraverso le Eq.i (29) e (30). È un esercizio semplice ma significativo. ■

Problema 4

Si verifichino le stime seguenti per il *Gas Ideale* in un processo *adiabatico* quasi-statico tra stati di equilibrio terminali T_0 e T :

$$\begin{aligned}
 \Delta U &\equiv \frac{\Delta H}{\gamma(\bar{T})} \\
 &= \frac{p_0 V_0}{\gamma(\bar{T}) - 1} \left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\gamma(\bar{T}) - 1} - 1 \right) \equiv n C_V T_0 \left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{R/C_V(\bar{T})} - 1 \right);
 \end{aligned} \tag{52.1}$$

$$= \frac{p_0 V_0}{\gamma(\bar{T}) - 1} \left(\left(\frac{p}{p_0} \right)^{1 - 1/\gamma(\bar{T})} - 1 \right) \equiv n C_V T_0 \left(\left(\frac{p}{p_0} \right)^{C_p(\bar{T})/R} - 1 \right). \tag{52.2}$$

Osservazione

Nel seguito, alla scrittura $\gamma(\bar{T})$ sarà preferita, prevalentemente, γ sia che il Macro-parametro *dipenda* da T sia che rimanga *costante* durante un processo *finito* tra stati di equilibrio terminali, potendo sempre *raffinare arbitrariamente* la sua accuratezza numerica. ■■■



Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796-1832)

3

Lavoro e Cicli Termodinamici del Gas Ideale

3.1 Il Lavoro eseguito dal Gas Ideale

L'Eq. (3) rappresenta, convenzionalmente, l'elemento infinitesimo di *Lavoro Idrostatico*. Gli stati terminali di *equilibrio* del processo generico sono indicati come in precedenza, $(V_0; p_0; T_0)$, *iniziale* (fissato), e $(V; p; T)$, *finale* (variabile con continuità).

3.1.1 Per un processo *isotermo*, con $T \equiv T_0$,

si ha, nel piano $V \times p$ di *Joule-Clausius*, $p = nRT_0/V$, così che

$$dW_T = nRT_0 \frac{dV}{V} . \quad (53)$$

Integrando l'Eq. (53) da V_0 a V , si trova

$$W_T = nRT_0 \ln \frac{V}{V_0} . \quad (54)$$

Una forma equivalente per l'Eq. (54) si ottiene sfruttando l'invertibilità della relazione tra V e p nell'Eq. fondamentale (2) di stato. Infatti, scritto $V = nRT_0/p$, si calcola $dV = -nRT_0 dp/p^2$ e, quindi,

$$dW_T \equiv pdV = -nRT_0 \frac{dp}{p} . \quad (55)$$

L'integrazione da p_0 a p dà

$$W_T = -nRT_0 \ln \frac{p}{p_0} . \quad (56)$$

Il confronto tra le Eq. (54) e (56) fornisce il *rapporto isotermo caratteristico*,

$$\rho_T := \frac{V}{V_0} \equiv \frac{p_0}{p}, \quad (57)$$

deducibile anche algebricamente dall'Eq. (2) tra *stati terminali di equilibrio*, essendo $Vp \equiv V_0 p_0$ quando $T = T_0$.

Poiché $\Delta U = \Delta H = 0$ per una trasformazione isoterma del *Gas Ideale*, dalla *1^a Legge della Termodinamica*, si ha che

$$dW_T = dQ_T \left(\equiv T_0 dS \Big|_{\text{rev}} \right), \quad (58)$$

i.e., integrando tra *stati terminali di equilibrio*,

$$W_T = Q_T \left(\equiv T_0 (S - S_0) \right). \quad (59)$$

In regime *quasi-statico* (i.e., di *reversibilità* [2]), il confronto dell'Eq. (59) con le Eq.i (54) e (56) confluisce con le Eq.i (35) e (36).

3.1.2 Per un processo *isobaro*, con $p \equiv p_0$,
si ha, semplicemente,

$$dW_p \equiv p_0 dV = nRdT. \quad (60)$$

L'integrazione tra *stati terminali di equilibrio* è immediata:

$$W_p = p_0 (V - V_0) \equiv nR(T - T_0). \quad (61)$$

Inoltre, riscritta la *1^a Legge della Termodinamica* nelle due forme *isobare* equivalenti

$$W_p = (1 - \Delta U/Q_p) Q_p \equiv (Q_p/\Delta U - 1) \Delta U,$$

si arriva a espressioni ulteriori *esatte* equivalenti del *lavoro isobaro*, tenendo conto delle Eq.i (15) e (49) e che – definitivamente $\forall \gamma$ – si intende $\gamma \equiv \gamma(\bar{T})$ (v. Eq. (44)),

$$W_p = \frac{\gamma-1}{\gamma} Q_p \equiv \frac{\gamma-1}{\gamma} \Delta H(T) = (\gamma-1) \Delta U(T), \quad (62)$$

Dalle Eq.i (62), è evidente immediatamente che, in una trasformazione idrostatica isobara qualsiasi, le quantità W_p , $Q_p \equiv \Delta H$ e ΔU hanno *tutte lo stesso* segno, essendo $\gamma > 1$.

L'Eq. (62) può essere ricavata anche dal confronto diretto tra l'Eq. (61) e le Eq.i generali (48) e (49).

Il *rapporto isobaro caratteristico*, verificabile dall'Eq. (2) tra *stati terminali di equilibrio*, è dato da

$$\rho_p := \frac{V}{V_0} \equiv \frac{T}{T_0}. \quad (63)$$

3.1.3 Il lavoro idrostatico *isocoro*, con $V \equiv V_0$,
risulta identicamente *nullo* poiché $dV = 0$. Formalmente, da

$$dW_V = 0, \quad (64)$$

si ha, in modo ovvio, che

$$W_V \equiv 0. \quad (65)$$

Il *rapporto isocoro caratteristico*, anch'esso deducibile dall'Eq. (2) tra *stati terminali di equilibrio*, si scrive

$$\rho_V := \frac{p}{p_0} \equiv \frac{T}{T_0}. \quad (66)$$

3.1.4 Circa il lavoro idrostatico *adiabatico* ($Q = 0$ e, quindi, $dQ \equiv 0$), la 1^a Legge della Termodinamica in forma differenziale prende la forma specifica per il *Gas Ideale*, v. Eq. (7),

$$dW_{ad} = -dU \equiv -nC_V(T)dT. \quad (67)$$

Integrando l'Eq. (67) tra stati terminali di *equilibrio* ($W_{ad} \equiv W_S$, lavoro *iso-entropico!*), si ottiene, anche per le Eq.i (48) e (49),

$$W_S \equiv -\Delta U = \begin{cases} -n \int_{T_0}^T C_V(T') dT' \equiv -n \langle C_V \rangle (T - T_0), \\ \frac{nR(T - T_0)}{1 - \gamma} \equiv \frac{pV - p_0V_0}{1 - \gamma} \equiv -\frac{\Delta H}{\gamma}. \end{cases} \quad (68)$$

■

3.2 Cicli termodinamici con il Gas Ideale

Un *ciclo termodinamico* è una sequenza *chiusa* di trasformazioni, eseguite le quali, un sistema è ricondotto al suo stato iniziale. Assumendo che tale stato iniziale sia *di equilibrio*, è evidente che la variazione ciclica di una funzione di stato qualsiasi è *nulla*. Così, si ha $\Delta S|_{\cup} \equiv 0$, $\Delta H|_{\cup} \equiv 0$, etc., dove il simbolo \cup si riferisce al processo *ciclico* in discussione. In particolare, poiché $\Delta U|_{\cup} \equiv 0$, la 1^a Legge della Termodinamica, applicata a un *ciclo* del sistema operante, assume la forma

$$W_{\cup} = Q_{in} - |Q_{ex}|. \quad (69)$$

Il caso $W_{\cup} > 0$ (i.e., quando $Q_{in} > |Q_{ex}|$) rappresenta il lavoro realizzabile *per ciclo* dal sistema convertendo l'*eccedenza* di calore entrante vs. quello uscente. Chiaramente, la condizione ciclica $W_{\cup} < 0$ caratterizza la quantità di lavoro realizzato *sul* sistema da un agente esterno.

Ora, si consideri il caso $W_{\cup} > 0$. L'Eq. (69) è riscrivibile come $(1 - |Q_{ex}|/|Q_{in}|)Q_{in} := \eta Q_{in}$, portando alla definizione del parametro η , il *rendimento naturale* (o *efficienza termica*) per ciclo del sistema operante o *macchina termica*,

$$\eta := \frac{W_{\cup}}{Q_{in}} \equiv 1 - \frac{|Q_{ex}|}{Q_{in}}. \quad (70)$$

La restrizione evidente $0 \leq \eta < 1$ discende operativamente dalla 2^a Legge della Termodinamica; anzi, in molti testi di impostazione applicativa classica, essa viene presentata come l'*enunciato stesso* della 2^a Legge.

□

3.2.1 IL CICLO DI CARNOT DEL GAS IDEALE

Il **Ciclo di Carnot** di un fluido evolvente *qualsiasi* consiste nella sequenza, confinata tra quattro stati *di equilibrio* fissati e indicati con 1, 2, 3 e 4, di

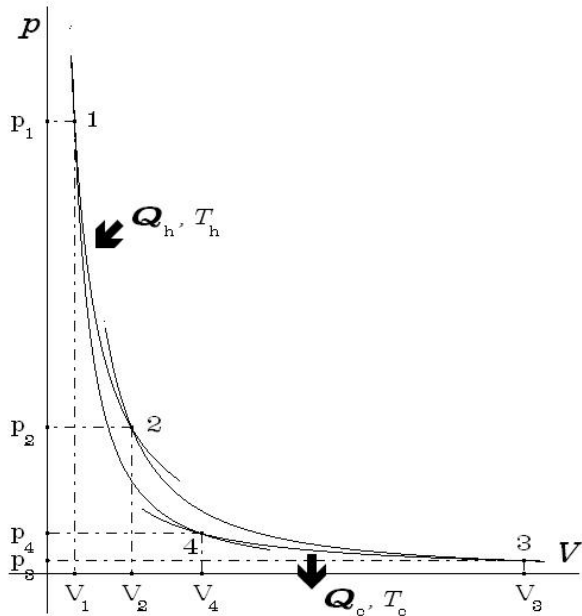


Fig. 1-a – Il Ciclo di Carnot nel piano $V \times p$

- un'espansione isoterma, $1 \mapsto 2$,
- un'espansione adiabatica, $2 \mapsto 3$,
- una compressione isoterma, $3 \mapsto 4$,
- una compressione adiabatica, $4 \mapsto 1$.

La *macchina (ideale) di Carnot* esegue ogni suo ciclo tra due serbatoi di energia – entrambi di capacità termiche *infinite* e di temperature *finite* costanti – assorbendo una quantità $Q_h (> 0)$ di calore dal serbatoio alla temperatura più elevata, T_h , durante l'espansione isoterma $1 \mapsto 2$, e rilasciando una quantità $Q_c (< 0)$ di calore al serbatoio alla temperatura inferiore, T_c , durante la compressione isoterma $3 \mapsto 4$.

Il calore assorbito in eccesso vs. quello rilasciato, $Q_h - |Q_c|$, è equivalente al lavoro *teorico* (v. Eq. (69)) *massimo* utile che può essere eseguito in un ciclo dalla, o sulla, *macchina di Carnot* operante

tra le temperature estreme dei serbatoi.

Nel caso in cui la sostanza evolvente è il *Gas Ideale*, il diagramma sul **piano di Joule-Clausius** $V \times p$ è del tipo mostrato nella Fig. 1-a, come si può dedurre, e.g., dalle Eq.i di stato (2) e (43.1). Al solito, l'area del quadrilatero curvilineo 1-2-3-4 corrisponde, numericamente, al lavoro *utile* (teorico) per ciclo eseguibile nell'intervallo $[T_c, T_h]$ di temperature.

Tecnicamente, la reversibilità completa del ciclo *non* è richiesta. Se i cammini $1 \mapsto 2$ e $3 \mapsto 4$ devono essere perfettamente *isotermi*, i.e., se l'Eq. (2) deve valere per essi, allora, tali cammini *risultano* reversibili. Questo costituisce l'ostacolo ultimo – e insormontabile – alla realizzazione del ciclo-modello di Carnot. Infatti, l'irriducibile disuniformità dei flussi termici si manifesta in microfluttuazioni incontrollabili di temperatura e in perdite di potenza della *macchina reale*, che ne riducono inesorabilmente il rendimento vs. il valore teorico. D'altra parte, la questione della reversibilità o meno dei cammini *adiabatici* diventa inessenziale quando sia garantito l'*equilibrio termodinamico* degli stati terminali dei vari processi del ciclo.

3.2.1.1 Durante l'espansione isoterma $1 \mapsto 2$, una quantità Q_h di calore viene assorbita dal gas alla temperatura costante T_h . Poiché $\Delta U_{12} \equiv \Delta U_{12}(T) = 0$ (*Gas Ideale!*), la *1ª Legge della Termodinamica* dà

$$Q_h = W_{12} = nRT_h \ln \rho_{T,h}, \tag{71}$$

con rapporto isoterma caratteristico $\rho_{T,h} = V_2/V_1 \equiv p_1/p_2$;

3.2.1.2 poiché gli stati 2 e 3 sono *di equilibrio*, l'espansione adiabatica $2 \mapsto 3$ è simulabile come *iso-entropica*. Dall'Eq. (35) si ha, allora, che (cf/c Eq. (35.1))

$$\ln \frac{V_3}{V_2} = \frac{1}{R} \int_{T_c}^{T_h} \frac{C_V(T)}{T} dT > 0. \quad (72.1)$$

Analogamente, l'Eq. (36) dà (cf/c Eq. (36.1))

$$\ln \frac{p_3}{p_2} = \frac{1}{R} \int_{T_h}^{T_c} \frac{C_p(T)}{T} dT < 0. \quad (72.2)$$

Le Eq.i (72.1) e (72.2) confermano l'aspettativa ragionevole che le capacità termiche molari siano funzioni *generalmente crescenti* della temperatura;

3.2.1.3 durante la *compressione isoterma* $3 \mapsto 4$, una quantità Q_c di calore viene rilasciata, a temperatura costante T_c , dal gas al serbatoio più freddo. Inoltre, come per ΔU_{12} , si ha $\Delta U_{34} = 0$, per cui, risulta

$$Q_c = W_{34} = nRT_c \ln \rho_{T,c}, \quad (73)$$

con *rapporto isoterma caratteristico* $\rho_{T,c} = V_4/V_3 \equiv p_3/p_4$;

3.2.1.4 ripetendo il ragionamento del caso 3.2.1.2, per la *compressione adiabatica* $4 \mapsto 1$, si ottengono le identità integrali associate

$$\ln \frac{V_1}{V_4} = \frac{1}{R} \int_{T_h}^{T_c} \frac{C_V(T)}{T} dT < 0, \quad (74.1)$$

$$\ln \frac{p_1}{p_4} = \frac{1}{R} \int_{T_c}^{T_h} \frac{C_p(T)}{T} dT > 0. \quad (74.2)$$

□

Ora, dividendo membro a membro, rispettivamente, la coppia di Eq.i (72.1) e (74.1) e la coppia di Eq.i (72.2) e (74.2), si vede che

$$\frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1} \quad \text{e} \quad \frac{p_3}{p_2} = \frac{p_4}{p_1},$$

i.e., in modo equivalente, che

$$\frac{V_2}{V_1} (= \rho_{T,h}) = \frac{V_3}{V_4} (= 1/\rho_{T,c}) \quad \text{e} \quad \frac{p_1}{p_2} (= \rho_{T,h}) = \frac{p_4}{p_3} (= 1/\rho_{T,c}).$$

In conclusione, il *rapporto caratteristico* del Ciclo di Carnot eseguito dal *Gas Ideale* è esprimibile con uno qualsiasi dei termini della sequenza di uguaglianze

$$\rho_T := \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} = \frac{p_1}{p_2} = \frac{p_4}{p_3} \equiv \rho_{T,h} \equiv \frac{1}{\rho_{T,c}}. \quad (75)$$

Il lavoro *utile* per ciclo si calcola dall'Eq. (69), ricordando le Eq.i (71), (73) e (75). Si ottiene

$$W_{\cup} = nR(T_h - T_c) \ln \rho_T. \quad (76)$$

Analogamente, l'Eq. (70), fornisce il *rendimento-per-ciclo*,

$$\eta_c = \frac{W_{\cup}}{Q_h} = 1 - \frac{|Q_c|}{Q_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h} . \quad (77)$$

Il risultato espresso dall'Eq. (77) è notevole: esso mostra che *il rendimento del ciclo di Carnot del Gas Ideale dipende solo dal rapporto tra le temperature operative terminali, i.e., quelle dei serbatoi termici esterni* (cf/c APPENDICE, Eq. assiomatiche (207) e (208)).

□

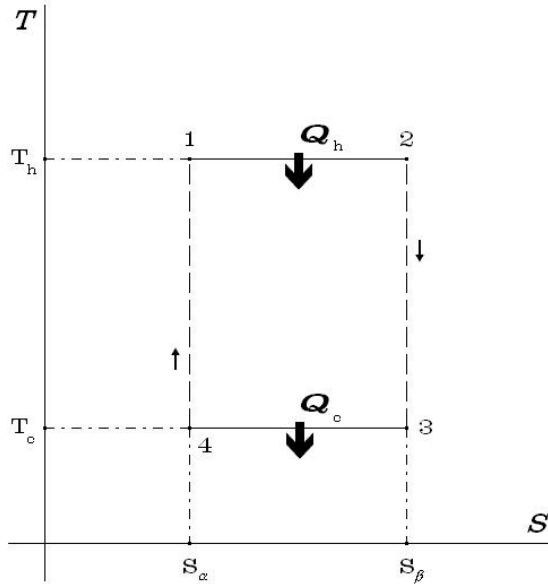


Fig. 1-b – Il Ciclo di Carnot nel piano $S \times T$

in accordo con l'Eq. (74).

Ora, dalle Eq. (68) per il *lavoro adiabatico*, risulta

$$W_{41} = -n \int_{T_c}^{T_h} C_V(T) dT \equiv n \int_{T_h}^{T_c} C_V(T) dT \equiv -W_{23} .$$

Quindi, con le Eq.i (78) e (79), si trova che il *lavoro utile per ciclo* proviene dai soli contributi *isotermi* (si noti la forma di 'area del rettangolo'),

$$\begin{aligned} W_{\cup} &= W_{12} + \cancel{W_{23}} + W_{34} + \cancel{W_{41}} \\ &= (S_{\beta} - S_{\alpha})(T_h - T_c) . \end{aligned} \quad (80)$$

D'altra parte, durante ciascuno dei processi isotermi, le Eq. (35) (o (36)) e (75) danno

$$S_{\beta} - S_{\alpha} = nR \ln \rho_T , \quad (81)$$

che, introdotta nell'Eq. (78), riportano prontamente all'Eq. (76).

■

La rappresentazione del Ciclo di Carnot nel **piano di Kelvin $S \times T$** è molto semplice: il diagramma del ciclo in rappresentazione *reversibile* attraverso gli stati *di equilibrio* 1, 2, 3 e 4, si riduce al cammino rettangolare dato dai due segmenti, *iso-entropici* $S = S_{\alpha}$ e $S = S_{\beta}$, e.g., con $S_{\alpha} < S_{\beta}$, e dai due segmenti *isotermi* $T = T_c$ e $T = T_h$ (v. Fig. 1-b).

Così, tenendo presente l'Eq. (59), si scrivono

$$Q_h = T_h(S_{\beta} - S_{\alpha}) \equiv W_{12} > 0 , \quad (78)$$

$$Q_c = T_c(S_{\alpha} - S_{\beta}) \equiv W_{34} < 0 , \quad (79)$$

dalle quali, si ritrova il rendimento per ciclo

$$\eta_c = 1 - \frac{|Q_c|}{Q_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h} ,$$

3.2.2 IL CICLO DI JOULE DEL GAS IDEALE

Quello di *Joule* è un po' il prototipo concettuale dei cicli termodinamici che evolvono nei circuiti primari realizzati per le filiere nucleari HTGR e THTR, i.e., per i reattori a fluido termovettore gassoso (tipicamente, He) a temperatura elevata. Anche il *Ciclo di Joule* teorico è costituito da quattro processi fondamentali in sequenza, 'ancorati' a quattro *stati di equilibrio* termodinamico prestabiliti. I quattro processi, indicati, al solito, con 1, 2, 3 e 4, sono:

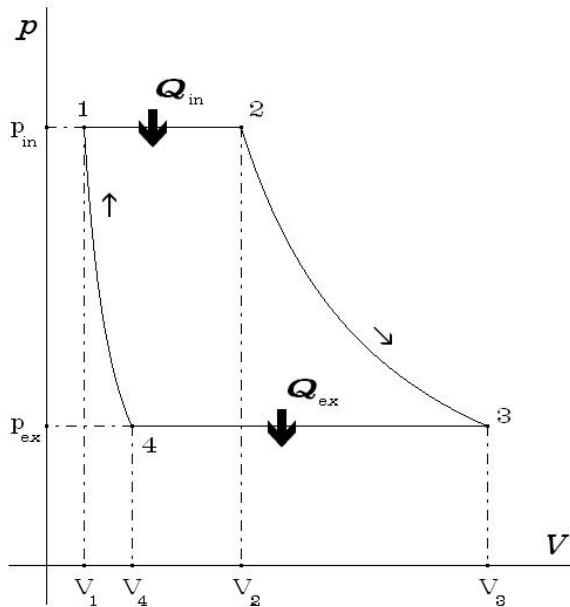


Fig. 2-a – Il Ciclo di Joule nel piano $V \times p$

- un'espansione isobara, $1 \mapsto 2$,
- un'espansione adiabatica, $2 \mapsto 3$,
- una compressione isobara, $3 \mapsto 4$,
- una compressione adiabatica, $4 \mapsto 1$.

Il principio operativo della *macchina (ideale) di Joule* consiste nel produrre lavoro idrostatico assorbendo una quantità $Q_{in} (> 0)$ di calore da un serbatoio termico infinito (sorgente) a pressione più elevata, p_{in} , nell'espansione isobara $1 \mapsto 2$ e rilasciando una quantità $|Q_{ex}|$ ($Q_{ex} < 0$) di calore alla pressione p_{ex} inferiore di un altro serbatoio (pozzo) durante la *compressione isobara* $3 \mapsto 4$. Ai fini della produzione di lavoro utile da parte della *macchina di Joule*, è richiesto, ovviamente, che sia $Q_{in} > |Q_{ex}|$. Inoltre, le considerazioni circa le condizioni generali di reversibilità espresse per il Ciclo di Carnot valgono identicamente per il

Ciclo di Joule.

Un'ultima osservazione, prima di procedere ad alcuni sviluppi formali: la pendenza in un dato stato di una linea *iso-entropica* (simulatrice, tra stati estremi di equilibrio, di una qualsiasi trasformazione adiabatica) è, per ogni *sostanza pura*, più ripida di un fattore $\gamma(\bar{T})$ vs. quella della linea *isoterma* a cui quello stesso stato appartiene (v. Eq.i (160) e (161.2)). Considerazioni geometriche immediate, basate sull'appartenenza dei quattro stati terminali 1, 2, 3 e 4, presi come *adiabatici*, alle loro linee *isoterme* rispettive, portano alla conclusione che, se la sostanza (pura) evolvente è il *Gas Ideale*, allora, con riferimento alla Fig. 2-a, vale la coppia di disuguaglianze

$$T_4 < \{T_1, T_3\} < T_2,$$

nella quale, può avvenire che si abbia $T_1 \cong T_3$.

Qui di seguito, sono richiamare alcune espressioni semplici relative al *macro-parametro di stima energetica* $\gamma \equiv \gamma(\bar{T})$, Eq. (44), e già utilizzate negli sviluppi immediati di tale equazione.

Come specificato in precedenza, siano $(V_0; p_0; T_0)$ e $(V; p; T)$ stati terminali di *equilibrio iniziale* (fissato) e, rispettivamente, *finale* (variabile) del *Gas Ideale*, congiungibili con *continuità* mediante cammini termodinamici di trasformazione di stato. Oltre alle identità immediate

$$\gamma = 1 + \frac{R}{\langle C_V \rangle} \equiv 1 + \frac{R(T - T_0)}{\int_{T_0}^T C_V(T') dT'}, \tag{82.1}$$

$$\frac{1}{\gamma} = 1 - \frac{R}{\langle C_p \rangle} \equiv 1 - \frac{R(T - T_0)}{\int_{T_0}^T C_p(T') dT'}, \quad (82.2)$$

è anche immediato verificare che

$$\frac{1}{\gamma - 1} \equiv \frac{\langle C_V \rangle}{R} \equiv \frac{\langle C_p \rangle}{R} - 1, \quad (83.1)$$

$$\frac{\gamma}{\gamma - 1} \equiv \frac{\langle C_p \rangle}{R} \equiv \frac{\langle C_V \rangle}{R} + 1. \quad (83.2)$$

Le Eq.i (83.1) e (83.2) sono estensioni ovvie delle Eq.i (19). Quindi, equazioni come le (48), (49), (62) e (68) trovano forme alternative più trasparenti, venendo resa esplicita la loro dipendenza dai *valori medi* delle *capacità termiche molari* su un intervallo operativo *continuo* di temperature *in fase singola* (gassosa) $[T_0, T]$.

Così, applicando la *1^a Legge della Termodinamica*, dove necessario, risultano le identità formali

$$\Delta U(T) \approx n \langle C_V \rangle (T - T_0) \equiv \frac{\langle C_V \rangle}{R} (pV - p_0 V_0) \equiv \frac{\Delta H(T)}{\gamma} \equiv -W_a, \quad (84)$$

$$\Delta H(T) \approx n \langle C_p \rangle (T - T_0) \equiv \frac{\langle C_p \rangle}{R} (pV - p_0 V_0) = \gamma \Delta U(T) \quad (85)$$

e alcune varianti convenienti dell'Eq. (62) per il *lavoro isobaro*,

$$W_p = Q_p - \Delta U(T) \equiv \Delta H(T) - \Delta U(T), \quad (86.1)$$

$$= \frac{R}{\langle C_V \rangle} \Delta U(T), \quad (86.2)$$

$$= \frac{R}{\langle C_p \rangle} \Delta H(T) \equiv \frac{R}{\langle C_p \rangle} Q_p. \quad (86.3)$$

Ancora, va sottolineato che l'espedito di ricondursi ai valori *medi* delle capacità termiche molari nell'intervallo (finito) di temperature di una certa trasformazione *realistica* (i.e., per la quale, almeno, $C_p \equiv C_p(T)$, etc.) ha lo scopo evidente di *rappresentare* tale processo oltre il suo regime GP-limite – che ci si aspetta sia il più elementare – su quello stesso intervallo di temperature. \square

Entrando nei dettagli del Ciclo di Joule del *Gas Ideale*, si osserva che

3.2.2.1 durante l'*espansione isobara* $1 \mapsto 2$, una quantità Q_{in} di calore viene assorbita dal gas alla pressione costante (maggiore) p_{in} . Si ha, dall'Eq. (86.3),

$$\begin{aligned} Q_{in} &= H_2 - H_1 = n \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT \\ &= n \langle C_p \rangle_{12} (T_2 - T_1) \equiv \frac{\gamma_{12}}{\gamma_{12} - 1} W_{12} > 0, \end{aligned} \quad (87)$$

mentre, la quantità di lavoro eseguita *dal* gas è

$$W_{12} = p_{in}(V_2 - V_1) = nR(T_2 - T_1) > 0; \quad (88)$$

3.2.2.2 circa l'*espansione adiabatica* $2 \mapsto 3$, il lavoro eseguito dal gas risulta completamente a carico della sua energia interna. Quindi,

$$\begin{aligned} W_{23} &= -n \int_{T_2}^{T_3} C_p(T) dT \equiv -(U_3 - U_2) \\ &= n \langle C_V \rangle_{23} (T_3 - T_2) \equiv \frac{nR}{1 - \gamma_{23}} (T_3 - T_2) \equiv \frac{p_{\text{ex}} V_3 - p_{\text{in}} V_2}{1 - \gamma_{23}} > 0; \end{aligned} \quad (89)$$

3.2.2.3 la *compressione isobara* $3 \mapsto 4$ è caratterizzata da un rilascio di calore, Q_{ex} , da parte del gas al serbatoio-collettore, alla pressione inferiore p_{ex} . Esso, dato da

$$\begin{aligned} Q_{\text{ex}} &= H_4 - H_3 = n \int_{T_3}^{T_4} C_p(T) dT \\ &= n \langle C_p \rangle_{34} (T_4 - T_3) \equiv \frac{\gamma_{34}}{\gamma_{34} - 1} W_{34} < 0, \end{aligned} \quad (90)$$

è accompagnato da una quantità di lavoro (eseguito *sul* gas) pari a

$$W_{34} = p_{\text{ex}} (V_4 - V_3) = nR(T_4 - T_3) < 0; \quad (91)$$

3.2.2.3 il ciclo si chiude con la *compressione adiabatica* $4 \mapsto 1$, durante la quale, il lavoro eseguito *sul* gas si trasforma completamente in un *aumento* della sua energia interna,

$$\begin{aligned} W_{41} &= -n \int_{T_4}^{T_1} C_p(T) dT \equiv -(U_1 - U_4) \\ &= n \langle C_V \rangle_{41} (T_1 - T_4) \equiv \frac{nR}{1 - \gamma_{41}} (T_1 - T_4) \equiv \frac{p_{\text{in}} V_1 - p_{\text{ex}} V_4}{1 - \gamma_{41}} < 0. \end{aligned} \quad (92)$$

□

Il lavoro (teorico) *utile* prodotto *per-ciclo* dalla *macchina di Joule* è ottenibile dalla relazione fondamentale (69), riferita alle Eq.i (87) e (90),

$$\begin{aligned} W_{\text{U}} &\equiv Q_{\text{in}} - |Q_{\text{ex}}| = \frac{\gamma_{12}}{\gamma_{12} - 1} W_{12} + \frac{\gamma_{34}}{\gamma_{34} - 1} W_{34} \\ &= \frac{\gamma_{12}}{\gamma_{12} - 1} p_{\text{in}} (V_2 - V_1) + \frac{\gamma_{34}}{\gamma_{34} - 1} p_{\text{ex}} (V_4 - V_3), \end{aligned} \quad (93)$$

fornendo W_{U} come combinazione dei *sol*i contributi *isobari*.

D'altra parte, dalle $\{V, p\}$ -rappresentazioni delle Eq.i (88), (89), (91) e (92), risulta anche

$$\begin{aligned} W_{\text{U}} &\equiv W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41} \\ &= p_{\text{in}} (V_2 - V_1) + \frac{p_{\text{ex}} V_3 - p_{\text{in}} V_2}{1 - \gamma_{23}} + p_{\text{ex}} (V_4 - V_3) + \frac{p_{\text{in}} V_1 - p_{\text{ex}} V_4}{1 - \gamma_{41}} \\ &= \dots = \gamma_{23} \frac{p_{\text{ex}} V_3 - p_{\text{in}} V_2}{1 - \gamma_{23}} + \gamma_{41} \frac{p_{\text{in}} V_1 - p_{\text{ex}} V_4}{1 - \gamma_{41}} \equiv \gamma_{23} W_{23} + \gamma_{41} W_{41}, \end{aligned} \quad (94)$$

i.e. la forma alternativa del lavoro utile per ciclo come combinazione dei *sol*i contributi *adiabatici*. Per completezza, la sua determinazione – un esercizio di algebra elementare – è riprodotta qui sotto:

Posto, sinteticamente, $\xi := ((1 - \gamma_{23})(1 - \gamma_{41}))^{-1}$, si ha

$$\begin{aligned}
 W_{\cup} &= p_{\text{in}}(V_2 - V_1) + \frac{p_{\text{ex}}V_3 - p_{\text{in}}V_2}{1 - \gamma_{23}} + p_{\text{ex}}(V_4 - V_3) + \frac{p_{\text{in}}V_1 - p_{\text{ex}}V_4}{1 - \gamma_{41}} \\
 &= \xi(p_{\text{in}}(V_2 - V_1)(1 - \gamma_{23})(1 - \gamma_{41}) + (p_{\text{ex}}V_3 - p_{\text{in}}V_2)(1 - \gamma_{41}) + \downarrow \\
 &\quad \downarrow + p_{\text{ex}}(V_4 - V_3)(1 - \gamma_{23})(1 - \gamma_{41}) + (p_{\text{in}}V_1 - p_{\text{ex}}V_4)(1 - \gamma_{23})) \\
 &= \xi((1 - \gamma_{23})(1 - \gamma_{41})(p_{\text{in}}V_2 - p_{\text{in}}V_1 + p_{\text{ex}}V_4 - p_{\text{ex}}V_3) + \downarrow \\
 &\quad \downarrow + (p_{\text{ex}}V_3 - p_{\text{in}}V_2)(1 - \gamma_{41}) + (p_{\text{in}}V_1 - p_{\text{ex}}V_4)(1 - \gamma_{23})) \\
 &= \xi((1 - \gamma_{23})(1 - \gamma_{41})(-(p_{\text{in}}V_1 - p_{\text{ex}}V_4) - (p_{\text{ex}}V_3 - p_{\text{in}}V_2)) + \downarrow \\
 &\quad \downarrow + (p_{\text{ex}}V_3 - p_{\text{in}}V_2)(1 - \gamma_{41}) + (p_{\text{in}}V_1 - p_{\text{ex}}V_4)(1 - \gamma_{23})) \\
 &= \xi((p_{\text{ex}}V_3 - p_{\text{in}}V_2)(1 - \gamma_{41})(\mathcal{X} - (\mathcal{X} - \gamma_{23})) + (p_{\text{in}}V_1 - p_{\text{ex}}V_4)(1 - \gamma_{23})(\mathcal{X} - (\mathcal{X} - \gamma_{41}))) \\
 &= \frac{\gamma_{23} \cancel{(1 - \gamma_{41})} (p_{\text{ex}}V_3 - p_{\text{in}}V_2)}{(1 - \gamma_{23}) \cancel{(1 - \gamma_{41})}} + \frac{\gamma_{41} \cancel{(1 - \gamma_{23})} (p_{\text{in}}V_1 - p_{\text{ex}}V_4)}{\cancel{(1 - \gamma_{23})} (1 - \gamma_{41})} \\
 &= \gamma_{23} \frac{p_{\text{ex}}V_3 - p_{\text{in}}V_2}{1 - \gamma_{23}} + \gamma_{41} \frac{p_{\text{in}}V_1 - p_{\text{ex}}V_4}{1 - \gamma_{41}} \equiv \gamma_{23}W_{23} + \gamma_{41}W_{41}, \quad \text{q. e. d.} \blacktriangle
 \end{aligned}$$

□

Ora, riscritta l'Eq. (94) come combinazione delle pressioni di scambio termico,

$$W_{\cup} \equiv \left(\frac{\gamma_{23}}{\gamma_{23} - 1} V_2 - \frac{\gamma_{41}}{\gamma_{41} - 1} V_1 \right) p_{\text{in}} + \left(\frac{\gamma_{41}}{\gamma_{41} - 1} V_4 - \frac{\gamma_{23}}{\gamma_{23} - 1} V_3 \right) p_{\text{ex}},$$

e confrontandola con l'Eq. (93), si conclude che ($jk: j \mapsto k \wedge uv: u \mapsto v$)

$$\frac{\gamma_{jk}}{\gamma_{jk} - 1} \equiv \frac{\gamma_{uv}}{\gamma_{uv} - 1},$$

$\forall \{(jk), (uv)\} \subset \{(12), (23), (34), (41)\}$, i.e., che, per il Ciclo di Joule del *Gas Ideale*,

$$\gamma := \gamma_{jk} \equiv \gamma_{uv}. \quad (95)$$

A sua volta, l'Eq. (95) implica automaticamente, dalla definizione (44) di $\gamma(\bar{T})$, che

$$\langle C_p \rangle := \langle C_p \rangle_{jk} \equiv \langle C_p \rangle_{uv}, \quad (96)$$

i.e., che il valore medio di C_p (e di C_V) non cambia durante i quattro i processi del ciclo.

Infine, tenendo conto dell'Eq. (92), si può calcolare W_{\cup} esplicitamente a partire dalle Eq.i (93) e (94). Il risultato, in forza, anche, dell'Eq. (83.2), è

$$W_{\cup} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} (p_{\text{in}}(V_2 - V_1) + p_{\text{ex}}(V_4 - V_3)) \equiv n \langle C_p \rangle (T_2 - T_1 + T_4 - T_3). \quad (97)$$

Il *rendimento per ciclo* della *macchina di Joule* che impiega il *Gas Ideale* come fluido evolvente è presto trovato per mezzo delle Eq.i (90), (91), (87), (68) e semplificando con l'Eq. (95). Si ottiene

$$\eta_J = 1 - \frac{|Q_{\text{ex}}|}{Q_{\text{in}}} = 1 + \frac{W_{34}}{W_{12}} =$$

$$= 1 - \frac{p_{\text{ex}}(V_3 - V_4)}{p_{\text{in}}(V_2 - V_1)} \equiv 1 - \frac{T_3 - T_4}{T_2 - T_1} . \quad (98)$$

Va rimarcato, una volta di più, che la discussione presentata del Ciclo di Joule *non* ne implica la reversibilità in assenza di *quasi-staticità*. Infatti, l'*unica* richiesta è stata che gli stati terminali dei processi, 1, 2, 3 e 4, siano di *equilibrio termodinamico*. D'altra parte, l'*isobaricità* e l'*adiabaticità perfette* restano condizioni *irrealizzabili* sperimentalmente. □

I *rapporti isobari caratteristici* relativi ai processi $1 \mapsto 2$ e $3 \mapsto 4$ sono, rispettivamente,

$$\rho_{p,\text{in}} = \frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1} , \quad (99.1)$$

$$\rho_{p,\text{ex}} = \frac{V_4}{V_3} = \frac{T_4}{T_3} . \quad (99.2)$$

Ora, simulando i cammini adiabatici come iso-entropici, dall'Eq. (43.2), si può scrivere che

$$(V_4/V_1)^{\gamma-1} = T_1/T_4 \quad \text{e} \quad (V_2/V_3)^{\gamma-1} = T_3/T_2 .$$

Se si moltiplicano membro a membro queste due uguaglianze, si ottiene

$$\left(\frac{V_4 V_2}{V_1 V_3} \right)^{\gamma-1} = \frac{T_1 T_3}{T_2 T_4} ,$$

che, dal confronto con le Eq.i (99.1) e (99.2), si può riscrivere come

$$(\rho_{p,\text{in}} \rho_{p,\text{ex}})^{\gamma-1} = (\rho_{p,\text{in}} \rho_{p,\text{ex}})^{-1} . \quad (100)$$

Si vede immediatamente che l'uguaglianza (100) è vera **sse**

$$\rho_{p,\text{in}} = \frac{1}{\rho_{p,\text{ex}}} . \quad (101)$$

Il risultato espresso dall'Eq. (101) definisce il *rapporto caratteristico* del Ciclo di Joule del *Gas Ideale*:

$$\rho_p := \frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1} = \frac{V_3}{V_4} = \frac{T_3}{T_4} \equiv \rho_{p,\text{in}} = \frac{1}{\rho_{p,\text{ex}}} . \quad (102)$$

Allora, poiché

$$\frac{V_3 - V_4}{V_2 - V_1} = \frac{V_4(V_3/V_4 - 1)}{V_1(V_2/V_1 - 1)} \equiv \frac{V_4(\cancel{\rho_p} - 1)}{V_1(\cancel{\rho_p} - 1)} = \frac{V_4}{V_1} = \frac{V_3}{V_2} ,$$

(l'ultima uguaglianza viene dall'Eq. (102)), si ha che l'Eq. (98) del *rendimento-per-ciclo* può assumere una delle forme alternative seguenti:

$$\eta_J = 1 - \frac{p_{\text{ex}} V_4}{p_{\text{in}} V_1} \equiv 1 - \frac{p_{\text{ex}} V_3}{p_{\text{in}} V_2} , \quad (103.1)$$

$$= 1 - T_4/T_1 \equiv 1 - T_3/T_2 , \quad \text{dall'Eq. (2),} \quad (103.2)$$

$$= 1 - (V_1/V_4)^{\gamma-1} \equiv 1 - (V_2/V_3)^{\gamma-1} , \quad \text{dall'Eq. (61.1),} \quad (103.3)$$

$$= 1 - (p_{\text{ex}}/p_{\text{in}})^{1-1/\gamma}, \quad \text{dall'Eq. (61.2).} \quad (103.4)$$

Svariate sono anche le manipolazioni eseguibili al fine di ottenere forme equivalenti del lavoro *utile-per-ciclo*. Ad esempio, mediante le uguaglianze (102) e l'Eq. (2), si scrivono

$$W_{\text{U}} = n \langle C_p \rangle (T_1 - T_4) (\rho_p - 1) = n \langle C_p \rangle (T_2 - T_3) (1 - 1/\rho_p) \quad (104.1)$$

$$= \langle C_p \rangle \eta_J (T_2 - T_1) = \langle C_p \rangle \frac{\eta_J}{1 - \eta_J} (T_3 - T_4), \quad (104.2)$$

$$= \frac{\langle C_p \rangle}{R} \eta_J p_{\text{in}} (V_2 - V_1) = \frac{\langle C_p \rangle}{R} \frac{\eta_J}{1 - \eta_J} p_{\text{ex}} (V_3 - V_4). \quad (104.3)$$

□

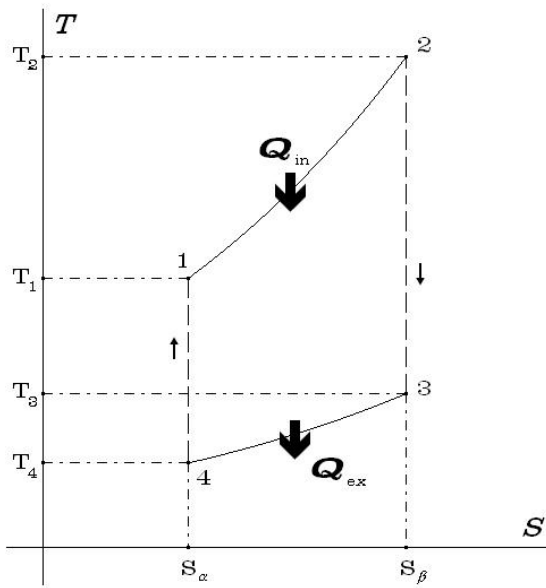


Fig. 2-b – Il Ciclo di Joule nel piano $S \times T$

Circa la rappresentazione del Ciclo di Joule nel piano di Kelvin (Fig. 2-b), le quantità Q_{in} e Q_{ex} di calore scambiato si calcolano, in coerenza con l'Eq. (32.2), dalle espressioni

$$\begin{aligned} Q_{\text{in}} &= \int_{S_{\alpha}}^{S_{\beta}} T(S) dS \Big|_{p_{\text{in}}} \equiv \Delta H_{12} \\ &\equiv T_1 \int_{S_{\alpha}}^{S_{\beta}} e^{\frac{1}{n} \int_{S_{\alpha}}^S \frac{dS'}{C_p(S', \dots)}} dS, \end{aligned} \quad (105.1)$$

$$\begin{aligned} Q_{\text{ex}} &= \int_{S_{\beta}}^{S_{\alpha}} T(S) dS \Big|_{p_{\text{ex}}} \equiv \Delta H_{34} \\ &\equiv T_3 \int_{S_{\beta}}^{S_{\alpha}} e^{\frac{1}{n} \int_{S_{\beta}}^S \frac{dS'}{C_p(S', \dots)}} dS. \end{aligned} \quad (105.2)$$

Quindi, il lavoro (teorico) *utile* prodotto *per-ciclo* e il rendimento corrispondente sono determinabili sostituendo le espressioni (105.1) e (105.2) nelle Eq.i generali (61) e (62).

L'equivalenza delle Eq.i (105.1) e (105.2) con le Eq.i (87) e (90) – e, quindi, di tutte le altre relazioni correlate – è verificabile agevolmente (ci si ricordi delle Eq.i generali (50) e (51)). È lasciato come esercizio per chi legge.

■

3.2.3 IL CICLO DI STIRLING DEL GAS IDEALE

Le operazioni di Spillamento e di Rigenerazione

Il *Ciclo termodinamico di Stirling*, benché ancora semplice circa la sua analisi teorica, presenta, però, una struttura più articolata dei Cicli di Carnot e di Joule. Esso richiede la precisazione del ‘*sistema evolvente*’ che si intende assumere, dal quale, dipende il suo rendimento.

Il *Ciclo di Stirling* deve la sua denominazione al Rev. Robert Stirling, prelado della Chiesa di Scozia, che, nel 1816, progettò e brevettò la sua macchina ad aria calda, incontrando un certo interesse applicativo. Benché l’avvento successivo della *macchina a vapore* – più semplice, meno complessa e meno costosa – l’abbia presto emarginata, l’idea della *macchina di Stirling* è ritornata, in tempi più recenti, tema di ricerca e di sviluppo, e.g., presso la Philips Corp. di Eindhoven, in Olanda, e la Ford Motor Co., negli USA, come candidata *alternativa* al motore a combustione interna (Ciclo Otto). Infatti, grazie alle tecnologie metallo-ceramiche attuali, sembra che si possano realizzare motori operanti con il Ciclo di Stirling, caratterizzati da ridotta emissione di scarico e da efficienze anche superiori a quelle dei motori a benzina convenzionali.

Inoltre, l’interesse suscitato negli ambienti sensibili alle problematiche di impatto ambientale è evidente; al momento attuale, sfortunatamente, la delicatezza e la complessità dei motori-Stirling appaiono ancora eccessive e i costi di produzione, conseguentemente, commercialmente proibitivi. Invece, molto più conveniente si è dimostrata l’applicazione ‘inversa’ del Ciclo di Stirling, i.e., come *ciclo frigorifero*, fornendo valori decisamente elevati per il *coefficiente di utilizzazione*, con temperature di esercizio (Philips) da 90 K giù fino a circa 10 K !

Il Ciclo di Stirling sarà discusso, qui, ridotto al suo *modello fisico*, quello del principio del suo funzionamento; però, l’idealizzazione del modello *non* sarà spinta alla sua forma estrema, spesso presentata anche nei testi più autorevoli. Invece, l’analisi evidenzierà, anche quantitativamente, la complessità operativa maggiore sia pure nell’ambito dei cicli *ideali* a quattro trasformazioni.

Due pistoni identici, articolati tra loro mediante un meccanismo a giogo, e.g., di tipo *Ross* (Fig. 3), scorrono, *sfasati* di 90°, in un cilindro *conduttore* a tenuta ermetica. Lo spazio tra i due pistoni è riempito di gas, e.g., di He₂, alla pressione di circa 10 atm. Nelle figure successive, si suppone che la parte *sinistra* del cilindro è tenuta in un bagno termico alla temperatura *costante superiore* T_h (serbatoio ‘caldo’, con C_h ≫ 0, e.g., una camera di combustione) mentre la parte *destra* è tenuta in un bagno termico alla temperatura *costante inferiore* T_c (serbatoio ‘freddo’, analogo, con C_c ≫ 0, e.g., una camera di scarico).

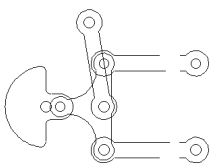


Fig. 3 – Il giogo Ross

Il mantenimento uniforme della differenza $\Delta T \equiv T_h - T_c$ di temperatura tra le estremità del cilindro, è *essenziale* con la *macchina di Stirling*. La sua particolarità è data dalla presenza di un dispositivo *esterno*, il *rigeneratore*, **R**, posto tra la ‘gamba calda’ (a sinistra) e la ‘gamba fredda’ (a destra) (Fig. 4).

L’idealizzazione moderata adottata in questa discussione pone il rigeneratore come il *terzo* serbatoio – *esterno* – di capacità termica *finita*. Esso è costituito, tipicamente, da una *matrice* metallico-ceramica micro-porosa di densità molto elevata. Per contro, nell’idealizzazione estrema, il rigeneratore viene ridotto a parte del *processo evolvente*, ovvero, viene considerato una pura caratteristica funzionale del *Gas Ideale* stesso.

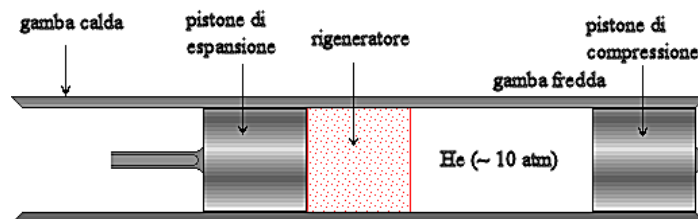


Fig. 4

Il materiale costruttivo della ‘matrice’ presenta, sotto l’aspetto delle proprietà *termiche*, un’*elevata* capacità ma una *ridottissima* conduttività. In altri termini, il rigeneratore funziona da valvola di *strozzamento (throttling) ad adiabaticità elevata* vs. l’energia interna del gas evolvente durante i passaggi *forzati* di questo attraverso il rigeneratore.

Scegliendo come configurazione *iniziale* del Ciclo di Stirling quella mostrata in Fig. 4, i processi termici sequenziali, riferiti alla quaterna consueta di stati terminali di equilibrio, {1, 2, 3, 4}, sono:

1 \mapsto 2 una *compressione isoterma* subita dal gas evolvente (il *sistema*):

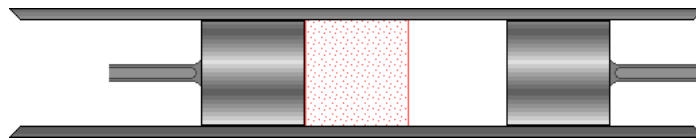


Fig. 5

mentre il *pistone di espansione* (a sinistra) rimane fermo, a contatto con il rigeneratore, il gas, totalmente confinato nella ‘gamba fredda’, cede calore *contraendosi*. Tale effetto provoca un ‘risucchio’ del *pistone di compressione* (a destra) verso il rigeneratore di una frazione λ (< 1) della sua corsa completa. Come conseguenza, il volume totale del gas diminuisce dal valore maggiore V_{\max} al valore minore V_{\min} . Questa compressione, isoterma alla temperatura *inferiore* T_c , produce un rilascio Q_c (< 0) di calore dal *Gas Ideale* al serbatoio ‘freddo’ (Fig 5);

2 \mapsto 3 un *assorbimento isocoro* di calore (*rigenerazione*) da parte del gas evolvente:

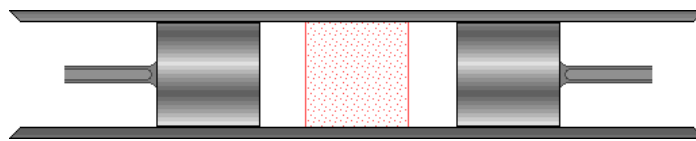


Fig. 6-a

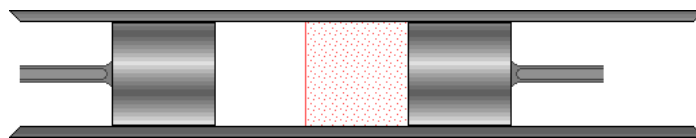


Fig. 6-b

mentre il pistone di compressione conclude la restante frazione $1 - \lambda$ della sua corsa fermandosi contro il rigeneratore, il pistone di espansione arretra *contemporaneamente* verso sinistra *della stessa distanza*. In tal modo, il sistema realizza una trasformazione *isocora* ($V = V_{\min}$), durante la quale, il gas viene forzato attraverso il rigeneratore, dalla ‘gamba fredda’ alla gamba ‘calda’ del cilindro ($\Delta p_{32} > 0$). Il gas *assorbe* una quantità Q_R (> 0) di calore dal rigeneratore, salendo alla temperatura T_h della ‘gamba calda’ (*rigenerazione termica*) (Fig. 6-a e 6-b);

3 \mapsto 4 un’*espansione isoterma* eseguita dal gas evolvente:

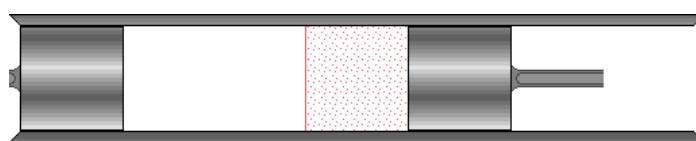


Fig. 7

mentre il pistone di compressione rimane fermo, a contatto con il rigeneratore, e il gas

assorbe una quantità $Q_h (> 0)$ di calore dal serbatoio ‘caldo’, il pistone di espansione completa la sua corsa per la restante frazione λ . Il volume del gas aumenta da V_{\min} a V_{\max} con un’espansione (approssimativamente) *isoterma* alla temperatura T_h (Fig. 7);

4 \mapsto 1 un *rilascio isocoro* di calore (*spillamento*) da parte del gas evolvente:

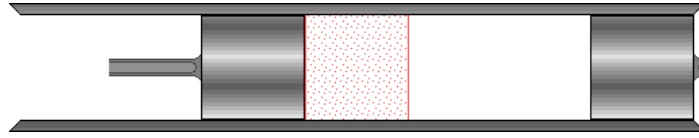


Fig. 8

ora, l’energia potenziale rotazionale residua accumulata dal giogo, che regola il moto periodico *sfasato* dei pistoni, si scarica completamente: i pistoni, *bloccati rigidamente insieme*, invertono lo scorrimento nel cilindro *fino a fondo-corsa*, verso destra (Fig. 8). Nel loro moto *sincro-sfasato*, il volume del gas resta del valore più elevato ($V = V_{\max}$) mentre il gas viene forzato attraverso il rigeneratore ($\Delta p_{41} < 0$), al quale, così, viene restituita la stessa quantità Q_R di calore (*spillamento* termico) che gli era stata prelevata in andata. Il ritorno completo del fluido nella ‘gamba fredda’ è ottenuto in modo da corrispondere al raggiungimento della temperatura T_c del serbatoio ‘freddo’ (cf/Fig. 8 c/Fig. 4). A contatto con esso, il gas si contrae; cederà una quantità Q_c di calore durante la compressione ($\Delta V < 0$) isoterma del ciclo successivo.

□

Nelle situazioni reali di apparati termodinamici complessi, la sequenza appropriata di *spillamenti* e di *rigenerazioni* termiche riveste una funzione essenziale nell’ottimizzazione sia del rendimento per ciclo (e.g., quello del vapore d’acqua leggera pressurizzata evolvente in un reattore nucleare PWR) che del *coefficiente di performance* ω_s dei cicli frigoriferi.

Le convenienze applicative che si deducono dal Ciclo di Stirling (ideale) hanno un fondamento *fisico*. Il calcolo semplice del rendimento nel caso del *Gas Ideale* lo mette in evidenza facilmente.

Incominciando dal *piano di Joule-Clausius*,

3.2.3.1 durante il processo di *compressione isoterma* 1 \mapsto 2, la variazione totale di energia interna del gas evolvente è nulla, $\Delta U_{12} = 0$.

Pertanto, mediante la *1^a Legge della Termodinamica*, si ha, per il calore ceduto dal gas al serbatoio ‘freddo’,

$$Q_c = W_{12} = nRT_c \int_{V_{\max}}^{V_{\min}} \frac{dV}{V} = -nRT_c \ln \rho_T < 0 \quad (106)$$

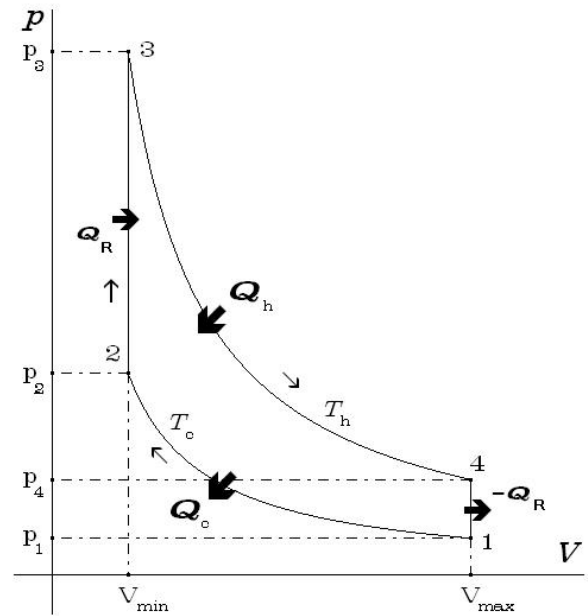


Fig. 9-a – Il Ciclo di Stirling nel piano $V \times p$

in termini, anche, di *rapporto isoterma caratteristico*

$$\rho_T \equiv \frac{V_{\max}}{V_{\min}} = \frac{p_2}{p_1} ; \quad (106.1)$$

3.2.3.2 la *rigenerazione termica* $2 \mapsto 3$ è *isocora*. Quindi, $W_{32} = 0$ e la *1^a Legge della Termodinamica* si riduce (v. Eq. (8)) a

$$Q_{23} \equiv Q_R = \Delta U_{23} = n \int_{T_c}^{T_h} C_V(T) dT > 0, \quad (107)$$

essendo $C_V(T) > 0$ e $T_c < T_h$.

L'*espansione isoterma* $3 \mapsto 4$ e lo *spillamento termico isocoro* $4 \mapsto 1$ ($W_{41} = 0$) vengono trattati in modo identico a quello per la *compressione isoterma* $1 \mapsto 2$ e per la *rigenerazione isocora* $2 \mapsto 3$. I risultati rispettivi sono:

3.2.3.3

$$Q_h = W_{34} = nRT_h \int_{V_{\min}}^{V_{\max}} \frac{dV}{V} = nRT_h \ln \rho_T > 0 ; \quad (108)$$

3.2.3.4

$$Q_{41} \equiv -Q_R = \Delta U_{41} = n \int_{T_h}^T C_V(T) dT < 0. \quad (109)$$

Nell'idealizzazione adottata, dove, si ricordi, il rigeneratore è considerato come un *terzo serbatoio termico esterno*, il lavoro *utile* e il *rendimento* in un Ciclo di Stirling completo seguono dalle Eq.i (106), (108) e (107):

$$W_U = W_{12} + W_{34} \equiv Q_h - |Q_c| = nR(T_h - T_c) \ln \rho_T ; \quad (110)$$

$$\begin{aligned} \eta_s &= \frac{W_U}{Q_{\text{in}}} \equiv \frac{W_U}{Q_h + Q_R} = \frac{\kappa R(T_h - T_c) \ln \rho_T}{\kappa R T_h \ln \rho_T + \kappa \int_{T_c}^{T_h} C_V(T) dT} \\ &= \frac{1 - T_c/T_h}{1 + \frac{1}{RT_h \ln \rho_T} \int_{T_c}^{T_h} C_V(T) dT} \equiv \frac{\eta_c}{1 + \frac{\langle C_V \rangle (T_h - T_c)}{RT_h \ln \rho_T}} < \eta_c. \end{aligned} \quad (111)$$

Le Eq.i (110) e (111) mettono finalmente in evidenza la ragione fondamentale dell'interesse, non solamente teorico, riservato al Ciclo di Stirling (ideale):

- il lavoro *utile* per ciclo eseguito dalla *macchina di Carnot ideale* è uguagliato da quello della *macchina di Stirling ideale* operante tra le *stesse* due temperature estreme (Eq.i (76) e (110));
- nei limiti del modello meno semplicistico discusso, il rendimento per-ciclo della *macchina di Stirling ideale* resta *inferiore* di quello della *macchina di Carnot ideale* che lavora tra le due *stesse* temperature estreme. Infatti, l'uguaglianza vale solo spingendo l'idealizzazione al limite di considerare il rigeneratore come *indistinguibile* dal sistema evolvente, riducendolo a pura (e

superflua) peculiarità funzionale del gas stesso. In tal caso, allora, il contributo del calore Q_R viene a mancare nell'Eq. (111).

Invece, la disuguaglianza $\eta_s < \eta_c$ trova una giustificazione ovvia nel fatto che la *macchina di Stirling* non potrà *mai* utilizzare il calore Q_R per produrre lavoro utile benché ne contenga l'equivalente in energia interna;

- c. d'altra parte, si può approssimare opportunamente il rendimento del Ciclo di Stirling a quello del Ciclo di Carnot (che lavora tra le *stesse* temperature estreme) sia aumentando il *rapporto isoterma* ρ_T (i.e., con $V_{\max} \gg V_{\min}$) sia usando un gas evolvente a *bassa capacità termica*, tipicamente, un gas *mono-atomico* o a struttura atomica quanto più '*closed shell*', i.e., tale da minimizzare il numero di 'gradi di libertà' dinamici e, quindi, la probabilità di formazione di legami molecolari complessi.

□

Quando la *macchina di Stirling* lavora come *macchina frigorigena* (o *pompa termica*) percorrendo il cammino *inverso* $4 \mapsto 3 \mapsto 2 \mapsto 1$, essa *assorbe* la quantità $|Q_c|$ di calore dal serbatoio 'freddo' per-ciclo. Quindi, tenuto conto della quantità di calore $|Q_R|$ *ceduta* al rigeneratore ($Q_R < |Q_c|$), la quantità *netta* di calore disponibile per produrre *lavoro di raffreddamento* è, per-ciclo,

$$|Q_{\text{ex}}| = |Q_c| - Q_R = nRT_c \ln \rho_T - n \int_{T_c}^{T_h} C_V(T) dT > 0. \quad (112)$$

Da questa, il *coefficiente di performance frigorigena* del Ciclo di Stirling con il *Gas Ideale* nel trasferimento di calore *dalla sorgente 'fredda' a quella 'calda'* mediante il lavoro *sul gas* di un agente *esterno* (il cammino termodinamico $4 \mapsto 3 \mapsto 2 \mapsto 1$ è *anti-orario* $\Rightarrow W_{\odot} < 0$), è dato da

$$\begin{aligned} \omega_s &:= \frac{|Q_{\text{ex}}|}{|W_{\odot}|} = \frac{RT_c \ln \rho_T - \int_{T_c}^{T_h} C_V(T) dT}{R(T_h - T_c) \ln \rho_T} = \frac{T_c}{T_h - T_c} - \frac{\langle C_V \rangle (T_h - T_c)}{R(T_h - T_c) \ln \rho_T} \quad (\dagger) \\ &\equiv \omega_c - \frac{\langle C_V \rangle}{R \ln \rho_T} < \omega_c \end{aligned} \quad (113)$$

secondo il modello del Ciclo di Stirling *ideale* discusso qui, risultando, correttamente, *inferiore* a quello del Ciclo di Carnot corrispondente.

□

(†) Se una macchina termica *qualsiasi* esegue un ciclo di lavoro *frigorigeno* tra due temperature fissate ($T_c < T_h$), può accadere, *al più*, che $|W_{\odot}| \equiv W_{\odot}$. Nel caso estremo della *macchina di Carnot*, dividendo membro a membro le relazioni fondamentali $|Q_c|/Q_h = T_c/T_h$ e $\eta_c \equiv |W_{\odot}|/Q_h = 1 - T_c/T_h$, si ottiene

$$\begin{aligned} \frac{|Q_c|/Q_h}{\eta_c} &= \frac{|Q_c|}{|W_{\odot}|} = \frac{T_c/T_h}{1 - T_c/T_h} = \frac{T_c}{T_h - T_c} := \omega_c \\ &\equiv \frac{-(T_h - T_c) + T_h}{T_h - T_c} = \frac{1}{\eta_c} - 1 (> 0). \end{aligned}$$

Il tracciamento qualitativo del diagramma di stato del Ciclo di Stirling per il *Gas Ideale* nel piano di Kelvin (Fig. 9-b) si ottiene, al solito, simulando la reversibilità delle trasformazioni tra i quattro stati terminali di equilibrio 1, 2, 3 e 4. I riferimenti sono costituiti dall'Eq. (36) per i processi *isotermi* e dall'Eq. (32.1) quelli *isocori*, rispettivamente. Un controllo dell'Eq. (34) indica subito che i due cammini *isotermi* hanno la *stessa* lunghezza nel piano $S \times T$, risultando, infatti, per entrambi,

$$S_1 - S_2 = nR \ln \rho_T = S_4 - S_3. \quad (115)$$

dove, al solito, è $\rho_T \equiv V_{\max} / V_{\min}$.

L'Eq. (115) è coerente con l'osservazione che (v. anche Eq. (35)) un aumento/riduzione di *entropia* in una trasformazione *isoterma* del *Gas Ideale* si accompagna a un aumento/riduzione di *volume* e a una riduzione/aumento di *pressione* rispettivi.

Si deduce, allora, una disuguaglianza evidente tra i valori dell'entropia degli stati terminali delle trasformazioni: Da $V_{\min} < V_{\max}$, segue (Fig. 9-b) che $S_2 < S_3$ e $S_1 < S_4$, da cui, anche,

$$S_1 + S_2 < S_3 + S_4. \quad (116)$$

□

Per quanto riguarda un'analisi del Ciclo di Stirling nel piano $S \times T$, gli aspetti salienti sono che

3.2.3.5 durante la *compressione isoterma* $1 \mapsto 2$, un'espressione della variazione di entropia del sistema si determina integrando l'Eq. (22) e tenendo presenti sia dell'Eq. (36) sia la forma specifica della *1^a Legge della Termodinamica*,

$$S_2 - S_1 = Q_c / T_c < 0 \quad (117)$$

$$= -nR \ln \rho_T \equiv -nR \ln \frac{V_{\max}}{V_{\min}} = \frac{W_{12}}{T_c}. \quad (117.1)$$

Quindi, il calore ceduto dal sistema al serbatoio 'freddo' risulta uguale al *lavoro di compressione* che esso subisce, mentre la sua energia interna rimane *invariata*,

$$Q_c = T_c(S_2 - S_1) \equiv W_{12} < 0; \quad (118)$$

3.2.3.6 durante la *rigenerazione isocora* $2 \mapsto 3$, il sistema non esegue lavoro, convertendo completamente in *energia interna* il calore che assorbe dal rigeneratore. Allora, dalle Eq.i (8), (22) e (32.1), si scrive, in generale,

$$\begin{aligned} U_3 - U_2 \equiv Q_{23} \equiv Q_R &= \int_{S_2}^{S_3} T(S) dS|_V \equiv \int_{S_2}^{S_3} T_c e^{\frac{1}{n} \int_{S_2}^S \frac{dS'}{C_V(S', \dots)}} dS \\ &= \langle T \rangle_{V,23} (S_3 - S_2) = n \langle C_V(T) \rangle_{23} (T_3 - T_2) > 0. \end{aligned} \quad (119)$$

Per le due trasformazioni rimanenti, si procede in modo identico:

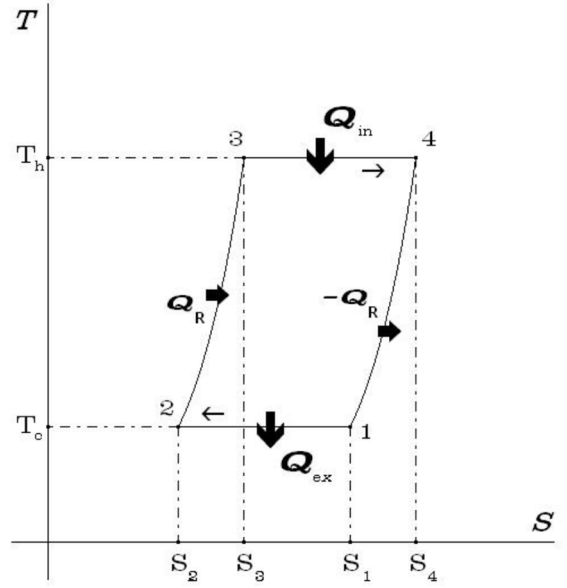


Fig. 9-b – Il Ciclo di Stirling nel piano $S \times T$

3.2.3.7 la variazione di entropia del sistema relativa all'*espansione isoterma* $3 \mapsto 4$ è data da,

$$S_4 - S_3 = Q_h / T_h > 0 \quad (120)$$

$$= nR \ln \rho_T \equiv nR \ln \frac{V_{\max}}{V_{\min}} = \frac{W_{34}}{T_h} . \quad (120.1)$$

In altri termini, il calore che il sistema assorbe dal serbatoio 'caldo' viene trasformata totalmente in *lavoro di espansione* eseguito dal sistema stesso così che la sua l'energia interna rimane *invariata*,

$$Q_h = T_h (S_4 - S_3) \equiv W_{34} > 0; \quad (121)$$

3.2.3.8 da ultimo, nello *spillamento isocoro* $4 \mapsto 1$, il sistema restituisce al rigeneratore la stessa quantità di calore Q_R assorbita da esso durante la *rigenerazione isocora* $2 \mapsto 3$. La variazione corrispondente di *energia interna* del sistema è data da

$$\begin{aligned} U_1 - U_4 \equiv Q_{41} \equiv -Q_R &= \int_{S_4}^{S_1} T(S) dS|_V \equiv \int_{S_4}^{S_1} T_h e^{\frac{1}{n} \int_{S_4}^S \frac{dS'}{C_V(S', \dots)}} dS \\ &= \langle T \rangle_{V,41} (S_1 - S_4) = n \langle C_V(T) \rangle_{41} (T_1 - T_4) < 0. \end{aligned} \quad (122)$$

Pertanto, il lavoro *utile* per ciclo si calcola tenendo presenti le Eq.i (117), (120) e (115). Risulta

$$\begin{aligned} W_{\text{C}} &= W_{12} + W_{34} = T_c (S_2 - S_1) + T_h (S_4 - S_3) \\ &= (T_h - T_c) (S_4 - S_3) \\ &\equiv nR (T_h - T_c) \ln \rho_T \equiv \text{Eq. (110)}. \end{aligned} \quad (123)$$

Infine, si ri-ottiene il *rendimento* del Ciclo di Stirling combinando le Eq.i (123), (8), (120.1) e la *I^a Legge della Termodinamica* applicata al processo *isocoro di rigenerazione termica* $2 \mapsto 3$:

$$\begin{aligned} \eta_s &= \frac{W_{\text{C}}}{Q_{\text{in}}} \equiv \frac{W_{\text{C}}}{Q_h + Q_R} \\ &= \frac{(T_h - T_c) (S_4 - S_3)}{T_h (S_4 - S_3) + \int_{S_2}^{S_3} T dS|_V} = \frac{T_h - T_c}{T_h + \frac{1}{S_4 - S_3} \Delta U_{23}} \\ &= \frac{1 - T_c / T_h}{1 + \frac{1}{T_h (S_4 - S_3)} n \int_{T_c}^{T_h} C_V(T) dT} \\ &= \frac{1 - T_c / T_h}{1 + \frac{n \langle C_V \rangle (T_h - T_c)}{T_h (S_4 - S_3)}} \equiv \frac{\eta_c}{1 + \frac{\langle C_V \rangle (T_h - T_c)}{R T_h \ln \rho_T}} \\ &\equiv \text{Eq. (111)}. \end{aligned} \quad (124)$$

(Q_R è scambiato a *volume costante*)

■

3.2.4 LA CLASSE DEI CICLI DI ARROTT DEL GAS IDEALE

Un *Ciclo di Arrott* ([†]) del *Gas Ideale* si caratterizza per avere *efficienza nulla*, $\eta_A = 0$, quindi, per l'assenza di lavoro netto prodotto, $W_C \equiv 0$. Ogni ciclo è una sequenza di quattro trasformazioni tra stati di equilibrio noti: due *espansioni*, $1 \mapsto 2$ e $3 \mapsto 4$, separate dal ramo $2 \mapsto 3$ di *rilascio isocoro* di calore, e una *compressione adiabatica* $4 \mapsto 1$ conclusiva che *cancella* il lavoro di espansione *intersecando* il ramo *isocoro* in uno stato *X* opportuno. Anche C_V (e C_p) si suppongono *note*.

Le espansioni $1 \mapsto 2$ e $3 \mapsto 4$ possono essere – *indifferentemente* – isoterme e/o isobare. In ogni caso, l'effetto geometrico è di avere le aree dei tri-lateri $1-2-X-1$ e $X-3-4-X$ *uguali*, con la loro *cancellazione reciproca* dovuta ai cammini *rispettivi* percorsi in sensi *opposti* durante un ciclo.

Le varie quantità fisiche – coordinate e funzioni di stato – si ricavano, per ciascun ramo del ciclo, come nei cicli già discussi. Il problema interessante consiste nella determinazione delle coordinate termodinamiche dello stato *X*, attraversato *due volte* per-ciclo.

È ovvio che un ciclo di Arrott è reversibile *sse* è *quasi-statico* in tutti i suoi processi costituenti.

3.2.4.1 Lo stato X del ciclo di Arrott con due espansioni isoterme

- Nel piano $V \times p$ di *Joule-Clausius*,

in un ciclo completo, si ha, dalla *1^a Legge della Termodinamica*,

$$\Delta U = 0 = Q_{in} - |Q_{ex}| - W_{tot}$$

e, poiché la Macchina di Arrott è *totalmente inefficiente*, segue che

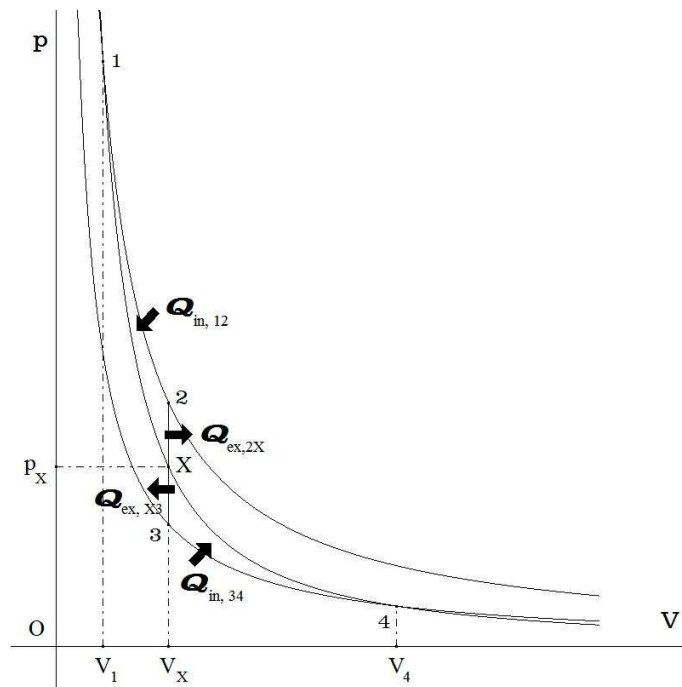


Fig. 10-a – Il Ciclo di Arrott 1-2-3-4-1 nel piano $V \times p$

([†]) Il Ciclo di Arrott del *Gas Ideale* fu proposto dal Prof. A. S. Arrott, della Un. of British Columbia, Canada, in: A. S. ARROTT, *The zilch cycle: An application of the First Law of Thermodynamics*, AM. J. PHYS. (1977).

$$\begin{aligned}
 0 &\equiv W_{\text{tot}} = W_{21} + \cancel{W_{32}} + W_{43} + W_{14} && (W_{32} \equiv 0, \text{ lavoro idrostatico } \textit{isocoro}) \\
 &= nRT_h \ln \frac{V_2}{V_1} + nRT_c \ln \frac{V_4}{V_3} + \frac{nR(T_h - T_c)}{1 - \gamma} && (T_h \equiv T_1, \quad T_c \equiv T_4) \\
 &\equiv nR \left(T_h \ln \frac{V_X}{V_1} + T_c \ln \frac{V_4}{V_X} + \frac{T_h - T_c}{1 - \gamma} \right), && (125)
 \end{aligned}$$

poiché $V_2 = V_3 \equiv V_X$. In questo tipo di ciclo di Arrott, il lavoro di *compressione adiabatica* subito *dal* gas tra gli stati terminali di equilibrio 4 e 1 è dato da (cf/c Eq. (68))

$$W_{\text{ad}} \mapsto W_S = W_{14} = \frac{nR(T_h - T_c)}{1 - \gamma} \equiv -nR \left(T_h \ln \frac{V_X}{V_1} + T_c \ln \frac{V_4}{V_X} \right) < 0. \quad (126)$$

Semplificando l'Eq. (126), segue

$$T_h \ln \frac{V_X}{V_1} + T_c \ln \frac{V_4}{V_X} = \frac{T_h - T_c}{\gamma - 1}$$

e, quindi, l'uguaglianza equivalente

$$V_X^{(T_h - T_c)/T_h} \frac{V_4^{T_c/T_h}}{V_1} = e^{\frac{T_h - T_c}{(\gamma - 1)T_h}}.$$

Elevando quest'ultima espressione alla potenza $T_h/(T_h - T_c)$ -esima, si ottiene

$$V_X = \frac{V_1^{T_h/(T_h - T_c)}}{V_4^{T_c/(T_h - T_c)}} e^{\frac{1}{\gamma - 1}} \equiv \frac{V_1^{T_h/(T_h - T_c)}}{V_4^{T_c/(T_h - T_c)}} e^{C_V/R} \equiv V_2 = V_3. \quad (127)$$

Poiché lo stato X appartiene anche al ramo *adiabatico* $4 \mapsto 1$ del ciclo, le sue coordinate devono soddisfare l'equazione (43.1). Quindi, si arriva alle espressioni equivalenti

$$p_X = p_1 \left(\frac{V_1}{V_X} \right)^\gamma = p_1 V_1^\gamma \frac{V_4^{\gamma T_c/(T_h - T_c)}}{V_1^{\gamma T_h/(T_h - T_c)}} e^{\frac{\gamma}{1 - \gamma}} \equiv p_1 V_1^\gamma \frac{V_4^{\gamma T_c/(T_h - T_c)}}{V_1^{\gamma T_h/(T_h - T_c)}} e^{-C_p/R}, \quad (128.1)$$

$$\equiv p_4 \left(\frac{V_4}{V_X} \right)^\gamma = p_4 V_4^\gamma \frac{V_4^{\gamma T_c/(T_h - T_c)}}{V_1^{\gamma T_h/(T_h - T_c)}} e^{\frac{\gamma}{1 - \gamma}} \equiv p_4 V_4^\gamma \frac{V_4^{\gamma T_c/(T_h - T_c)}}{V_1^{\gamma T_h/(T_h - T_c)}} e^{-C_p/R}. \quad (128.2)$$

La temperatura T_X è ottenibile combinando l'equazione di stato fondamentale (2) con le Eq.i (43.1), (127), (128.1) (o (128.2)) e (19). Con un po' di algebra elementare ma noiosa, risulta:

$$T_X = \frac{p_X V_X}{nR} = \frac{p_1 V_1^\gamma}{enR} \frac{V_4^{(\gamma - 1)T_c/(T_h - T_c)}}{V_1^{(\gamma - 1)T_h/(T_h - T_c)}} \equiv \frac{p_1 V_1}{enR} \left(\frac{V_4}{V_1} \right)^{RT_c/(C_V(T_h - T_c))} \quad (129.1)$$

$$= \frac{p_4 V_4^\gamma}{enR} \frac{V_4^{(\gamma - 1)T_c/(T_h - T_c)}}{V_1^{(\gamma - 1)T_h/(T_h - T_c)}} \equiv \frac{p_4 V_4}{enR} \left(\frac{V_4}{V_1} \right)^{RT_h/(C_V(T_h - T_c))}, \quad (129.2)$$

dove, $e \equiv 2.718\dots$; C_V e C_p sono generalizzabili con gli ovvî integrali $\langle C_V \rangle$ e $\langle C_p \rangle$.

Una *stima* della quantità di calore rilasciata nel processo *isocoro* ($dV \equiv 0$) è ricavabile dalla 1ª Legge della Termodinamica, anche per ciascuna delle frazioni separate da X :

$$Q_{\text{ex},2X} \equiv \Delta U_{V,2X} = n \langle C_V \rangle_{2X} (T_X - T_2) < 0,$$

$$Q_{\text{ex},X3} \equiv \Delta U_{V,X3} = n \langle C_V \rangle_{X3} (T_3 - T_X) < 0$$

e, quindi,

$$Q_{\text{ex},23} \equiv \Delta U_{23} = Q_{\text{ex},2X} + Q_{\text{ex},X3} = n \langle C_V \rangle_{23} (T_c - T_h) < 0. \quad (130)$$

- nel piano $S \times T$ di Kelvin,

un diagramma qualitativo del Ciclo di Arrott 1-2-3-4-1 è riportato nella Fig. 10-b:

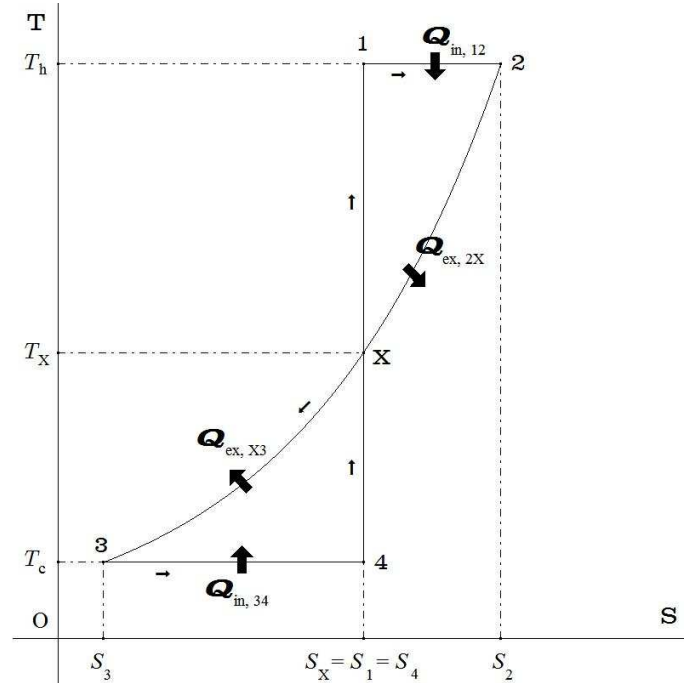


Fig. 10-b – Il Ciclo di Arrott 1-2-3-4-1 nel piano $S \times T$

Le Eq.i (35) e (32.1) forniscono le espressioni di S_X e di T_X , prontamente collegabili alle Eq.i (127), ..., (130):

$$S_X = S_2 + n \int_{T_h}^{T_X} \frac{C_V(T)}{T} dT \equiv S_2 + n \langle C_V/T \rangle_{2X} (T_X - T_h) \equiv S_1 \equiv S_4, \quad (131)$$

$$T_X = T_h e^{\frac{1}{n} \int_{S_2}^{S_X} \frac{dS}{C_V(S, \dots)}} \equiv T_h e^{\frac{1}{n} \langle C_V^{-1} \rangle_{(S_X - S_2)}}. \quad (132)$$

3.2.4.2 Lo stato X del ciclo di Arrott con due espansioni isobare

Sia l'analisi che il procedimento seguiti per il ciclo 1-2-3-4-1 sono ripetibili *in modo identico* quando le espansioni isoterme vengano sostituite da espansioni *isobare*, alle pressioni p_{max} e p_{min} . I calcoli – elementari – sono lasciati come esercizio personale; espressioni risultanti, relative a entrambi i piani termodinamici *di Joule-Clausius* e *di Kelvin*, sono riportate qui di seguito. Assegnata una forma realistica (continua) di $C_p \equiv C_p(T)$ e osservato, dalle Fig. 11-a e 11-b, che

$$V_1 < V_2 = V_3 \equiv V_X < V_4,$$

$$\begin{aligned} p_3 = p_4 &\equiv p_{\min} < p_1 = p_2 \equiv p_{\max}, \\ S_3 < S_1 = S_4 &\equiv S_X < S_2, \\ T_3 < T_4 < T_X &< T_1 < T_2, \end{aligned}$$

seguono, riguardo alle coordinate termodinamiche dello stato X ,

$$V_X = \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{p_{\max} V_1 - p_{\min} V_4}{p_{\max} - p_{\min}} \equiv n \langle C_p \rangle_{41} \frac{T_1 - T_4}{p_{\max} - p_{\min}}, \quad (133)$$

con l'implicazione evidente che $T_4 < T_1 \iff p_{\min} V_4 < p_{\max} V_1$,

$$p_X = p_{\max} \left(\frac{V_1}{V_X} \right)^\gamma \equiv p_{\min} \left(\frac{V_4}{V_X} \right)^\gamma, \quad (134)$$

$$T_X = \frac{p_X V_X}{nR} = \frac{p_{\max} V_1^\gamma}{nR} V_X^{1-\gamma} = \frac{p_{\min} V_4^\gamma}{nR} V_X^{1-\gamma} \equiv T_h e^{\frac{1}{n} \langle C_V^{-1} \rangle (S_X - S_2)}, \quad (135)$$

$$S_X = S_2 + n \int_{T_2}^{T_X} \frac{C_V(T)}{T} dT \equiv S_2 + n \langle C_V / T \rangle_{2X} (T_X - T_2), \quad (136)$$

Alle precedenti coordinate, sono connesse relazioni energetiche quali, e.g.,

$$Q_{\text{ex}} = \Delta U_{23} = n \langle C_V \rangle_{23} (T_3 - T_2) = -\frac{n}{R} \langle C_V \rangle_{23} \langle C_p \rangle_{23} (T_1 - T_4), \quad (137)$$

$$Q_{p,34} \equiv \Delta H_{34} = n \langle C_p \rangle_{34} (T_4 - T_3) \equiv \gamma_{34} \Delta U_{34} = n \gamma_{34} \langle C_V \rangle_{34} (T_4 - T_3). \quad (138)$$

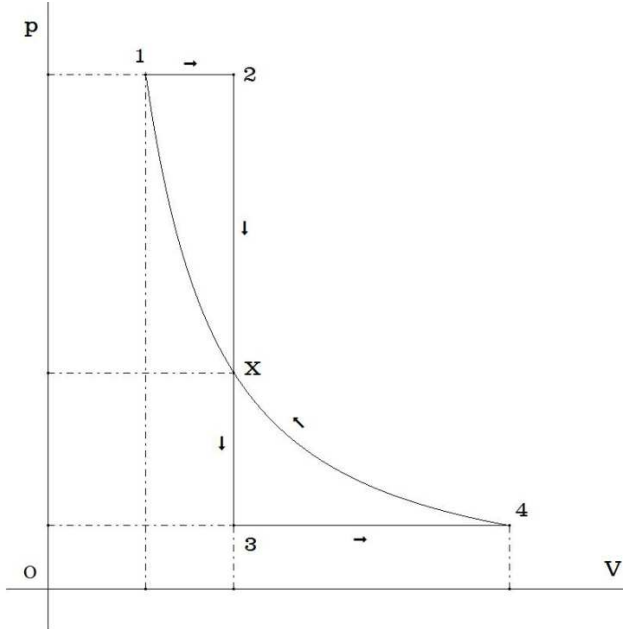


Fig. 11-a – Il Ciclo di Arrott 1-2-3-4-1 nel piano $V \times p$

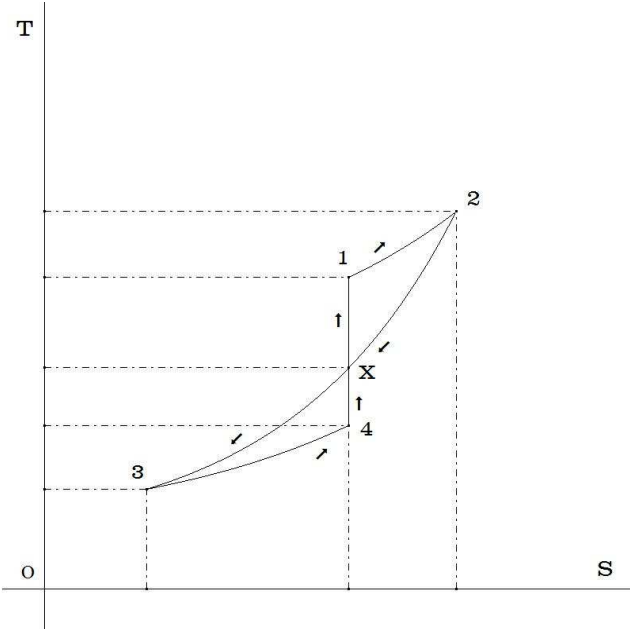


Fig. 11-b – Il Ciclo di Arrott 1-2-3-4-1 nel piano $S \times T$

Si osservi che, nel piano di *Joule-Clausius*, l'implicazione

$$V_1 < V_X \equiv V_2 \equiv V_3 < V_4 \iff p_3 \equiv p_4 < p_X < p_1 \equiv p_2$$

corrisponde, nel *piano di Kelvin*, all'implicazione

$$S_3 < S_X \equiv S_1 \equiv S_4 < S_2 \iff T_3 < T_4 < T_X < T_1 < T_2.$$

Infine, nella Fig. 11-b, è mostrata la pendenza del cammino *isocoro* $2 \mapsto 3$ *maggiore* di quelle dei cammini *isobari* $1 \mapsto 2$ e $3 \mapsto 4$, come fissato dalla Dsg. (31).

□

Confronto con un ciclo ‘realistico’

La panoramica quantitativa precedente sui principi dei processi termodinamici ciclico-idrostatici puri quasi-statici in regime di Gas Ideale andrebbe confrontata attentamente con l’evoluzione del *Ciclo di Rankine-Hirn* del Vapore di H_2O leggera, dall’assorbimento di calore, e.g., dal nocciolo di un reattore elettro-nucleare PWR, alla conversione termica in energia (meccanica) di rotazione delle turbine, all’efficienza/ciclo e al lavoro utile eseguibile (e.g., v. il phys-notebook: Argomenti sulla vaporizzazione ordinaria dell’acqua leggera: ° Il ciclo termodinamico di Rankine-Hirn etc.). ■

Problema 5

Si verifichi che, per una trasformazione *isocora quasi-statica* del *Gas Ideale* nel piano $V \times p$ tra due stati terminali di equilibrio, (V_0, p_0) e (V, p) , il *calore* scambiato (entrante\uscente) dal sistema ha valore *opposto* a quello del *lavoro* *adiabatico-reversibile* (\equiv *iso-entropico*) eseguito tra le linee *isoterme* T_0 e T , alle quali, i due stati terminali della trasformazione appartengono:

$$Q_V = nC_V(T)(T - T_0) \equiv \frac{pV - p_0V_0}{\gamma(T) - 1} = -W_S \geq 0. \quad (139)$$

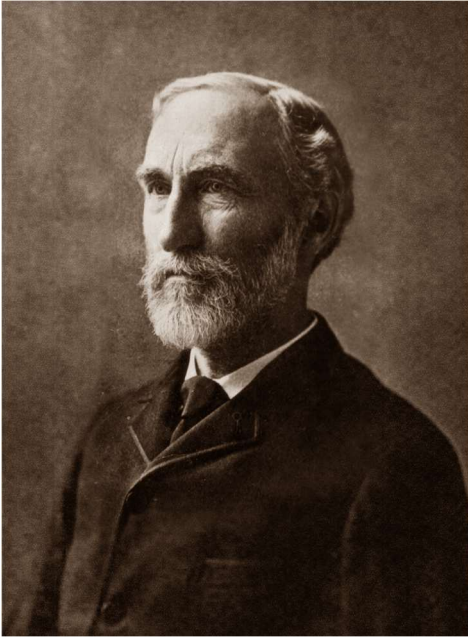
Problema 6

Per aumentare il rendimento della *macchina di Carnot* operante, inizialmente, tra le temperature T_c e T_h del *Gas Ideale* ($T_c < T_h$), si verifichi che è più conveniente *diminuire* T_c di $\Delta T \equiv T_h - T_c$ che non *aumentare* T_h della *stessa* quantità ΔT . Perché questa ‘inerzia’ termica?

Problema 7

Nel *piano di Joule*, si consideri una quantità data di *sostanza pura* (qui, di *Gas Ideale*), della quale, si conosca una famiglia di linee *adiabatiche*.

Partendo da considerazioni fondamentali sui cicli termodinamici, si concluda che *non può* esistere alcuna coppia di tali linee aventi uno stato in comune. ■■■



Josiah Willard Gibbs (1839-1903)

Relazioni Termodinamiche Formali

4.1 Relazioni analitiche generali e applicazioni ([⁴], [⁷], [¹¹], [¹²], [¹³], [¹⁴])

L'equazione $g(x, y, z) = 0$ rappresenta, in forma implicita, una *superficie* generica nello spazio euclideo 3-dim $X \times Y \times Z$. Nella discussione seguente, si assuma che sia, almeno, $g \in \mathcal{C}^1$. Allora, nell'insieme aperto *massimale* in cui è $\nabla g(x, y, z) \neq \mathbf{0}$ (condizione di *regolarità*), si ha (*Teorema di Dini 'globale'*), se $g'_z(x, y, z) \neq 0$, che $g(x, y, z) = 0$ rappresenta il grafico della funzione

$$z = z(x, y) \tag{140.1}$$

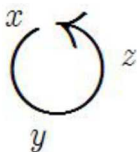
o, se $g'_y(x, y, z) \neq 0$, quello della funzione

$$y = y(x, z) \tag{140.2}$$

o, infine, se $g'_x(x, y, z) \neq 0$, quello della funzione

$$x = x(y, z). \tag{140.3}$$

Fig. 10



La scelta delle due variabili *indipendenti* – che fissa la variabile *dipendente* dalle altre due – è, formalmente, arbitraria, i.e., risponde a criteri di convenienza nel trattamento di un modello fisico.

Come già traspare dalle forme (140.1), (140.2) e (144.3), si è assunto convenzionalmente di scrivere *qualsiasi* relazione tra le variabili x, y, z , secondo la loro *sequenza ciclica destrorsa*, indicata in Fig. 10.

Così, e.g., se in una relazione formalmente corretta si sostituisce x con y , si devono sostituire *simultaneamente* y con z e z con x per determinare una relazione altrettanto corretta formalmente e *implicita* dalla precedente. Le sostituzioni possono essere iniziate a partire da qualsiasi variabile, procedendo in senso sia orario che anti-orario. La correttezza delle relazioni dedotte è garantita dalla condizione *sufficiente* di *esistenza* e *unicità* espressa dal *Teorema di Dini* in versione *globale*.

Ora, i differenziali delle forme (140.1) e (140.3) si scrivono, rispettivamente,

$$dz = \left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_y dx + \left. \frac{\partial z}{\partial y} \right|_x dy, \quad (141)$$

$$dx = \left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z dy + \left. \frac{\partial x}{\partial z} \right|_y dz. \quad (142)$$

Sostituendo l'elemento dx contenuto nell'Eq. (141) con l'espressione fornita dall'Eq. (142) e riordinando i termini, si trova che

$$\left(\left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_y \left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z + \left. \frac{\partial z}{\partial y} \right|_x \right) dy + \left(\left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_y \left. \frac{\partial x}{\partial z} \right|_y - 1 \right) dz = 0. \quad (143)$$

Data la completa generalità dei comportamenti delle variabili x, y, z , l'Eq. (143) risulta vera *sse* risulta *simultaneamente*, $\forall \{x, y, z\}$,

$$\begin{cases} \left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_y \left. \frac{\partial x}{\partial z} \right|_y - 1 = 0 \\ \left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_y \left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z + \left. \frac{\partial z}{\partial y} \right|_x = 0 \end{cases},$$

i.e., rispettivamente,

$$\left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_y = \left(\left. \frac{\partial x}{\partial z} \right|_y \right)^{-1}, \quad (144)$$

$$\left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_y \left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z = - \left. \frac{\partial z}{\partial y} \right|_x. \quad (145)$$

Inoltre, applicando la proprietà di *inversione* (144) al membro *destro* dell'Eq. (145), si ricava il risultato interessante

$$\left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z \left. \frac{\partial y}{\partial z} \right|_x \left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_y = -1, \quad (146)$$

in cui è evidente il concatenamento *ciclico (destrorso)* delle variabili.

Come applicazione, si consideri il caso di un sistema idrostatico puro descritto assegnando la terna (ciclica) di variabili termodinamiche $\{x, y, z\} \equiv \{V, p, T\}$. Allora,

Esempio 1

$$\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T = \left(\left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T \right)^{-1}, \quad \text{per una trasformazione } \textit{isoterma},$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_p = \left(\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \right)^{-1}, \quad \text{per una trasformazione } \textit{isobara},$$

$$\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = \left(\left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_V \right)^{-1}, \quad \text{per una trasformazione } \textit{isocora};$$

Esempio 2

$$\left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_p = -1,$$

quindi,

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V &= - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p, \\ \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_p &= - \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T, \\ \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_p \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T &= - \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_V. \end{aligned}$$

Ovviamente, valgono anche le *inverse* (\equiv reciproche) di tutte le relazioni sviluppate negli **Esempi 1 e 2** precedenti. □

Ora, si riconsideri l'Eq. (140.1), assumendo che le variabili x e y siano, a loro volta, dipendenti da un'ulteriore variabile comune, ξ ; in altri termini, che sia $z = z(\xi) \equiv z(x(\xi), y(\xi))$.

Si può scrivere formalmente la derivata ordinaria totale $dz/d\xi$ 'dividendo' formalmente tutta l'Eq. (135) per $d\xi$,

$$\frac{dz}{d\xi} = \left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_y \frac{dx}{d\xi} + \left. \frac{\partial z}{\partial y} \right|_x \frac{dy}{d\xi}.$$

L'imposizione del vincolo $y = \text{costante}$ riduce l'Eq. (147) alla forma

$$\left. \frac{\partial z}{\partial \xi} \right|_y = \left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_y \left. \frac{\partial x}{\partial \xi} \right|_y, \quad (148)$$

che, per la proprietà espressa dall'Eq. (144), equivale alla concatenazione

$$\left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_y \left. \frac{\partial x}{\partial \xi} \right|_y \left. \frac{\partial \xi}{\partial z} \right|_y = 1. \quad (149)$$

Esempio 3

Data la quaterna ordinata $\{x, y, z, \xi\} \equiv \{p, S, V, T\}$, *ciclica* vs. le prime tre, $\{p, S, V\}$, l'Eq. (148) dà la combinazione *iso-entropica*

$$\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_S = \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_S \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_S,$$

i.e., per l'Eq. (149),

$$\left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_S \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_S \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S = 1.$$

Un ultimo caso di interesse applicativo è il seguente:

sia la variabile z esprimibile come funzione delle variabili x e ψ . Sia ψ , a sua volta, dipendente

da x stessa e da un'altra variabile, y . Formalmente, la situazione corrisponde alla scrittura

$$z \equiv z(x, y) = z(x, \psi(x, y)). \quad (150)$$

Allora, differenziando la forma composta (150), si ha

$$\begin{aligned} dz &= \left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_{\psi} dx + \left. \frac{\partial z}{\partial \psi} \right|_x d\psi \\ &= \left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_{\psi} dx + \left. \frac{\partial z}{\partial \psi} \right|_x \left(\left. \frac{\partial \psi}{\partial x} \right|_y dx + \left. \frac{\partial \psi}{\partial y} \right|_x dy \right). \end{aligned} \quad (151)$$

Dividendo *formalmente* l'Eq. (151) per dx e imponendo il vincolo $y = \text{costante}$, risulta

$$\left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_y = \left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_{\psi} + \left. \frac{\partial z}{\partial \psi} \right|_x \left. \frac{\partial \psi}{\partial x} \right|_y. \quad (152)$$

La struttura dell'Eq. (152) è evidente: quando, nell'Eq. (150), la variabile fondamentale y è tenuta costante, la dipendenza *totale* di z da x [a *sinistra* nell'Eq. (152)] si ottiene sovrapponendo la sua parte *esplicita* e la sua parte *composta* attraverso ψ [a *destra* nell'Eq. (151)].

Esempio 4

L'assegnazione della quaterna ordinata di variabili termodinamiche $\{x, y, z, \psi\} \equiv \{p, H, T, V\}$, *ciclica* vs. le prime tre, $\{p, H, T\}$, per la quale valga il modello $T \equiv T(p, H) = T(p, V(p, H))$ di dipendenza funzionale, implica la relazione

$$\left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_H = \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_V + \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_p \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_H$$

nel regime *iso-entalpico*, consistente con l'Eq. generale (152).

Pertanto, dalla *ciclicità* della terna ordinata $\{p, H, T\}$ di variabili vs. la variabile di composizione parziale V , valgono anche le relazioni rispettive

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p &= \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_V + \left. \frac{\partial H}{\partial V} \right|_T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p, & \text{in regime } \textit{isobaro}, \\ \left. \frac{\partial p}{\partial H} \right|_T &= \left. \frac{\partial p}{\partial H} \right|_V + \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_H \left. \frac{\partial V}{\partial H} \right|_T, & \text{in regime } \textit{isoterma}. \end{aligned}$$

■

4.2 Espansività e Compressibilità

Il parametro *espansività* per un sistema idrostatico puro è caratteristico del regime *isobaro*, essendo definito dall'espressione generale

$$\beta_p := \left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p. \quad (153)$$

Per il *Gas Ideale*, l'Eq. (2) fornisce prontamente l'*espansività ideale*

$$\beta_p = \frac{1}{T}, \quad (153.1)$$

significativamente (!) proporzionale al parametro macroscopico $\beta := (k_B T)^{-1}$ di origine statistico-semi-classica ([†]).

Circa la *compressibilità*, ne possono essere considerate le due forme più ricorrenti per i fluidi puri, quella *iso-entropica*,

$$\kappa_S := -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_S. \quad (154)$$

e quella *isoterma*,

$$\kappa_T := -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T, \quad (155)$$

Se si applica l'Eq. (155) all'Eq. (2), si trova

$$\kappa_T = \frac{1}{p}. \quad (155.1)$$

Nella ricerca di una possibile espressione per κ_S in regime di *Gas Ideale*, però, l'Eq. (2), *non* contenendo S esplicitamente, non si presta al trattamento diretto di trasformazioni *iso-entropiche* e, quindi, al calcolo esplicito di κ_S . La questione è affrontata nel paragrafo 4.3 seguente, dedicato alle *Relazioni di Maxwell*, e trova una risposta nelle Eq.i (162) e (162.1). ■

4.3 Le Relazioni di Maxwell per il Gas Ideale (sistema VpST chiuso)

I parametri termodinamici definiti dalle Eq.i (147), (148) e (149), per i quali esistono compilazioni anche estese di valori sperimentali relativi a moltissime sostanze pure, consentono di dare una veste più 'operativa' alle quattro *Relazioni di Maxwell idrostatiche*, indicate, qui di seguito, con **M1**, **M2**, **M3** e **M4**, rispettivamente. Per una loro determinazione e discussione approfondite, si può fare riferimento a un buon testo di Termodinamica Classica, e.g., ZEMANSKI-DITTMAN, CALLEN, REIF, ABBOTT-VAN NESS, TESTER-MODELL, STOWE, etc. .

Procedendo nell'ordine dalle forme *Legendriane* generali (v. Appendice), si ha

$$\begin{aligned} \mathbf{M1}: \quad \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V &= \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_T \\ &= \left(-V \frac{\partial p}{\partial V} \Big|_T \right) \left(\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p \right), \quad \text{per l'Eq. (139), con } \{x, y, z\} \equiv \{V, T, p\}, \\ &= \frac{\beta_p}{\kappa_T}, \end{aligned} \quad (156)$$

secondo le Eq.i (147) e (149). Quindi, dalle Eq.i (147.1), (149.1) e (2), la relazione **M1** si scrive, per il *Gas Ideale*,

$$\frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V = \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_T = \frac{nR}{V}; \quad (156.1)$$

([†]) e.g., cf/c Eq. (54) nel phys-notebook: Il Modello Statistico Quasi-classico del Gas Ideale.

$$\begin{aligned}
 \mathbf{M2}: \quad \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p &= - \frac{\partial S}{\partial p} \Big|_T \\
 &= V \left(\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p \right) \equiv V \beta_p,
 \end{aligned} \tag{157}$$

che, per il *Gas Ideale*, diventa

$$\frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p = - \frac{\partial S}{\partial p} \Big|_T = \frac{nR}{p}; \tag{157.1}$$

$$\begin{aligned}
 \mathbf{M3}: \quad \frac{\partial T}{\partial V} \Big|_S &= - \frac{\partial p}{\partial S} \Big|_V \\
 &= - \frac{\partial T}{\partial S} \Big|_V \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_T, && \text{per l'Eq. (145), con } \{x, y, z\} \equiv \{S, V, T\}, \\
 &= - \frac{T}{nC_V} \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V, && \text{per l'Eq (29) e la relazione M1,} \\
 &= - \frac{T \beta_p}{nC_V \kappa_T},
 \end{aligned} \tag{158}$$

dall'Eq. (150) e con $C_V \equiv C_V(p, S, \dots)$, in generale.

Nel caso del *Gas Ideale*, ricorrendo all'Eq. (150.1), la relazione **M3** assume, allora, la forma

$$\frac{\partial T}{\partial V} \Big|_S = - \frac{\partial p}{\partial S} \Big|_V = - \frac{p}{nC_V(T)}; \tag{158.1}$$

$$\begin{aligned}
 \mathbf{M4}: \quad \frac{\partial T}{\partial p} \Big|_S &= - \frac{\partial V}{\partial S} \Big|_p \\
 &= - \frac{\partial T}{\partial S} \Big|_p \frac{\partial S}{\partial p} \Big|_T, && \text{per l'Eq. (145), con } \{x, y, z\} \equiv \{S, p, T\}, \\
 &= - \frac{T}{nC_p} \left(- \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p \right), && \text{per l'Eq (30) e la relazione M2,} \\
 &= \frac{TV}{nC_p} \left(\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p \right) \equiv \frac{TV \beta_p}{nC_p},
 \end{aligned} \tag{159}$$

dall'Eq. (156) e con $C_p \equiv C_p(V, S, \dots)$, in generale.

Specializzata per il *Gas Ideale*, ricorrendo all'Eq. (153), la relazione **M4** diventa

$$\frac{\partial T}{\partial p} \Big|_S = - \frac{\partial V}{\partial S} \Big|_p = \frac{V}{nC_p(T)}. \tag{159.1}$$

■

4.4 Altre applicazioni analitiche al Gas Ideale

4.4.1 Variazioni Isoterma e Iso-entropica di p vs. V

Per una sostanza pura *qualsiasi* in regime *isotermo*, l'Eq. (155) dà

$$\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T = -\frac{1}{V\kappa_T}. \quad (160)$$

Analogamente, l'Eq. (154) fornisce, per il regime *iso-entropico*,

$$\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_S = \frac{1}{V\kappa_S} \quad (161.1)$$

$$= \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_S \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S, \quad \text{dall'Eq. (148),}$$

$$= \frac{nC_p}{TV\beta_p} \left(-\frac{T\beta_p}{nC_V\kappa_T} \right), \quad \text{dalle relazioni M4 e M3,}$$

$$= -\frac{\gamma}{V\kappa_T}. \quad (161.2)$$

Dal confronto tra le Eq.i (160) e (161.2), si conclude immediatamente che le linee *iso-entropiche*, per una sostanza pura *qualsiasi*, sono *più ripide* di quelle *isoterme* nel piano di *Joule-Clausius* $V \times p$ per un fattore $\gamma (> 1)$, coerentemente con la loro rappresentazione nel *piano di Kelvin* $S \times T$, come è stato già osservato.

Inoltre, l'uguaglianza tra le espressioni (161.1) e (161.2), porta immediatamente alla *conclusione generale*, valida per ogni sostanza pura, che

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \gamma \equiv \frac{C_p}{C_V}. \quad (162)$$

Dall'Eq. (155.1) per il *Gas Ideale*, l'Eq. (162) dà l'equazione cercata, da associare all'Eq. (154),

$$\kappa_S = \frac{1}{p\gamma(T)} \equiv \frac{C_V(T)}{pC_p(T)}. \quad (162.1)$$

4.4.2 Espansione Libera ed Espansione Strozzata in regime di Gas Ideale

È noto che un controllo approssimativo dell'*espansione libera*, un processo peraltro *irreversibile*, è fornito dal cosiddetto *coefficiente di Joule*,

$$\mu_J := \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_U. \quad (163)$$

Analogamente, nell'analisi di un'*espansione strozzata (throttling)* – anche questa è un processo *irreversibile* –, si introduce il *coefficiente di (Joule-)Kelvin*,

$$\mu_K := \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_H. \quad (164)$$

Ora, è immediato osservare che, nel caso del *Gas Ideale*, sia μ_J che μ_K sono *nulli* perché sia U che H si riducono a funzioni della *sola* temperatura in tale regime.

Quindi, viene naturale riferirsi a μ_J e a μ_K come a parametri *evanescenti* per un gas *reale* soggetto a *rarefazione progressiva*. Si può dare una giustificazione formale di ciò simulando la mediazione parziale di un regime *iso-entropico* durante i processi reali rispettivi. Infatti,

4.4.2.J

con la scelta conveniente della quaterna ordinata di variabili termodinamiche $\{x, y, z, \psi\} \equiv \{V, U, T, S\}$, dall'Eq. (152), mediante il modello $T \equiv T(V, U) = T(V, S(V, U))$, si scrive

$$\mu_J \equiv \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_U = \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S + \left. \frac{\partial T}{\partial S} \right|_V \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_U. \quad (165)$$

Poi, dalla forma differenziale (25), dedotta, la derivata totale

$$\frac{dS}{dV} = \frac{1}{T} \frac{dU}{dV} + \frac{p}{T},$$

il vincolo $U = \text{costante}$ fornisce l'uguaglianza

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_U = \frac{p}{T}. \quad (166)$$

Ora, introducendo i risultati espressi dalle Eq.i (29) e (166) nell'Eq. (165), si ha, in generale,

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S = \mu_J - \frac{p}{nC_V(T)}. \quad (167)$$

Pertanto, l'Eq. (167) riproduce proprio l'Eq. (158.1), specifica della relazione **M3** nel limite del regime di *Gas Ideale*, i.e., quando $\mu_J \rightarrow 0$. Inoltre, dal confronto tra le Eq.i (167) e (158), si conclude che, per *qualsiasi* sostanza pura, risulta

$$\mu_J = \frac{1}{nC_V(T)} \left(p - \frac{T\beta_p}{\kappa_T} \right). \quad (168)$$

4.4.2.K

Il trattamento del *coefficiente di (Joule-)Kelvin* μ_K procede in modo identico a quello di μ_J . Qui, la scelta conveniente della quaterna ordinata di variabili termodinamiche, $\{x, y, z, \psi\} \equiv \{p, H, T, S\}$, genera, dal modello $T \equiv T(p, H) = T(p, S(p, H))$, l'equazione

$$\mu_K \equiv \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_H = \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_S + \left. \frac{\partial T}{\partial S} \right|_p \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_H. \quad (169)$$

secondo l'Eq. generale (152). Poi, dalla forma differenziale (26), dedotta la derivata totale

$$\frac{dS}{dp} = \frac{1}{T} \frac{dH}{dp} - \frac{V}{T},$$

il vincolo $H = \text{costante}$ fornisce l'uguaglianza

$$\left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_H = -\frac{V}{T}. \quad (170)$$

Ora, introducendo i risultati espressi dalle Eq.i (30) e (170) nell'Eq. (169), si ha, in generale,

$$\left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_s = \mu_K + \frac{V}{n C_p(T)}. \quad (171)$$

Pertanto, l'Eq. (171) riproduce proprio l'Eq. (159.1), specifica della relazione M4 nel limite del regime di *Gas Ideale*, i.e., quando $\mu_K \rightarrow 0$. Inoltre, dal confronto tra le Eq.i (171) e (159), si conclude che, per *qualsiasi* sostanza pura, risulta

$$\mu_K = \frac{V}{n C_p(T)} (T \beta_p - 1). \quad (172)$$

■

Problema 8

Si verifichi che le relazioni $-TdS$ generali del **Problema 3** possono essere scritte, rispettivamente, nelle forme alternative, particolarmente convenienti quando si disponga dei dati calorimetrici di sistemi *di composizione costante*,

$$\begin{aligned} 8.1 \quad dQ|_{\text{rev}} &\equiv TdS = C_V dT + \frac{\beta_p T}{\kappa_T} dV; \\ 8.2 \quad dQ|_{\text{rev}} &\equiv TdS = C_p dT - V \beta_p T dp; \\ 8.3 \quad dQ|_{\text{rev}} &\equiv TdS = \frac{C_V \kappa_T}{\beta_p} dp + \frac{C_p}{\beta_p V} dV. \end{aligned}$$

Problema 9

Partendo dall'uguaglianza tra le relazioni $-TdS$ generali 3.1 e 3.2 del **Problema 3**, si dimostri la fondamentale *Relazione di Mayer generalizzata* (v., e.g., [2], § 9-7, e [4], Eq. (3.56)),

$$9.1 \quad C_p - C_V = -T \left(\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \right)^2 \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T \equiv \frac{TV \beta_p^2}{n \kappa_T},$$

verificando che $\left. \partial p / \partial V \right|_T < 0$. In Natura, *per ogni sostanza pura nota di composizione costante*, la relazione 9.1 vale senza eccezioni. Che cosa si può indurre, nel limite $T \rightarrow 0$, riguardo al valore sia di C_p che di C_V ?

Quindi, si verifichi, nel caso del *Gas Ideale*, che

$$9.2 \quad \frac{TV \beta_p^2}{n \kappa_T} = R \quad (\text{v. Eq. (17)}).$$

Problema 10

Come estensione dal modello del *Gas Ideale* alle *sostanze pure reali* in fase gassosa, si consideri, un sistema di n moli di *Gas di van der Waals* all'equilibrio termodinamico. Di tale sistema, si suppongano note le grandezze $p = p(V, T)$, $S = S(V, T)$ e $C_p = C_p(V, T)$.

- Si determini un'espressione integrale generale di $H = H(V, T)$, l'*Entalpia* del sistema;
- si determini un'*equazione di stato* per il sistema in regime *adiabatico-reversibile*.

Soluzione

Per una sostanza pura reale in equilibrio termodinamico, dividendo per dV la forma differenziale (25) della *I^a Legge* e, quindi, specializzando l'equazione ottenuta a una trasformazione *isoterma*, si arriva alla *I^a Equazione dell'Energia Interna* (v. **Problema 1**, 1.1) mediante la relazione di Maxwell **M1**,

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V - p. \quad (\text{P10.1})$$

- Se la sostanza pura in fase gassosa obbedisce all'*equazione di stato di van der Waals*, si calcolano

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}, \quad (\text{P10.2})$$

$$\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_T = \frac{nR}{V - nb}. \quad (\text{P10.3})$$

Sostituendo le espressioni (P10.2) e (P10.3) nell'Eq. (P10.1), risulta

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = \frac{an^2}{V^2} \quad (\text{P10.4})$$

e, quindi,

$$\begin{aligned} dU(V, T) &\equiv \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV + \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT \\ &= \frac{an^2}{V^2} dV + nC_V(V, T) dT. \end{aligned} \quad (\text{P10.5})$$

Dall'integrazione dell'Eq. (P10.5) ($T' \in [T_0, T] \wedge V' \in [V_0, V]$),

$$\Delta U \equiv U - U_0 = n \int_{T_0}^T C_V(V, T') dT' - an^2 \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0} \right),$$

segue l'espressione generale dell'*Energia Interna* per il *Gas di van der Waals*:

$$U = n \int_{T_0}^T C_V(V, T') dT' - \frac{an^2}{V} + \xi_0, \quad (\text{P10.6})$$

avendo indicato con ξ_0 il complesso delle costanti di integrazione esplicite iniziali (U_0, \dots).

Un'espressione integrale dell'*Entalpia* del sistema è ricavabile dalla definizione $H := U + pV$. Infatti, essendo nota C_p , con l'Eq. (P10.6) e il risultato **9.1** nel problema precedente, si scrive

$$H = n \int_{T_0}^T \left(C_p(V, T') - \frac{TV\beta_p^2}{n\kappa_T} \right) dT' - \frac{an^2}{V} + \mathcal{E}_0, \quad (\text{P10.8})$$

indicando con \mathcal{E}_0 il nuovo complesso di costanti di integrazione *esplicite* iniziali (H_0, \dots);

b. un processo *adiabatico-reversibile* è *iso-entropico* ($dS = 0$). Dalle Eq.i (25) e (P10.2), si ha

$$dU = -\left(\frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2}\right)dV. \quad (\text{P10.8})$$

Eliminato dU tra l'Eq. (P10.8) e l'Eq. generale (P10.5) e separate le variabili V e T , si arriva a

$$\frac{C_V}{T} dT = -\frac{R}{V-nb} dV. \quad (\text{P10.9})$$

Il risultato semi-simbolico dell'integrazione dell'Eq. (P10.9),

$$\int_{T_0}^T \frac{C_V(V, T')}{T'} dT' = -R \ln\left(\frac{V-nb}{V_0-nb}\right), \quad (\text{P10.9})$$

può essere posto nella forma esponenziale equivalente

$$(V-nb)^R e^{\int_{T_0}^T \frac{C_V(V, T')}{T'} dT'} = \alpha_0, \quad (\text{P10.10})$$

dove è $\alpha_0 \equiv (V_0 - nb)^R = \text{costante}$.

L'espressione (P10.10) costituisce la forma generale dell'equazione di stato del *Gas di van der Waals* in regime *adiabatico-reversibile (iso-entropico)*. In ogni caso, la sua forma applicabile dipende dal calcolo dell'integrale nell'esponente, i.e., dalla conoscenza esplicita di C_p . Ad esempio, se C_p rimane sostanzialmente *invariato* nell'intervallo di temperature $[T_0, T]$ di interesse, l'Eq. (P10.10) si riduce alla forma

$$(V-nb)T^{C_V/R} = \bar{\alpha}_0. \quad (\text{P10.10.1})$$

con $\bar{\alpha}_0 \equiv (V_0 - nb)T_0^{C_V/R} = \text{costante}$.

■

Nei processi di formazione stellare, il regime avviato dal collasso di una nube molecolare instaura la sorgente da cui una *protostella*, intesa come massa gassosa *auto-gravitante*, assorbe energia in modo continuo. Con la stabilizzazione del regime di contrazione gravitazionale, la proto-stella tende a una configurazione di equilibrio idrostatico.

La compressione della massa evolve rallentando, mentre la temperatura interna *aumenta* fino a innescare reazioni di fusione, prevalentemente, di ${}^1_1\text{H}$ in ${}^3_2\text{He}$ e in ${}^4_2\text{He}$. Queste liberano energia nel sistema, contrastando ulteriormente la contrazione gravitazionale che, però, resta ancora il regime *dominante*.

Le reazioni nucleari alimentano la luminosità della proto-stella: *inizialmente*, per effetto della contrazione *persistente*, il volume e, quindi, la pressione ne diminuiscono la luminosità; *successivamente*, con l'aumento graduale del numero di eventi di fusione, la temperatura e la luminosità riprendono a *crescere*, fino al raggiungimento temporaneo di una *massa critica* di ${}^3_2\text{He}$, di ${}^4_2\text{He}$ e di nuclei più pesanti che equilibra la contrazione (equilibrio *termo-gravitazionale*).

Problema 11

Una nebulosa di gas e di polveri si contrae sotto l'azione delle forze auto-gravitanti, raggiungendo l'equilibrio termo-gravitazionale. La nebulosa può essere rappresentata, in prima approssimazione, come un sistema idrostatico *chiuso* (quindi, di composizione uniforme) mediante le sole tre coordinate macroscopiche $\{V, p, T\}$.

I dati spettrometrici indicano che la temperatura T della nebulosa, in una certa regione Ω , dipende sostanzialmente dal volume V e dalla pressione p , crescendo in modo *accelerato* ($d^2T > 0$).

1. Si esprima d^2T in Ω attraverso la sola Energia (termica) Interna $U = U(\boldsymbol{\eta}) \in C^2(\Omega)$, con $\boldsymbol{\eta} := (V, p, T)^\dagger$, (vettore-colonna delle tre coordinate) attraverso l'analisi del *segno* della forma quadratica $(\nabla U \cdot d\boldsymbol{\eta})^{(2)}$, tale da rappresentare in Ω , coerentemente, l'azione *attrattiva* delle forze gravitazionali nel regime di equilibrio contro l'espansione termica *repulsiva* che si sviluppa nella nebulosa;
2. si determini un'equazione risolvente per il raggio r_e di equilibrio termo-gravitazionale, basandola sul modello elementare classico della *sfera solida* di densità di massa ρ , *uniforme* entro un raggio di *tolleranza* $R (> r_e)$.

Soluzione

Sarà, qui, utilizzata la *notazione sintetica* per le derivate parziali, e.g., $U'_V := \partial U / \partial V$, etc. .

1. Al raggio (medio) r_e di equilibrio del sistema-nebulosa, l'energia *totale* $\mathcal{U} \equiv U_g(r) + U(\boldsymbol{\eta})$ *si annulla*, con il termine gravitazionale costante $U_g(r_e) < 0$. Auto-alimentandosi la produzione di energia dai processi di fusione ed essendo $-|U_g(r_e)| + U(\boldsymbol{\eta}) = 0$, si ha che $d\mathcal{U}(r_e, \boldsymbol{\eta}) \equiv dU(\boldsymbol{\eta}) = 0$ e, quindi, $d^2U(\boldsymbol{\eta}) = 0$. D'altra parte, la forma *generale* di d^2U ,

$$d^2U := (U'_V dV + U'_p dp + U'_T dT)^{(2)} \equiv (\nabla U \cdot d\boldsymbol{\eta})^{(2)}, \quad (\text{P11.1})$$

di per sé, non mette in evidenza legami *specifici* che *possano* esistere tra le variabili V, p, T : esse appaiono come *indipendenti*.

In Ω , raggiunto l'equilibrio termo-gravitazionale (\Rightarrow luminosità stellare uniforme), risulta

$$\begin{aligned} 0 &\equiv d^2U(V, p, T(V, p)) \equiv d(dU(V, p, T)) \equiv d(U'_V dV + U'_p dp + U'_T dT) \\ &= d(U'_V dV) + d(U'_p dp) + d(U'_T dT) \\ &= d(U'_V dV) + d(U'_p dp) + ((dU'_T)dT + U'_T d^2T), \end{aligned} \quad (\text{P11.2})$$

avendo tenuto conto, riguardo al termine differenziale $d(U'_T dT)$, che solo i parametri di variazione dV e dp sono da considerarsi *indipendenti* tra loro, mentre $dT \equiv T'_V dV + T'_p dp$ dipende da questi, chiaramente.

Espandendo ulteriormente l'Idn. (P11.2) e applicando il *Teorema di Schwarz* dove appropriato, si scrive

$$\begin{aligned} 0 &\equiv d^2U(V, p, T(V, p)) \\ &= \left(\frac{\partial U'_V}{\partial V} dV + \frac{\partial U'_V}{\partial p} dp + \frac{\partial U'_V}{\partial T} dT \right) dV + \left(\frac{\partial U'_p}{\partial V} dV + \frac{\partial U'_p}{\partial p} dp + \frac{\partial U'_p}{\partial T} dT \right) dp + \\ &\quad \downarrow + \left(\frac{\partial U'_T}{\partial V} dV + \frac{\partial U'_T}{\partial p} dp + \frac{\partial U'_T}{\partial T} dT \right) dT + U'_T d^2T(V, p) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} dV^2 + \frac{\partial^2 U}{\partial p \partial V} dp dV + \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} dT dV \right) + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial p} dV dp + \frac{\partial^2 U}{\partial p^2} dp^2 + \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial p} dT dp \right) + \downarrow \\
 &\quad \downarrow + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} dV dT + \frac{\partial^2 U}{\partial p \partial T} dp dT + \frac{\partial^2 U}{\partial T^2} dT^2 \right) + U'_T d^2 T(V, p) \\
 &= \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} dV^2 + \frac{\partial^2 U}{\partial p^2} dp^2 + \frac{\partial^2 U}{\partial T^2} dT^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial p} dV dp + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} dV dT + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial p \partial T} dp dT \right) + \downarrow \\
 &\quad \downarrow + U'_T d(dT(V, p)) \tag{P11.3}
 \end{aligned}$$

$$= (U'_V dV + U'_p dp + U'_T dT)^{(2)} + U'_T (T'_V dV + T'_p dp)^{(2)} \tag{P11.4}$$

$$\equiv (\nabla U \cdot d\eta)^{(2)} + U'_T \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(-\frac{U'_V}{U'_T} \right) dV^2 + 2 \frac{\partial}{\partial V} \left(-\frac{U'_p}{U'_T} \right) dp dV + \frac{\partial}{\partial p} \left(-\frac{U'_p}{U'_T} \right) dp^2 \right). \tag{P11.5}$$

Si noti l'identità *Schwarziana*: $\frac{\partial}{\partial V} \left(-\frac{U'_p}{U'_T} \right) dp dV \equiv \frac{\partial}{\partial p} \left(-\frac{U'_V}{U'_T} \right) dV dp$ (il prodotto $dV dp$ è commutativo!).

Nell'Idn. (P11.4), il primo pseudo-polinomio quadratico è il differenziale generale 2° di U , quello in cui V, p, T compaiono tutte e tre come variabili *indipendenti*, mentre il secondo pseudo-polinomio quadratico ne costituisce la correzione *necessaria*, data la *dipendenza* specifica di T da V e da p .

Se i dati osservabili indicano che, in una *contrazione* gravitazionale del sistema-nebulosa, è non solo $U'_T > 0$, ovviamente, ma anche $d^2 T > 0$ (forma quadratica definita *positiva*), allora, segue che $(\nabla U \cdot d\eta)^{(2)} < 0$ (forma quadratica definita *negativa*). Tale conclusione si riflette nei monomi differenziali dell'espansione di $(\nabla U \cdot d\eta)^{(2)}$ (v. Idn. (P11.3)): infatti, la tendenza alla riduzione di V e agli aumenti simultanei di p e di T richiedono una *dominanza* della *crescita* (in valore assoluto) del lavoro $U'_V dV$ (< 0) delle *forze di volume* nella nebulosa, analoghe a forze *esterne*. Peraltro, la stessa evoluzione stellare indica che l'*aumento della massa*, conseguente all'esaurimento del combustibile ${}^1_1\text{H}$ di fusione, tende a un *sopravvento definitivo* della contrazione ($dV < 0$), i.e., della 'morte stellare', con la formazione terminale probabile di una *stella di neutroni*, se non, addirittura, di un *buco nero*.

Dunque, dall'Idn. (P11.5), la iper-superficie dell'Energia termica Interna, all'equilibrio termo-gravitazionale e soggetta, nella regione Ω , ai vincoli *fisici*

$$\begin{cases} d^2 T(V, p) > 0 \\ (\nabla U \cdot d\eta)^{(2)} \equiv (U'_V dV + U'_p dp + U'_T dT)^{(2)} < 0 \end{cases} \tag{P11.6}$$

è, in Ω , caratterizzata da un *aumento* di temperatura al 2° ordine pari a

$$d^2 T(V, p) = -\frac{(\nabla U \cdot d\eta)^{(2)}}{U'_T}; \tag{P11.7}$$

- simulando la nebulosa in equilibrio termo-gravitazionale con una distribuzione sferica di massa di raggio r_c e di densità-di-massa ρ , *uniforme* entro un raggio di tolleranza R ($> r_c$), il calcolo del *potenziale* gravitazionale in r_c , *interno* alla R -sfera di tolleranza, dà il risultato di tipo *attrattivo* ^(‡)

$$\Phi_g(r_c) \equiv \frac{GM}{2R^3} (r_c^2 - 3R^2) < 0, \tag{P11.8}$$

Poi, dall'Eq. (P11.8), si determina la *differenza di Energia Potenziale (attrattiva)* corrispondente in r_c dalla definizione dell'elemento infinitesimo $dU_g(\mathbf{r}') := \Phi_g(\mathbf{r}') dm \equiv \Phi_g(\mathbf{r}') (\rho d^3 r')$. L'integrazione in coordinate sferiche nel 'guscio' finito $\mathcal{D} = [r, R]$ procede da R al punto-campo interno r di osservazione:

^(‡) Si veda, e.g., il math-notebook: [math crumbs](#), P. 31.

$$\begin{aligned}
 \Delta U_g(\mathbf{r}) &\equiv U_g(r) - U_g(R) \\
 &= \int_{\mathcal{D}} \Phi_g(\mathbf{r}') (\rho d^3 r') = \rho \int_R^r \Phi_g(r') r'^2 dr' \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \\
 &= -4\pi \left(\frac{3M}{4\pi R^3} \right) \int_r^R \left(-\frac{GM}{2R^3} (3R^2 - r'^2) \right) (r'^2 dr') = \dots \\
 &= -\frac{3GM^2}{10R} \left(\frac{r^5}{R^5} - 5\frac{r^3}{R^3} + 4 \right) < 0.
 \end{aligned} \tag{P11.9}$$

L'Eq. (P11.9) indica che $U_g(R) \equiv 0$ e, quindi, che

$$U_g(r_e) = -\frac{3GM^2}{10R} \left(\frac{r_e^5}{R^5} - 5\frac{r_e^3}{R^3} + 4 \right) (< 0). \tag{P11.10}$$

Infine, la condizione di equilibrio termo-gravitazionale $\mathcal{U} \equiv U_g(r_e) + U(\boldsymbol{\eta}) = 0$ e la definizione $\xi := r_e/R$ forniscono l'equazione algebrica *risolvente* per r_e ($\equiv \xi R$),

$$\xi^5 - 5\xi^3 + 4 - \frac{10R}{3GM^2} U(\boldsymbol{\eta}) = 0, \tag{P11.11}$$

soggetta al vincolo evidente

$$\xi \in [0, 1]. \tag{P11.12}$$

Da questo vincolo su ξ , segue quello su $U(\boldsymbol{\eta})$ relativo all'*unica* soluzione *fisica* dell'Eq. (P11.11), che risulta *positiva* (le altre quattro sono valori comunque estranei, reali e/o complessi):

$$0 \leq U(\boldsymbol{\eta}) \leq \frac{6GM^2}{5R} \left(\equiv 2 \frac{3GM^2}{5R} \right). \tag{P11.13}$$

Il limite superiore di $U(\boldsymbol{\eta})$ corrisponde al *doppio* del lavoro gravitazionale necessario nel processo di *contrazione* 'per strati' della R -sfera di tolleranza (*). Tale raddoppio riflette la *reazione repulsiva* contestuale delle forze di volume associate alla pressione in regime di equilibrio termico (in breve: l'energia richiesta è doppia). □

Osservazione

La realistica, sia pure solo qualitativa, del modello *classico* esposto lascia dubbi seri e, comunque, è tutta da verificare. I processi di evoluzione stellare costituiscono eventi su larga scala nella materia nucleare (*nuclear soup*), per i quali, diventa essenziale disporre di strumenti statistici praticabili (anche solo numerici) per le interazioni elementari collettive sia *forti* che *deboli*. Queste, a loro volta, andrebbero contestualizzate in una Elettrodinamica di *Seconda Quantizzazione relativistico-generale*, dominata da *creazioni* e *distruzioni* continue di particelle *cariche* e *neutre* e governata da una Dinamica Interattiva che includa i *gravitoni*. Peraltro, le teorie super-simmetriche correnti sono ancora un po' ... acerbe. Inoltre, l'assunzione di una densità stellare *uniforme* è, anche in regime di equilibrio macro-idrostatico classico, *non confermata* dai dati spettrometrici né da altre deduzioni indirette. In tal senso, forse, al modello potrebbe giovare una scelta un po' più realistica di dipendenza *radiale* della densità, e.g., esponenziale *decescente*, $\rho(r) \sim \rho_0 e^{-\alpha r}$, con $\rho_0 \equiv \rho(0)$ ($\equiv \max \rho(r)$) e $\{\rho_0, \alpha\} \in (\mathbb{R}^+)^2$, nella R -sfera di tolleranza. (**)

Pertanto, manca ancora un'Astrofisica quanto-relativistica definitiva, dalla quale, si possa dedurre un *ampliamento* della Termodinamica consistente con i processi stellari e le loro fluttuazioni. Un aspetto critico resterà, con ogni probabilità, la difficoltà *estrema* di eseguire controlli sperimentali *diretti* e *replicabili*. ■■■

(*) cf/c: ALONSO, M. - FINN, E. J., *Fundamental University Physics*, VOL. II, PP. 583-584, EXAMPLE 16.13, ADDISON-WESLEY PUBL. CO. (1974);

(**) il calcolo di $\Phi_g(r)$ e quello di $U_g(r)$, con la densità $\rho(r)$ indicata, sono presentati in dettaglio nel phys-notebook: **Modelli e problemi di MECCANICA e GRAVITAZIONE Classiche**, PROBLEMA 32, PP. 42-45.



Walther Hermann Nernst (1864-1941)

5

Funzioni-potenziale Libere di Transizione di Fase

5.1 La Funzione F di Helmholtz (Energia Interna Libera)

Si consideri la definizione della *Funzione-Potenziale di Helmholtz* (funzione *Legendriana*),

$$F := U - TS. \quad (173)$$

Facendo uso delle Eq.i (8) e (36), si trova, con riferimento allo stato iniziale $(T_0; V_0; U_0; S_0)$ del *Gas Ideale* in una trasformazione *reversibile*, che

$$\begin{aligned} F &= \underbrace{n \int_{T_0}^T C_V(T') dT' + U_0}_{\equiv U} - T \underbrace{n \int_{T_0}^T \frac{C_V(T')}{T'} dT' + nR \ln \frac{V}{V_0} + S_0}_{\equiv S} \\ &= n \int_{T_0}^T C_V(T') \left(1 - \frac{T}{T'}\right) dT' - \left(nR \ln \frac{V}{V_0} + S_0\right) + U_0 \end{aligned} \quad (173.1)$$

$$\equiv F(V, T). \quad (173.2)$$

Dunque, diversamente dalla funzione *Energia Interna* U , la *Funzione-Potenziale di Helmholtz* per il *Gas Ideale* dipende *anche* dal volume, allo stesso modo di una *sostanza pura reale qualsiasi*.

Differenziando direttamente l'Eq. (173.1), si ottiene

$$\begin{aligned} dF &= - \left(n \int_{T_0}^T \frac{C_V(T')}{T'} dT' + nR \ln \frac{V}{V_0} + S_0 \right) dT - \frac{nRT}{V} dV \\ &\equiv -S dT - p dV, \quad \text{in forma differenziale generale.} \end{aligned} \quad (174)$$

In un processo *isocoro* ($V \equiv V_0$) *reversibile*, risulta

$$\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V = - \left(n \int_{T_0}^T \frac{C_V(T')}{T'} dT' + S_0 \right) \equiv -S, \quad (175)$$

che, in GP-regime, si riduce a

$$\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V = - \left(n C_V \ln \frac{T}{T_0} + S_0 \right). \quad (175.1)$$

D'altra parte, per un processo *isotermo* ($T \equiv T_0$) *reversibile*, si trova immediatamente

$$\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = - \frac{nRT_0}{V} \equiv -p, \quad (176)$$

così che la quantità differenziale

$$(dF)_T \equiv \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T dV = - \frac{nRT_0}{V} dV \equiv -dW_T \quad (177)$$

rappresenta il *lavoro isotermo* eseguito da un sistema *esterno* sul *Gas Ideale*. ■

5.2 La Funzione G di Gibbs (Entalpia Libera)

Il trattamento della funzione *Potenziale di Gibbs*, G , per il *Gas Ideale* procede in modo identico a quello per F . Dalla definizione generale (funzione *Legendriana*)

$$G := H - TS, \quad (178)$$

con riferimento allo stato iniziale ($T_0; p_0; H_0; S_0$) e ricorrendo alle Eq.i (15) e (37), si specifica l'Eq. (178) come

$$\begin{aligned} G &= n \underbrace{\int_{T_0}^T C_p(T') dT'}_{\equiv H} + H_0 - T n \underbrace{\int_{T_0}^T \frac{C_p(T')}{T'} dT'}_{\equiv S} - nR \ln \frac{p}{p_0} + S_0 \\ &= n \int_{T_0}^T C_p(T') \left(1 - \frac{T}{T'} \right) dT' - \left(nR \ln \frac{p}{p_0} - S_0 \right) + H_0 \end{aligned} \quad (178.1)$$

$$\equiv G(p, T). \quad (178.2)$$

Pertanto, *diversamente* dalla funzione *Entalpia* H , la *Funzione-Potenziale di Gibbs* per il *Gas Ideale* dipende *anche* dalla pressione, al pari di una *sostanza pura reale qualsiasi*.

Differenziando direttamente l'Eq. (178.1), si trova

$$\begin{aligned} dG &= - \left(n \int_{T_0}^T \frac{C_p(T')}{T'} dT' - nR \ln \frac{p}{p_0} + S_0 \right) dT + \frac{nRT}{p} dp \\ &\equiv -S dT + V dp, \quad \text{in forma differenziale generale.} \end{aligned} \quad (179)$$

In un processo *isobaro* ($p \equiv p_0$) *reversibile*, risulta

$$\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p = - \left(n \int_{T_0}^T \frac{C_p(T')}{T'} dT' + S_0 \right) \equiv -S, \quad (180)$$

che, in GP-regime, si riduce a

$$\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p = - \left(n C_p \ln \frac{T}{T_0} + S_0 \right). \quad (180.1)$$

Per quanto riguarda i processi *isotermi* ($T \equiv T_0$) *reversibili*, si ha

$$\left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_T = \frac{nRT_0}{p} \equiv V. \quad (181)$$

Ora, l'Eq. (62) implica che la quantità differenziale

$$(dG)_T \equiv \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_T dp = \frac{nRT_0}{p} dp \equiv -dW_T \quad (182)$$

costituisce una forma alternativa alla (177) per rappresentare l'elemento infinitesimo di *lavoro isoterma* eseguito da un sistema *esterno* sul *Gas Ideale*. Comunque, va notato che l'uguaglianza $(dG)_T = -dW_T$ è una conseguenza diretta della rarefazione elevata del gas, per la quale, sia U che H sono funzioni della *sola* temperatura, ma, in generale, essa non vale in regimi fluidi più densi, e.g., del vapore di H_2O ad alte pressioni.

Come conclusione, la forma fondamentale del lavoro elementare eseguito *sul* sistema in regime di *fase singola* è, preferibilmente, quella dell'Eq. (177) mentre quella dell'Eq. (182) appare più conveniente nelle *transizioni di fase* (v., e.g., [2, 4, 5]).

■

5.3 Variazioni iso-entropiche di F e di G per il Gas Ideale

5.3.1 Iso-entropicità di F vs. V e vs. p

Convenzionalmente, si assume che la dipendenza funzionale del *potenziale di Helmholtz* per un sistema idrostatico puro di sostanza pura a composizione costante risulti descritta completamente attraverso le sue variazioni di *volume* e di *temperatura*. Come l'Eq. (173.2) indica esplicitamente, tale rappresentazione vale anche per il *Gas Ideale*.

Ora, *Teoria delle Sostanze Pure* la fornisce per F la forma differenziale (esatta) generale

$$\left. \begin{aligned} dF &= \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T dV + \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V dT \\ &= -pdV - SdT. \end{aligned} \right\} \quad (183)$$

In presenza di condizioni in cui la temperatura dipende, a sua volta, dal comportamento sia del *volume* stesso che dell'*entropia*, l'Eq. (173.2) diventa

$$F = F(V, T) \equiv F(V, T(V, S)),$$

i.e., corrisponde all'assegnazione canonica della quaterna *ordinata* di variabili termodinamiche $\{x, y, z, \psi\} \equiv \{V, S, F, T\}$. Allora, la variazione *iso-entropica* ($S \equiv S_0$) di F vs. il *volume* si può ottenere come

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_S &= \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T + \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S, & \text{dall'Eq. (152),} \\ &= -p - S_0 \left(-\frac{T\beta_p}{nC_V \kappa_T} \right), & \text{dalle Eq.i (183) e (158),} \\ &\equiv \frac{S_0 T \beta_p}{nC_V \kappa_T} - p. & (184) \end{aligned}$$

Per il *Gas Ideale*, l'Eq. (184) si riscrive prontamente come

$$\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_S = p \left(\frac{S_0}{nC_V(T)} - 1 \right). \quad (184.1)$$

Per essa, si è fatto ricorso all'Eq. (158.1). □

La variazione *iso-entropica* ($S \equiv S_0$) di F vs. p di si ottiene senza difficoltà osservando che, con la regola di derivazione ‘a catena’,

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial F}{\partial p} \right|_S &= \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_S \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_S, && \text{dall'Eq. (148),} \\ &= \left(\frac{S_0 T \beta_p}{nC_V \kappa_T} - p \right) \left(-\frac{V \kappa_T}{\gamma} \right), && \text{dalle Eq.i (184) e (161.2),} \\ &= \frac{V}{\gamma} \left(p \kappa_T - \frac{S_0 T \beta_p}{nC_V} \right) && (185) \\ &\equiv V \left(p \kappa_S - \frac{S_0 T \beta_p}{nC_p} \right). && (185.1) \end{aligned}$$

La riduzione dell'Eq. (184) al regime del *Gas Ideale* dà

$$\left. \frac{\partial F}{\partial p} \right|_S = \frac{V}{\gamma} \left(1 - \frac{S_0}{nC_V(T)} \right) \equiv V \left(\frac{1}{\gamma} - \frac{S_0}{nC_p(T)} \right). \quad (185.2)$$

■

5.3.2 Iso-entropicità di G vs. p e vs. V

Analogamente a F , la *funzione potenziale di Gibbs* per ogni sistema idrostatico puro di sostanza pura a composizione costante viene rappresentata, di regola, come una funzione della *pressione* e della *temperatura*, *Gas Ideale* incluso (cf/c Eq. (173.2)). La variazione infinitesima (esatta) di G ha la forma generale, dalle Eq.i (181) e (180),

$$\left. \begin{aligned} dG &= \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_T dp + \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p dT \\ &= V dp - S dT. \end{aligned} \right\} \quad (186)$$

Nella situazione in cui la temperatura varia in conseguenza delle variazioni sia della *pressione* stessa che dell'*entropia*, l'Eq. (178.2) si specifica ulteriormente come

$$G = G(p, T) \equiv G(p, T(p, S)),$$

i.e., corrisponde all'assegnazione canonica della *quaterna ordinata* di variabili termodinamiche $\{x, y, z, \psi\} \equiv \{p, S, G, T\}$. Quindi, una misura della variazione *iso-entropica* ($S \equiv S_0$) di G vs. p è data da

$$\left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_S = \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_T + \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_S, \quad \text{dall'Eq. (152),}$$

$$\begin{aligned}
 &= V - S_0 \left(\frac{TV\beta_p}{nC_p} \right), && \text{dalle Eq.i (186) e (159),} \\
 &\equiv V \left(1 - \frac{S_0 T\beta_p}{nC_p} \right), && (187)
 \end{aligned}$$

che, in regime di *Gas Ideale*, diventa

$$\left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_s = V \left(1 - \frac{S_0}{nC_p(T)} \right) \equiv V \left(1 - \frac{S_0}{n\gamma C_V(T)} \right). \quad (187.1)$$

□

Circa la variazione *iso-entropica* di G vs. V , si può procedere come per l'Eq. (184):

$$\begin{aligned}
 \left. \frac{\partial G}{\partial V} \right|_s &= \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_s \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_s, && \text{dall'Eq. (148),} \\
 &= \left(V \left(1 - \frac{S_0 T\beta_p}{nC_p} \right) \right) \left(-\frac{\gamma}{V\kappa_T} \right), && \text{dalle Eq.i (187) e (161.2),} \\
 &= \frac{\gamma}{\kappa_T} \left(\frac{S_0 T\beta_p}{nC_p} - 1 \right) && (188)
 \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{\kappa_s} \left(\frac{S_0 T\beta_p}{nC_p} - 1 \right) = \frac{1}{\kappa_T} \left(\frac{S_0 T\beta_p}{nC_V} - \gamma \right). \quad (188.1)$$

Infine, dall'applicazione al *Gas Ideale* dell'Eq. (188), risulta

$$\left. \frac{\partial G}{\partial V} \right|_s = p\gamma(T) \left(\frac{S_0}{nC_p(T)} - 1 \right). \quad (188.2)$$

■

Problema 12

Partendo dalle Eq.i (173.1), (175), (178.1) e (180), si ricavano le versioni specifiche per il *Gas Ideale* delle identità 2.1, 2.2, 2.3 e 2.4, P. 14, Problema 2.

■■■



Benjamin Thompson, Count Rumford (1753-1814)

6

Il Gas Ideale in Regime Politropico

La derivata 1^a *totale* vs. T dell'Eq. (4), la *1^a Legge della Termodinamica*, rappresenta la definizione formale della *capacità termica* di un sistema idrostatico avente composizione costante e costituito da n moli di fluido,

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{dU}{dT} + p \frac{dV}{dT} := nC(T, \dots). \quad (189)$$

Ovviamente, $C \equiv C(T, \dots)$, la capacità termica molare *generale* si scrive

$$C = \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT} = \frac{1}{n} \left(\frac{dU}{dT} + p \frac{dV}{dT} \right), \quad (189.1)$$

mentre, la quantità *totale* di calore assorbito\ceduto dal sistema vs. la differenza corrispondente $\Delta T \equiv T - T_0$ *finita* di temperatura è esprimibile (in fase singola ordinaria) come

$$Q = \int_{T_0}^T nC(T', \dots) dT' \equiv \int_{T_0}^T \left(\left(\frac{dU}{dT'} \right) + p \left(\frac{dV}{dT'} \right) \right) dT'. \quad (190)$$

Nel caso del *Gas Ideale*, per il quale $U \equiv U(T)$, tenendo conto dell'Eq. (8), l'Eq. (190) diventa

$$Q = \int_{T_0}^T \left(nC_V(T') + p \left(\frac{dV}{dT'} \right) \right) dT'. \quad (191)$$

Ora, una qualsiasi trasformazione termodinamica *reversibile*, eseguita da\su un sistema idrostatico, *reale* o *ideale*, a composizione costante si definisce *politropica* quando può essere rappresentata da un'equazione fenomenologica di stato avente la forma

$$pV^\lambda = \xi, \quad (192)$$

Dove, $\xi (\equiv p_0 V_0^\lambda) \in \mathbb{R}^+$ e $\lambda \in \mathbb{R}$ sono parametri *costanti*, deducibili da dati calorimetrici.

Se il sistema idrostatico puro *in regime politropico* è il *Gas Ideale* (i.e., se valgono sia l'Eq. (2) sia l'Eq. (192)), allora, dall'identità

$$\xi \equiv pV(V^{\lambda-1}) = nRTV^{\lambda-1},$$

si può esplicitare l'espressione del volume,

$$V = \left(\frac{\xi}{nRT} \right)^{1/(\lambda-1)} \equiv V(T), \quad (193)$$

e, da questa, calcolarne la derivata 1^a,

$$\begin{aligned} \frac{dV}{dT} &= - \left(\frac{\xi}{nR} \right)^{1/(\lambda-1)} \frac{T^{\lambda/(\lambda-1)}}{\lambda-1} \equiv - \left(\frac{\xi}{nRT} \right)^{1/(\lambda-1)} \frac{1}{(\lambda-1)T} \\ &\equiv -V \frac{1}{(\lambda-1)T} = - \frac{nR}{(\lambda-1)p}. \end{aligned} \quad (194)$$

L'espressione (194), sostituita nell'Eq. (191), dà (vs. la *variabile di integrazione* T')

$$Q = n \int_{T_0}^T \left(C_V(T') - \frac{R}{\lambda-1} \right) dT' \quad (195.1)$$

$$= n \int_{T_0}^T C_V(T') dT' - \frac{nR(T-T_0)}{\lambda-1} \equiv Q(T), \quad (195.2)$$

mostrando esplicitamente, dal confronto con l'Eq. (190), che la *capacità termica* del *Gas Ideale* in *regime politropico* è data dalle forme alternative, vs. V o p ,

$$C = C_V(T) - \frac{R}{\lambda-1} \equiv C_p(T) - \frac{\lambda R}{\lambda-1}. \quad (196)$$

Nel modello *termodinamico-idrostatico* rappresentato dall'Eq. (192), il parametro λ fornisce le connessioni immediate ai quattro regimi più comuni, *isotermo*, *isobaro*, *isocoro* e *adiabatico*.

1. Se $\lambda = 1$, allora, $\xi \equiv p_0 V_0 = nRT_0$, i.e., il processo politropico è *isotermo*. Dall'Eq. (90), si osserva che ciò *simula* il comportamento di un sistema termodinamico di capacità termica *infinita* (serbatoio termico *ideale*, $C \rightarrow \pm\infty$);
2. quando $\lambda = 0$, l'Eq. (196) corrisponde alla realizzazione di un processo politropico *isobaro* ($p = p_0 \equiv \xi/V_0$);
3. se $|\lambda| \gg 1$ (i.e., se $\lambda \rightarrow \pm\infty$), l'Eq. (196) descrive una trasformazione politropica nel limite *isocoro*. Infatti, si ha che $V \approx (p_0/p)^{1/\lambda} V_0 \approx V_0$;
4. circa il processo politropico *adiabatico*, deve risultare, dall'Eq. (195.2), che $Q = 0$, i.e., dall'Eq. (190), che anche $C(T) = 0$. Allora,

$$(\Delta U(T) \equiv) n \int_{T_0}^T C_V(T') dT' = \frac{nR(T-T_0)}{\lambda-1}. \quad (197)$$

Considerato anche il fatto che λ è un parametro 'aggiustabile' *con continuità* vs. T , questo implica, per l'*unicità* del risultato *fisico* espresso dall'Eq. (75), che

$$\lambda \equiv \lambda(T) = \gamma(T) \equiv C_p(T)/C_V(T).$$

e che, chiaramente, in regime di Gas Ideale, $\lambda = \text{costante} \equiv \gamma = \langle C_p(T) \rangle / \langle C_V(T) \rangle$, $\forall T$.

Dall'Eq. (196), l'eventualità della condizione $C(T) < 0$ equivale alla disuguaglianza

$$0 < \frac{R}{\lambda(T)-1} - C_V(T) = \frac{C_p(T) - \lambda(T)C_V(T)}{\lambda(T)-1} \equiv \frac{C_V(T)(\gamma(T) - \lambda(T))}{\lambda(T)-1}$$

e, quindi, essendo $C_V(T) > 0$, alla condizione

$$1 < \lambda(T) < \gamma(T). \quad (198)$$

Fissato ξ per il Gas Ideale, la regione fisica nel piano $V \times p$ la quale corrisponde a $C(T) < 0$ è quella compresa tra la (politropica) *isoterma* e la (politropica) *adiabatica* (Fig. 11). Per lo stato comune $X \equiv (V_X; p_X)$, passano infinite linee politropiche, distinte dal valore di λ ma tutte con gli stessi valori di C_V e di C_p in X , per lo stesso valore T di temperatura (assoluta).

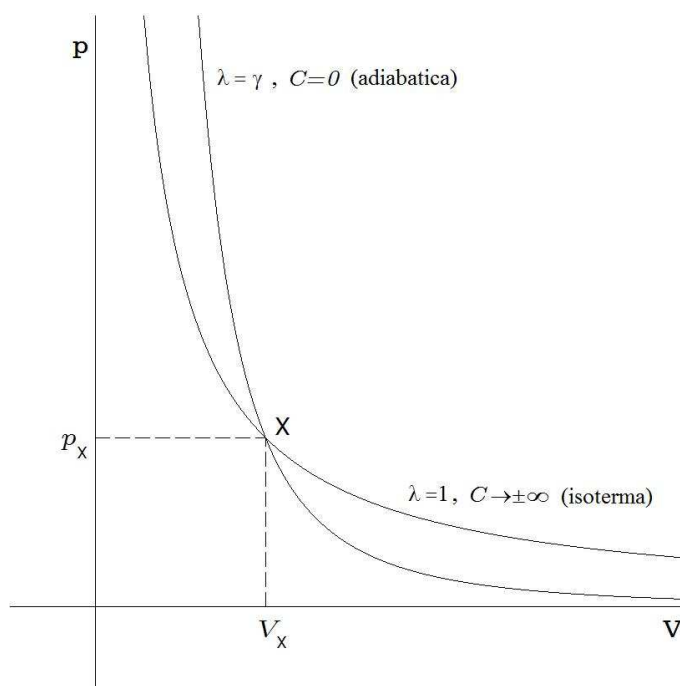
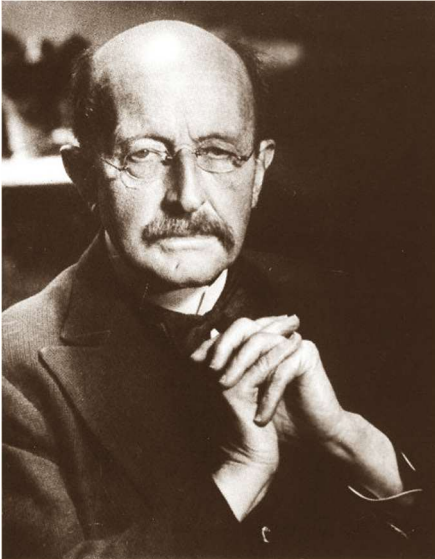


Fig. 11 – Regione di *politropicità* nel piano $V \times p$ con $C(T) < 0$

L'eventualità che risulti $C(T) \equiv dQ/dT < 0$ descrive il fatto che la temperatura del sistema può diminuire *anche se* il sistema *assorbe* calore. Infatti, poiché $dU = dQ - dW$, se il sistema viene *forzato* a compiere un lavoro maggiore di quello compatibile con il mantenimento del bilancio energetico quasi-statico, allora, è $dU < 0$, come, peraltro, avviene nelle trasformazioni adiabatiche. Pertanto, essendo $dU(T) = nC_V(T)dT$ e C_V è una funzione intrinsecamente *positiva* di T , si conclude che $dT < 0$.

Infine, dall'Eq. (189), è immediato osservare che le Eq.i generali (36) e (37) rappresentano le variazioni *finite* di Entropia anche nel caso di *trasformazioni politropiche* reversibili.

■■■



Max Planck (1858-1947)

APPENDICE

Assiomi e Applicazioni di Termodinamica Classica

L'espressione 'serbatoio termico' indica un sistema fisico *chiuso* ([†]), a temperatura (assoluta) *costante*, T_0 , e di capacità termica *infinita*, in grado di scambiare calore con qualsiasi altro sistema a temperatura T *almeno* per differenza (gradiente) $|\Delta T| \equiv |T - T_0|$ tra le temperature rispettive.

Inoltre, si ricordino le *convenzioni di segno* seguenti, fissate dalla *1^a Legge della Termodinamica*:

associato un riferimento di misura a un sistema termodinamico dato, serbatoio o macchina termica, il calore *entrante* in questo si assume *positivo*, $Q > 0$, mentre quello *uscende* da questo si assume *negativo*, $Q < 0$.

Analogamente, in conseguenza di uno scambio di calore, il lavoro eseguito *dal* sistema si assume *positivo*, $W > 0$, mentre quello eseguito *su* di esso da un qualsiasi altro sistema esterno si assume *negativo*, $W < 0$.

□

La 2^a Legge della Termodinamica

L'analisi di Clausius e di Kelvin, dedotta dal comportamento delle macchine termiche ideali, porta alla formulazione *assiomatica* della *2^a Legge della Termodinamica*. Viene postulata l'*esistenza* della funzione di stato **Entropia**, S , analoga, formalmente, a un potenziale termodinamico, la quale, è caratterizzata dalla proprietà *estensiva* seguente:

In ogni processo termodinamico, la variazione totale di Entropia dell'intero universo fisico co-interagente – costituito, e.g., da *serbatoi termici + macchine termiche + sistemi dinamici di tipo diverso* – è sempre non-negativa:

$$\Delta S_{\text{tot}} \equiv \sum_n \Delta S_n \geq 0. \quad (199)$$

L'eventualità $\Delta S_{\text{tot}} = 0$ corrisponde alle *sole* (combinazioni di) trasformazioni *reversibili*. Per un serbatoio termico a temperatura T , ogni variazione ΔS finita ha luogo in regime *isotermo* e *senza irreversibilità interne nella sorgente*. Quindi, se $Q (\geq 0)$ è una quantità *finita* di calore scambiata dal serbatoio alla sua *temperatura definita* T , il processo risulta intrinsecamente *reversibile*.

L'analisi statistica microscopica fornisce, per una *definizione macroscopica* generale di variazione (finita) di Entropia tra due stati terminali di equilibrio termodinamico ([‡]), l'uguaglianza

$$\Delta S := \int_0^Q \frac{dQ}{T} \Big|_{\text{rev}}. \quad (200)$$

Proposizione

Considerati due serbatoi (infiniti) di energia in contatto termico *perfetto* (e.g., attraverso una parete *diatermica*), uno a temperatura T_h (costante) e l'altro a temperatura T_c (costante), con $T_c < T_h$, il calore fluisce *spontaneamente* dal T_h -serbatoio al T_c -serbatoio, non viceversa. ▲

Dimostrazione

Per simmetria tra i serbatoi, si ha che $Q_h \equiv -Q_c$, indipendentemente dal verso naturale del flusso termico. Quindi, dall'Eq. (200), *alla temperatura specifica di ciascuna sorgente*, risultano

$$\Delta S_h = \frac{Q_h}{T_h} \equiv -\frac{Q_c}{T_h} \quad \text{e} \quad \Delta S_c = \frac{Q_c}{T_c},$$

In questo modello, l'universo fisico co-interagente è costituito soltanto dai due serbatoi termici. Pertanto, dalla 2^a Legge della Termodinamica, si scrive

$$0 \leq \Delta S_{\text{tot}} \equiv \Delta S_h + \Delta S_c = -\frac{Q_c}{T_h} + \frac{Q_c}{T_c} = \frac{T_h - T_c}{T_h T_c} Q_c. \quad (201)$$

Poiché $T_c < T_h$, segue che $Q_c > 0$ (quindi, $Q_h < 0$). In altre parole, il calore Q_c è equivalente a una quantità di Energia Interna *aggiunta* al sistema-serbatoio a temperatura *inferiore*, q. e. d. . □

La differenza di temperatura $\Delta T \equiv \int_{T_c}^{T_h} dT = T_h - T_c$ è equivalente a una *forza motrice* negli scambi di calore tra i serbatoi. Inoltre, essendo questi di capacità termiche idealmente *infinite*, ne consegue la corrispondenza stretta tra le loro variazioni infinitesime di temperatura e quelle *esatte* di Entropia – i.e., la loro *reversibilità fisica* – nello scambio termico a contatto perfetto:

$$dT \iff dS_{h,c} = \left. \frac{dQ_{h,c}}{T} \right|_{\text{rev}}. \quad (202)$$

□

Le Equazioni di Carnot

Si consideri una *macchina*, m , *termica* che lavora tra due serbatoi, *isolati tra loro*, trasferendo calore da quello a temperatura maggiore T_h a quello a temperatura inferiore T_c . Si assuma, anche, che tale macchina funzioni *senza* subire modificazioni strutturali macroscopiche né dissipazioni interne di energia di origine non-termica (e.g., magnetica, chimica, etc.),

$$\begin{cases} \Delta S_m = 0 \\ \Delta U_m = 0 \end{cases},$$

i.e., che sia una macchina termica *ideale*.

Nel sistema di riferimento associato *alla macchina*, le variazioni finite (reversibili) corrispondenti di entropia *delle sorgenti* sono espresse da

$$\begin{cases} \Delta S_h = -Q_h/T_h & (< 0) \\ \Delta S_c = -Q_c/T_c & (> 0) \end{cases}.$$

Quindi, per le condizioni imposte al processo, risulta

$$\Delta S_{\text{tot}} \equiv \Delta S_{\text{h}} + \Delta S_{\text{c}} + \cancel{\Delta S_{\text{m}}} = -\frac{Q_{\text{h}}}{T_{\text{h}}} - \frac{Q_{\text{c}}}{T_{\text{c}}},$$

da cui, si esplicita

$$Q_{\text{h}} = -T_{\text{h}} \Delta S_{\text{tot}} - Q_{\text{c}} \frac{T_{\text{h}}}{T_{\text{c}}}. \quad (203)$$

Applicando alla macchina la *I^a Legge della Termodinamica*, si ottiene, *per ciclo*,

$$0 \equiv \Delta U_{\text{m}} = Q - W \equiv (Q_{\text{h}} + Q_{\text{c}}) - W,$$

i.e.,

$$Q_{\text{h}} = W - Q_{\text{c}}. \quad (204)$$

Se si elimina Q_{h} tra le Eq.i (203) e (204), si trova che il lavoro – non-negativo – eseguito *dalla* macchina *per ciclo* è dato da

$$W_{\cup} = -T_{\text{h}} \Delta S_{\text{tot}} - Q_{\text{c}} \left(\frac{T_{\text{h}}}{T_{\text{c}}} - 1 \right) \geq 0. \quad (205)$$

Vale la pena di sottolineare che la non-negatività di W dipende dall'assunzione che l'universo fisico del modello è *riferito alla macchina* e che questa costituisce l'*unico* dispositivo dinamico esistente, essendo i due serbatoi termici, *inerti* dal punto di vista meccanico macroscopico.

Se $W_{\cup} = 0$, l'Eq. (205) si riduce all'Eq. (201) per ΔS_{tot} , i.e., al caso di uno scambio termico tra i serbatoi, prodotto dalla loro sola differenza di temperatura ΔT .

Nel limite di lavoro sia *reversibile* che *ciclico*, risulta che $\Delta S_{\text{tot}} = 0$ e, quindi, l'Eq. (205) fornisce la quantità *maggiore* di lavoro corrispondente eseguibile dalla macchina,

$$W_{\text{max}} \equiv W_{\text{rev},\cup} = -Q_{\text{c}} \left(\frac{T_{\text{h}}}{T_{\text{c}}} - 1 \right) \geq 0. \quad (206)$$

Pertanto, $Q_{\text{c}} < 0$ trova un'interpretazione obbligata, quella di calore assorbito dal T_{c} -serbatoio, il serbatoio 'freddo', i.e., di calore ceduto a questo *dalla macchina* durante un ciclo.

Ora, prendendo $W \equiv W_{\text{rev},\cup}$ nell'Eq. (204) ed eliminandolo mediante l'Eq. (206), si determina la *I^a Equazione di Carnot*,

$$\frac{Q_{\text{c}}}{Q_{\text{h}}} = -\frac{T_{\text{c}}}{T_{\text{h}}}. \quad (207)$$

Riscritta l'Eq. (204) nella forma *reversibile* equivalente $-Q_{\text{h}} = -W_{\cup,\text{rev}} + Q_{\text{c}}$ e divisi i termini di questa per Q_{h} , si arriva, attraverso l'Eq. (207), alla *2^a Equazione di Carnot*,

$$\frac{W_{\cup,\text{rev}}}{Q_{\text{h}}} = 1 - \frac{T_{\text{c}}}{T_{\text{h}}} := \eta_{\text{C}}, \quad (208)$$

che definisce l'*efficienza termica massima* per-ciclo, η_{C} , unicamente in termini delle temperature operative terminali, i.e., quelle dei serbatoi, e *indipendentemente dal fluido termovettore* (può non essere il *Gas Ideale*!) evolvente tra le sorgenti attraverso tale macchina *ininfluente* o *ideale*.

Va osservato che entrambe le *Equazioni di Carnot* (207) e (208) *richiedono* l'esecuzione di *lavoro reversibile*, $W \equiv W_{\text{rev}}$, da parte della macchina *ideale*. Il fatto che esse convergano nelle Eq. (84) per la *macchina di Carnot*, significa che la temperatura (assoluta) usata nell'Eq. di stato (2) del *Gas Ideale* è completamente consistente con quella contenuta nella definizione assiomatica (200).

Dall'Eq. (208), si deduce un parametro di interesse applicativo, i.e., il *coefficiente di utilizzazione* ω_c per la *macchina frigorigena ideale (reversibile) di Carnot*, rispetto alla quale, si ha $Q_c > 0$, $Q_h < 0$ e $W_{\cup, \text{rev}} < 0$. Quindi,

$$\omega_c := \frac{Q_c}{|W_{\cup, \text{rev}}|} = \frac{Q_c}{|Q_h| \eta_c} \equiv \frac{T_c}{T_h \eta_c} \equiv \frac{-(1 - T_c/T_h) + 1}{\eta_c} = \frac{1 - \eta_c}{\eta_c} = \frac{1}{\eta_c} - 1 \quad (209.1)$$

$$= \frac{T_c}{T_h - T_c} \equiv \frac{Q_c}{|Q_h| - Q_c} . \quad (209.2)$$

Come è immediato verificare, la *macchina frigorigena di Carnot* risulta 'conveniente' se $\omega_c > 1$, i.e., se $T_h < 2T_c$ o, in modo equivalente, dalla *I^a Equazione di Carnot*, se $|Q_h| < 2Q_c$. ■

Uno sviluppo delle implicazioni dei 'principi primi' della Termodinamica Classica, in presenza di configurazioni fisiche un po' meno semplificatrici e astratte di quelle discusse sopra, è presentato dal seguente

Problema 13

Una macchina termica ideale scambia calore *isobaricamente* (e ciclicamente) con due serbatoi termici *isolati* tra loro. I serbatoi sono di capacità termiche massime *finite* a pressione costante $C_{p, h}$ e $C_{p, c}$ (serbatoi termici di capacità termiche massime *finite* sono da considerarsi equivalenti a sistemi termodinamici di *massa finita e costante*).

All'inizio del processo, le temperature dei serbatoi 'caldo' e 'freddo' sono, rispettivamente, $T_{h, 0}$ e $T_{c, 0}$ ($T_{c, 0} < T_{h, 0}$, ovviamente); durante il processo, un termostato (ideale) opportuno fa *diminuire* la temperatura del serbatoio 'caldo' da $T_{h, 0}$ a T_h mentre fa *aumentare* quella del serbatoio 'freddo' da $T_{c, 0}$ a T_c .

13.1 Si determini un'espressione del lavoro massimo ottenibile *per ciclo* facendo diminuire la temperatura del serbatoio 'caldo' da $T_{h, 0}$ fino a un valore finale assegnato T_h . Si esprima il risultato in termini dei parametri *noti* (positivi) $C_{p, h}$, $C_{p, c}$, $T_{h, 0}$, $T_{c, 0}$ e T_h ;

13.2 qual è la temperatura più bassa T_h compatibile con il processo isobaro in esame?

Soluzione

13.1 Assumendo il punto di vista del sistema di riferimento solidale *con i serbatoi* (il calore e le funzioni di stato sono *sopra-lineati*, per rimarcare tale scelta), si ha, rispettivamente,

- per il calore *uscente* dal serbatoio 'caldo', in termini infinitesimi,

$$d\bar{Q}_h \equiv d\bar{H}_h = C_{p, h} dT_h < 0, \text{ da cui, integrando da } T_{h, 0} \text{ a } T_h, \text{ si ottiene, in termini finiti,}$$

$$\bar{Q}_h = C_{p, h} (T_h - T_{h, 0}) < 0; \quad (210)$$

- analogamente, per il calore *entrante* nel serbatoio 'freddo', si scrive, in termini infinitesimi,

$$d\bar{Q}_c \equiv d\bar{H}_c = C_{p, c} dT_c > 0, \text{ da cui, integrando da } T_{c, 0} \text{ a } T_c, \text{ risulta, in termini finiti,}$$

$$\bar{Q}_c = C_{p, h} (T_c - T_{c, 0}) > 0. \quad (211)$$

Quindi, le variazioni di Entropia dei serbatoi sono date da

$$\Delta \bar{S}_h = \int_{T_{h,0}}^{T_h} \frac{d\bar{Q}_h(T')}{T'} = C_{p,h} \int_{T_{h,0}}^{T_h} \frac{dT'}{T'} = C_{p,h} \ln \frac{T_h}{T_{h,0}} < 0, \quad (212)$$

$$\Delta \bar{S}_c = \int_{T_{c,0}}^{T_c} \frac{d\bar{Q}_c(T')}{T'} = C_{p,c} \int_{T_{c,0}}^{T_c} \frac{dT'}{T'} = C_{p,c} \ln \frac{T_c}{T_{c,0}} > 0. \quad (213)$$

Poiché la macchina termica è *ideale*, allora, si ha che $\Delta S_m = 0$ vs. *qualsiasi* sistema di riferimento e, poiché la massimizzazione di W_\cup implica la *reversibilità* di *tutti* i processi termici in gioco, risulta che

$$\Delta S_{\text{tot}} \equiv 0 = \Delta \bar{S}_h + \Delta \bar{S}_c$$

(iso-entropicità globale), i.e., per le Eq.i (212) e (213), che

$$C_{p,h} \ln \frac{T_h}{T_{h,0}} = -C_{p,c} \ln \frac{T_c}{T_{c,0}}. \quad (214)$$

Esplicitando T_c dall'Eq. (214), si trova

$$T_c = T_{c,0} (T_{h,0}/T_h)^{C_{p,h}/C_{p,c}}. \quad (215)$$

Ora, eliminando T_c tra le Eq.i (214) e (210), si determina, applicando la *I^a Legge della Termodinamica* a un ciclo della macchina (v. Eq. (204)), che

$$\begin{aligned} W_\cup &\equiv W_{\text{max}} = Q_h - |Q_c| \equiv -\bar{Q}_h - |-\bar{Q}_c| \equiv W_{\text{rev}} \\ &= C_{p,h} (T_{h,0} - T_h) - C_{p,c} T_{c,0} ((T_{h,0}/T_h)^{C_{p,h}/C_{p,c}} - 1); \end{aligned} \quad (216)$$

13.2 il valore più basso di T_h compatibile con il lavoro isobaro ciclico rappresentato dall'Eq. (216) è raggiunto quando $T_h \equiv T_c$. In questa situazione-limite, l'Eq. (215) diventa

$$T_h \equiv T_{c,0} (T_{h,0}/T_h)^{C_{p,h}/C_{p,c}}.$$

Risolvendo completamente vs. T_h in quest'ultima uguaglianza, risulta

$$T_h = (T_{h,0}^{C_{p,h}} T_{c,0}^{C_{p,c}})^{\frac{1}{C_{p,h} + C_{p,c}}} \equiv T_{h,\text{min}}. \quad (217)$$

Dalla terza uguaglianza nell'Eq. (84) per la *macchina* (reversibile) *di Carnot*, coincidente, come si è visto, con la *I^a Equazione di Carnot*, Eq. (207), è immediato osservare che

$$Q_c/T_c + Q_h/T_h = 0. \quad (218.1)$$

Ora, si consideri una macchina termica *reale* – che esegue lavoro ciclico W_\cup *irreversibile* – tra gli stessi serbatoi di una *macchina di Carnot*, alle temperature T_h e T_c . Sia η l'efficienza ciclica della *macchina reale* mentre quella della *macchina di Carnot* di confronto è indicata con η_c .

Poiché, dall'Eq. (208), η_c è l'efficienza maggiore realizzabile tra T_h e T_c , allora, risulta, *per ogni ciclo* ($\Delta U_m = 0$, $Q_h > 0$, $Q_c < 0$) *irreversibile* della macchina termica *reale*,

$$\eta := \frac{W_\cup}{Q_h} = \frac{Q_h - |Q_c|}{Q_h} \equiv 1 - \frac{|Q_c|}{Q_h} < \eta_c \equiv 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

e, quindi,

$$Q_c/T_c + Q_h/T_h < 0. \quad (218.2)$$

Insieme, l'Eq. (218.1) e la Dsq. (218.2) costituiscono la rappresentazione *minore* possibile del *Teorema di Clausius* (sistema-macchina posto tra 2 serbatoi):

$$\sum_{k=1}^2 \frac{Q_k}{T_k} \leq 0. \quad (218.3)$$

Il risultato (218.3) può essere esteso a un sistema termodinamico generico Ω che interagisca ciclicamente con N serbatoi termici, alle temperature rispettive T_1, T_2, \dots, T_N . Di questi serbatoi, M operino, vs. Ω , come *sorgenti* termiche e $N - M$ come *collettori* termici; in altre parole, Ω assorba dalle sorgenti, per ciclo, le quantità di calore Q_1, Q_2, \dots, Q_N alle temperature ‘superiori’ rispettive T_1, T_2, \dots, T_M e scarichi nei collettori, per ciclo, le quantità di calore $Q_{M+1}, Q_{M+2}, \dots, Q_N$ alle temperature ‘inferiori’ rispettive $T_{M+1}, T_{M+2}, \dots, T_N$.

Pertanto, vs. il riferimento fissato in Ω , si ha

$$\begin{aligned} Q_k &> 0 \quad \text{per } 1 \leq k \leq M, \\ Q_k &< 0 \quad \text{per } M+1 \leq k \leq N. \end{aligned}$$

Inoltre, potendo N essere indifferentemente pari o dispari, ciò porta alla condizione $M \neq N/2$, i.e., che M sia semi-dispari.

Poste queste premesse formali, si può enunciare il

Il Teorema di Clausius (caso *discreto*)

Per una distribuzione *discreta* di serbatoi su un ciclo di I/O termico puro eseguito da un sistema Ω vale la disuguaglianza attenuata

$$\sum_{k=1}^N \frac{Q_k}{T_k} \leq 0. \quad (219)$$

La disuguaglianza stretta sussiste quando *almeno un* processo di scambio termico è *irreversibile* mentre l'uguaglianza richiede che *tutti* i processi di scambio termico siano *reversibili*. ▲

Dimostrazione

Poiché gli scambi termici *reali*, *assorbimenti* o *emissioni*, tra il sistema Ω e i T_k -serbatoi sono, in generale, *irreversibili*, conviene ricorrere alla *simulazione* dei T_k -serbatoi tra stati terminali di equilibrio termodinamico, *sostituendoli* con altrettante macchine di Carnot *equivalenti*, ξ_k , che interfaccino indipendentemente Ω e un *unico* serbatoio *ausiliario* Σ a temperatura uniforme T_Σ . Ogni macchina ξ_k , che simula una T_k -*sorgente* ($k = 1, 2, \dots, M$), opera in ciclo *frigorifero* tra la temperatura T_Σ di assorbimento e la temperatura T_k rispettiva di iniezione in Ω mentre ogni macchina ξ_k , che simula un T_k -*collettore* ($k = M+1, M+2, \dots, N$), opera come una macchina di Carnot tra la temperatura T_k di assorbimento rispettiva e la temperatura T_Σ di iniezione nel serbatoio ausiliario Σ .

Precisando ulteriormente, la k -esima macchina *frigorifera* di Carnot ξ_k è regolata in modo da assorbire una quantità di calore $Q_{\Sigma,k}$ dal T_Σ -serbatoio ausiliario e da iniettare, in Ω , la stessa

quantità Q_k ($< Q_{\Sigma,k}$) di calore che Ω assorbirebbe *irreversibilmente* dalla T_k -sorgente reale rispettiva. Per la 2^a Legge della Termodinamica, la realizzazione di tale processo richiede che venga eseguita su ξ_k , per ciclo, una quantità opportuna $W_{k,\cup}$ (< 0) di lavoro.

Analogamente, la k -esima macchina termica di Carnot ξ_k è regolata in modo da assorbire una quantità di calore Q_k dal sistema Ω e da scaricare, nel T_{Σ} -serbatoio ausiliario, la stessa quantità $Q_{\Sigma,k}$ ($< Q_k$) di calore che Ω scaricherebbe *irreversibilmente* nel T_k -collettore reale rispettivo. Per la 2^a Legge della Termodinamica, la realizzazione di tale processo richiede che ξ_k esegua, per ciclo, una quantità opportuna $W_{k,\cup}$ (< 0) di lavoro.

In definitiva, il sistema Ω viene *disabilitato* come ‘macchina termica’ e ridotto a ‘serbatoio puro’: i processi di I/O termico sono gestiti dal sistema sincronizzato $\{\xi_k\}_{k=1,2,\dots,N}$, esterno a Ω .

La scelta di simulare con macchine di Carnot il processo di scambio termico vs. Ω è decisiva: infatti, la 1^a Equazione di Carnot, Eq. (207), fornisce la relazione ciclica fondamentale, tra le quantità di calore scambiate e le temperature di scambio corrispondenti, per la macchina k -esima ($k = 1, 2, \dots, N$), che connette stati terminali di equilibrio termodinamico,

$$Q_{\Sigma,k}/Q_k = -T_{\Sigma}/T_k.$$

Conviene scriverla, esplicitandola vs. il calore scambiato con il serbatoio termico ausiliario,

$$Q_{\Sigma,k} = -T_{\Sigma} \frac{Q_k}{T_k}. \quad (220)$$

Ora, lo scambio termico ciclico totale si sostiene *unicamente* sul T_{Σ} -serbatoio ausiliario, che serve simultaneamente sia da *sorgente* ($k = 1, 2, \dots, M$) sia da *collettore* ($k = M + 1, M + 2, \dots, N$) vs. il sistema termodinamico *composto*

$$\bar{\Omega} \equiv \Omega \cup \{\xi_k\}_{k=1,2,\dots,N}:$$

$\bar{\Omega}$ assorbe per ciclo, dalla T_{Σ} -sorgente, una quantità di calore (cf/c Eq. (220))

$$Q_I = \sum_{k=1}^M Q_{\Sigma,k} \equiv T_{\Sigma} \sum_{k=1}^M \frac{Q_k}{T_k} > 0,$$

essendo $Q_k > 0 \forall k \in \{1, 2, \dots, M\}$, e *inietta*, nel T_{Σ} -collettore, una quantità di calore

$$Q_O = \sum_{k=M+1}^N Q_{\Sigma,k} \equiv T_{\Sigma} \sum_{k=M+1}^N \frac{Q_k}{T_k} < 0,$$

essendo, qui, $Q_k < 0 \forall k \in \{M + 1, M + 2, \dots, N\}$.

Pertanto, se si applica la 1^a Legge della Termodinamica al bilancio energetico di un ciclo di $\bar{\Omega}$, si osserva che

$$Q_{I/O} := Q_I + Q_O = T_{\Sigma} \sum_{k=1}^N \frac{Q_k}{T_k} = \bar{W}_{\cup} \equiv \sum_{k=1}^N W_{k,\cup}$$

corrisponde alla quantità netta (massima) di calore equivalente, per ciclo, al lavoro, *eseguibile* o *subito*, da $\bar{\Omega}$, tenendo presente che Ω resta *spettatore* vs. il sistema *esterno* $\{\xi_k\}$ di macchine di

Carnot. Sottinteso che $T_{\Sigma} > 0$, il segno di \bar{W}_{\cup} è quello di $\sum_{k=1}^N (Q_k/T_k)$.

La conclusione è immediata, sulla base della formulazione di Kelvin-Planck della 2^a Legge della Termodinamica:

il sistema termodinamico $\bar{\Omega}$ non può eseguire lavoro (quindi, $\nexists \bar{W}_{\cup} > 0$) scambiando calore con il solo T_{Σ} -serbatoio: l'eseguibilità di lavoro ciclico da parte di $\bar{\Omega}$ richiede la presenza di un serbatoio-collettore per lo scarico termico, a temperatura $< T_{\Sigma}$.

Quindi, la consistenza di tale processo *mono-serbatoio* (ciclo di Clausius) con la conservazione espressa dalla 1^a Legge della Termodinamica implica che si abbia $\bar{W}_{\cup} \equiv Q_{\text{NO}} \leq 0$, i.e., che risulti, necessariamente, $\sum_{k=1}^N (Q_k/T_k) \leq 0$, q. e. d. . (*)

L'invertibilità *esatta* del ciclo di $\bar{\Omega}$ corrisponde, formalmente, alla disuguaglianza complementare attenuata

$$\bar{W}_{\cup} \equiv Q_{\text{NO}} = T_{\Sigma} \sum_{k=1}^N \frac{Q_k}{T_k} \geq 0,$$

la quale, per *coesistenza coerente* con la disuguaglianza attenuata (219), fornisce la condizione di *reversibilità* fisica

$$\sum_{k=1}^N \frac{Q_k}{T_k} = 0. \tag{221}$$

□

Il Teorema di Clausius (casi *numerabile* e *continuo*)

Il trattamento del caso di un'infinità *numerabile* o *continua* di serbatoi, interagenti, generalmente, in modo *irreversibile* con un sistema termodinamico Ω qualsiasi, richiede, a partire da condizioni analitiche *sufficienti* opportune (soddisfatte per i modelli di NO termico puro più significativi), le corrispondenze formali con il *caso discreto* seguenti:

$$\sum_{k=1}^N \Leftrightarrow \sum_{k=1}^{+\infty}$$

o, rispettivamente,

$$\begin{cases} \sum_{k=1}^N Q_k \Leftrightarrow \oint_{\lambda_{\Omega}} dQ, \\ T_k \Leftrightarrow T. \end{cases}$$

Pertanto, l'asserto del *Teorema di Clausius* assume le forme o *seriale*,

$$\sum_{k=1}^{+\infty} \frac{Q_k}{T_k} \leq 0 \tag{222.1}$$

o *ciclo-integrale*,

$$\oint_{\lambda_{\Omega}} \frac{dQ}{T} \leq 0. \tag{222.2}$$

In particolare, il ciclo-integrale (222.2) fornisce il risultato corretto (≤ 0) se la linea chiusa λ_Ω di integrazione – e.g., nei piani di *Joule-Clausius* ($V \times p$) o di *Kelvin* ($S \times T$) – è percorsa in senso *orario*. La linea λ_Ω è *generalmente di Jordan* ed è costituita da *punti-stato* geometricamente e logicamente *congruenti* con *punti-serbatoio*.

Prevedibilmente, per entrambe le forme, l'*uguaglianza* è associata alla condizione di *reversibilità* del ciclo, effettiva o, comunque, simulabile tra stati terminali di equilibrio termodinamico.

Osservazione

Come l'Eq. (218.1) e la Dsq. (218.2) lasciano trasparire, fu proprio estrapolando dal *Teorema di Clausius* in forma integrale che l'analisi approfondita delle implicazioni – di lunga portata! – della funzione di stato *Entropia* (Kelvin, Gibbs, Clapeyron, Boltzmann, Planck) incominciò a evolvere oltre i limiti teorici originari, legati alla progettazione e alla gestione delle macchine termiche. Per altra via, il modello microscopico-statistico della Materia (v., e.g., [6], [10], [12]), sostanzialmente, *quantistico*, ha fornito il quadro di supporto definitivo. ■

(†) Un sistema fisico Ω è *chiuso* se, attraverso la sua frontiera, durante un processo termodinamico, può scambiare energia *senza trasferimento di materia*; si dice, anche, che Ω resta *di composizione costante*. Questa circostanza è rappresentata dalla nullità del contributo *diffusivo* all'energia interna dU di Ω , $\mu(V, T, n)dn \equiv 0$, essendo $\mu := \partial U / \partial n|_{X, \dots}$ il *potenziale chimico* vs. il *totale* delle moli di gas, mantenendo costante *qualsiasi altra* variabile termodinamica X , funzione di stato o no.

Invece, Ω è *aperto* se, attraverso la sua frontiera, durante un processo termodinamico, scambia *sia energia sia materia* con l'ambiente circostante ($\Rightarrow \mu(V, T, n)dn \neq 0$).

Un sistema fisico Ω è *isolato* se, durante un processo termodinamico, *non scambia né energia né materia* attraverso la sua frontiera.

(‡) Una deduzione dell'Eq. (200) si trova, e.g., nel phys-notebook: *Il Modello Statistico semi-classico del Gas Ideale*, Eq. (86), P. 31.

(*) Una dimostrazione del *Teorema di Clausius* riferita a un ciclo *reversibile*, simulato mediante una sequenza a zig-zag di cammini *isotermi* alternati a cammini *adiabatici*, è presentata in [3], CH. 8. Si consulti anche [2], PROB. 8.1 (caso discreto).

La Trasformata di Legendre ([⁴], § 3.3; [⁷], § 5.6; [¹¹], ch. 8)

1 – Preliminari analitici

In un intervallo aperto $\mathcal{J} \equiv (a, b) \subset X$, si considerino

- la funzione $f \in \mathcal{C}^2$, *monotona e strettamente convessa*,
- il fascio Φ delle corde di *graf*(f) di equazione $y = px$ ($p \in \mathcal{J} \subset \mathbb{R}$),
- la *Y*-distanza *massimale* delle corde di Φ da *graf*(f), $\max_{x \in \mathcal{J}}(px - f(x))$.

La distanza massimale $\max_{x \in \mathcal{J}}(px - f(x))$ definisce il funzionale *bi-iettivo* $f^* \in \mathcal{C}^2$, tra i domini \mathcal{J} e \mathcal{J} , detto *Trasformata* (o *Trasformazione*) di Legendre,

$$f^* := p \mapsto f^*(p) \equiv \max_{x \in \mathcal{J}}(px - f(x)) \quad (> 0). \tag{223}$$

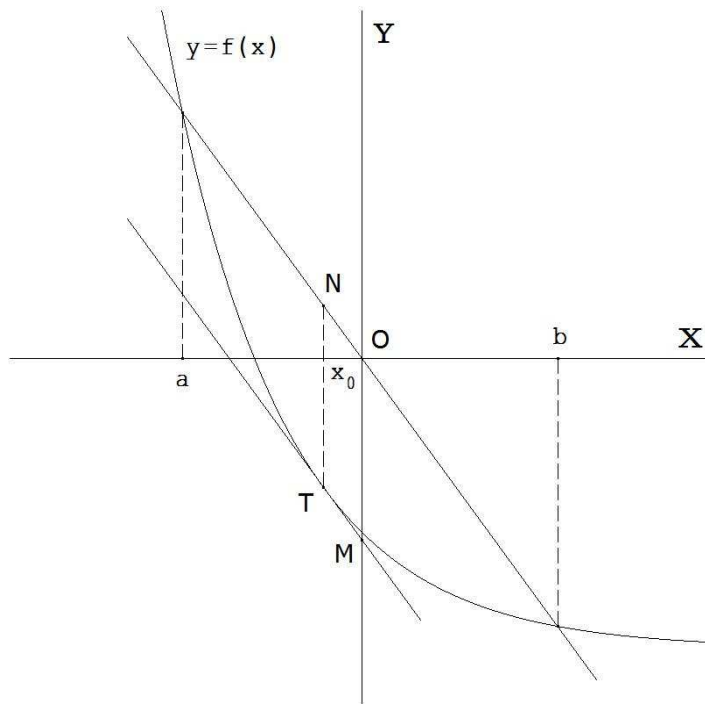


Fig. 12 - Geometria 1-dim della *Trasformata di Legendre*

La condizione di *massimizzazione* della distanza tra *graf*(f) e r_{NO} in \mathcal{J} richiede che sia

$$\frac{d}{dx} \max_{x \in \mathcal{J}}(px - f(x)) = p - \frac{df(x)}{dx} = 0,$$

i.e., che sia

$$p = \left. \frac{df(x)}{dx} \right|_{x=x(p)} \equiv \frac{df(x(p))}{dx}. \tag{224}$$

Nella Figura (12), è rappresentata geometricamente $f^*(p)$ vs. $T \equiv (x_0; f(x_0))$.

Questo è anche il coefficiente angolare della retta r_{TM} *tangente* a *graf*(f) alla distanza *massimale* $\overline{NT} \equiv \overline{OM}$ da r_{NO} , essendo $ONTM$ un parallelogramma.

Quindi, in generale, $\overline{OM} \equiv f^*(p) > 0$ e l'equazione della retta r_{TM} ha la forma

$$y = px - \overline{OM} \equiv f'(x_0)x - f^*(p), \quad (225)$$

con $M \equiv (0; -f^*(p))$ e $p \equiv p(x_0)$.

Il risultato (224) consente di dare una forma più esplicita alla definizione generale (223):

$$f^*(p) := px(p) - f(x(p)). \quad (226)$$

Proposizione

La Funzione Legendriana $f^* \in \mathcal{C}^2(\mathcal{J})$ è strettamente convessa, i.e., $\frac{d^2 f^*(p)}{dp^2} > 0$ in \mathcal{J} . ▲

Dimostrazione

Dal differenziale dei termini dell'Eq. (226),

$$df^*(p) := x(p)dp + p dx - df(x(p)),$$

si ha che $df^*(x)/dp = x(p)$. Quindi, per l'invertibilità tra $p(x)$ e $x(p)$, dall'Eq. (224), risulta

$$\frac{d^2 f^*(p)}{dp^2} = \frac{dx(p)}{dp} \equiv \frac{1}{dp(x)/dx} = \frac{1}{d^2 f(x)/dx^2} > 0,$$

poiché l'ipotesi di convessità stretta di f implica che $d^2 f(x)/dx^2 > 0$, q. e. d. .

□

La bi-iettività legendriana definita si esprime nella forma equivalente simmetrica

$$f^{**}(x) \equiv (f^*)^*(x) = \max_{p \in \mathcal{J}} (xp - f^*(p)) \equiv xp(x) - f^*(p(x)). \quad (227)$$

Infatti, dalla massimizzazione rispettiva, risulta (cf/c l'Eq. (224))

$$x = \left. \frac{df^*(p)}{dp} \right|_{p=p(x)} \equiv \frac{df^*(p(x))}{dp}. \quad (228)$$

D'altra parte, come con l'Eq. (224),

$$\frac{df^*(p)}{dp} = \frac{d}{dp} (px(p) - f(x(p))) = x(p) + p \frac{dx(p)}{dp} - \underbrace{\frac{df(x(p))}{dx}}_{=p} \frac{dx(p)}{dp},$$

così che, dall'Eq. (228), risulta

$$\left. \frac{df^*(p)}{dp} \right|_{p=p(x)} \equiv x(p(x)). \quad (229)$$

Infine, introducendo il risultato (229) nell'Eq. (227), si ottiene

$$\begin{aligned} f^{**}(x) &= x(p(x))p(x) - (p(x)x(p(x)) - f(x(p(x)))) \\ &\equiv x(p(x)) \overline{(p(x) - p(x))} + f(x). \end{aligned} \quad (230)$$

□

Alternativamente, si assuma che

$$f^{-1}(x) := f^*(x), \quad (231)$$

ovvero, invertendo, che $f(x) := (f^*)^{-1}(x)$. Allora, dall'Eq. (224), segue che

$$p(x) = \frac{d}{dx}(f^*)^{-1}(x). \quad (232)$$

Se si integrano i membri dell'Eq. (232) da x_0 a x_1 , applicando il *Teorema Fondamentale del Calcolo Integrale a sinistra* e sostituendo $dx = (dp/dx)^{-1} dp$ a *destra*, dal *Teorema delle funzioni inverse differenziabili*, si prosegue con

$$\begin{aligned} f(x_1) - f(x_0) &= \int_{x_0}^{x_1} p(x) dx \equiv \int_{x_0}^{x_1} p(x) \left(\frac{dp(x)}{dx} \right)^{-1} dp(x) \equiv \int_{x_0}^{x_1} p(x) \left(\frac{d^2}{dx^2} (f^*)^{-1}(x) \right)^{-1} dp(x) \\ &\equiv \int_{p_0}^{p_1} p \frac{d^2 f^*(p)}{dp^2} dp, \quad \text{per la proprietà di invertibilità} \quad (\eta = \phi(\xi) \iff \xi = \phi^{-1}(\eta)). \end{aligned}$$

Ora, con un'integrazione *per-parti* del membro a destra, risulta

$$\begin{aligned} f(x_1) - f(x_0) &= p_1 f^*(p_1) - p_0 f^*(p_0) - \int_{p_0}^{p_1} \frac{df^*(p)}{dp} dp \\ &= p_1 x_1 - p_0 x_0 - f^*(p_1) + f^*(p_0) \end{aligned}$$

i.e., ridisponendo i termini in forma *separata* vs. i valori estremi,

$$f(x_1) + f^*(p_1) - p_1 x_1 = f(x_0) + f^*(p_0) - p_0 x_0. \quad (233)$$

La separazione completa dei termini, i.e., la loro *indipendenza* reciproca, implica che l'uguaglianza (233) è vera **sse** i due membri sono uguali a una *stessa* costante C . Con la scelta più semplice $C \equiv 0$, si conclude che

$$f^*(p) = px - f(x), \quad (234.1)$$

$$x = \frac{df^*(p)}{dp} \equiv \frac{d(f^*)^{-1}(p)}{dp} \quad (234.2)$$

e, quindi, a meno di costanti additive ininfluenti, che $f^{-1}(x) \equiv f^*(x)$, dopo lo scambio di variabile *muta* $p \rightleftharpoons x$. □

Pertanto, poiché f^* e f^{-1} *coincidono*, ne segue che la *Trasformata di Legendre* di f costituisce un'*involuzione*, i.e., $f^{**} \equiv f$. □

2 – Funzioni di più variabili

Sia $A \subset \mathbb{R}^n$ un dominio *aperto*. La *Trasformata di Legendre* trova la sua rappresentazione per le funzioni $f \in \mathcal{C}^2(A)$ di più variabili – vs. *tutte* o solo *alcune* di tali variabili – nella forma

$$f^*(p_1, p_2, \dots, p_k, x_{k+1}, x_{k+2}, \dots, x_n) := \sum_{v=1}^k p_v x_v - f(x_1, x_2, \dots, x_n), \quad (235)$$

dove, $k \leq n$ e $p_v \equiv \partial f / \partial x_v \Big|_{x_v = x_v(p_v)}$.

Le *Trasformate di Legendre* di f determinabili sono $2^n - 1$. Le n variabili indipendenti di f , $\{x_1, \dots, x_n\}$, sono dette *primitive* o *naturali*; le n variabili *indipendenti* della *funzione legendriana* f^* specifica, $\{p_1, \dots, p_k, x_{k+1}, \dots, x_n\}$, sono dette *canoniche*. Ogni p_v è *coniugata* alla sua x_v . □

Con riferimento diretto all'Analisi Variazionale, alla Meccanica Analitica, alla Termodinamica, alla Meccanica Statistica o Quantistica, all'Astrofisica, può essere di chiarimento *opportuno* il seguente

Esempio

Sia assegnata la funzione $u \in \mathcal{C}^2(A) : \mapsto u(x, y, z)$, *convessa* e *monotona*. Si ha, dunque,

$$\begin{aligned} du &= \frac{\partial u}{\partial x} dx + \frac{\partial u}{\partial y} dy + \frac{\partial u}{\partial z} dz \\ &\equiv \phi_x dx + \phi_y dy + \phi_z dz, \end{aligned}$$

con $\phi_x \equiv \partial u / \partial x$, $\phi_y \equiv \partial u / \partial y$ e $\phi_z \equiv \partial u / \partial z$, ovviamente.

Ora, si voglia esprimere il differenziale du in termini di *due* funzioni opportune, legate a u attraverso, e.g., le sue *derivate parziali* ϕ_x e ϕ_z . Per tale scopo, mediante l'Eq. (235), si introduce la *Funzione Legendriana*

$$u^*(p_x, y, p_z) := p_x x + p_z z - u(x, y, z),$$

differenziando la quale, si ottiene

$$\begin{aligned} du^*(p_x, y, p_z) &= (x dp_x + p_x dx) + (z dp_z + p_z dz) - ((\partial u / \partial x) dx + (\partial u / \partial y) dy + (\partial u / \partial z) dz) \\ &\equiv x dp_x + \cancel{p_x dx} + z dp_z + \cancel{p_z dz} - \cancel{p_x dx} - \phi_y dy - \cancel{p_z dz} \\ &\equiv x dp_x - \phi_y dy + z dp_z, \end{aligned}$$

avendosi, per la *Trasformazione di Legendre* eseguita, $p_x \equiv \partial u / \partial x|_{x=x(p_x)}$, $\phi_y \equiv \partial u / \partial y$ e $p_z \equiv \partial u / \partial z|_{z=z(p_z)}$. □

3 – Applicazioni termodinamiche

L'intera discussione, fondata sulle definizioni (226) e (235), corrisponde alle *convenzioni formali* classiche di definizione della *Meccanica Analitica Hamiltoniana*. Altrove, e.g., in *Termodinamica* e in *Meccanica Statistica*, si incontrano le convenzioni di definizione iniziali di segno *opposto* per la *Funzione Legendriana* f^* :

$$f^*(p) := f(x(p)) - px(p), \tag{236.1}$$

$$f^*(p_1, p_2, \dots, p_k, x_{k+1}, x_{k+2}, \dots, x_n) := f(x_1, x_2, \dots, x_n) - \sum_{v=1}^k p_v x_v. \tag{236.2}$$

Va, dunque, usata attenzione a ogni definizione più o meno *sottintesa*, per evitare errori banali. □

La determinazione di funzioni-coordinate *canoniche* macroscopiche appropriate deve obbedire non solo alla correttezza formale imposta dal modello differenziale termodinamico – all'interno del quale, va applicato lo schema della *Trasformata di Legendre* – ma anche alla coerenza *inesorabile* con il quadro microscopico-statistico-quantistico, alla *consistenza dimensionale* e alla misurabilità *diretta* e *replicabile*.

In un sistema $\forall pTS$ chiuso e di composizione costante, il passaggio quasi-statico e reversibile dQ di *Energia Interna macroscopica* (calore) attraverso la superficie di confine tra due sotto-sistemi adiacenti corrisponde alla variazione della funzione statistica *Entropia* moltiplicata per la misura locale *macroscopica* T del caos *microscopico*:

$$dQ := T dS.$$

Da questa, segue, per l'Energia Interna U del sistema, la relazione differenziale fondamentale di conservazione espressa dall'Eq. (25)

$$\begin{aligned} dU &= T dS - p dV \\ &\equiv \partial U / \partial S|_V dS + \partial U / \partial V|_S dV, \end{aligned}$$

assumendo V e S come le coordinate *primitive* (o *naturali*) di U .

Dunque, poiché $U = U(V, S)$, le identificazioni $\partial U / \partial S|_V \equiv T$ e $\partial U / \partial V|_S \equiv -p$ sono evidenti.

D'altra parte, in regime di transizione di fase ordinaria a *volume costante*, nella quale pressione e temperatura possono, comunque, variare simultaneamente lungo linee di saturazione specifiche, è più conveniente fisicamente introdurre la *Funzione(-potenziale) Entalpia*, di forma *legendriana*,

$$H := U^* \equiv U + pV.$$

Segue che

$$\begin{aligned} dH &= dU + d(pV) = TdS - \cancel{pdV} + (\cancel{pdV} + Vdp) \\ &= TdS + Vdp \equiv \partial H / \partial S|_p dS + \partial H / \partial p|_S dp. \end{aligned}$$

Quindi, $H = H(p, S)$, con $\partial H / \partial S|_p = T$ e $\partial H / \partial p|_S = V$.

La coppia di variabili $\{p, S\}$ di $U^* \equiv H$ è *coniugata* vs. la coppia $\{V, S\}$ *primitiva* di U . □

Analogamente, mediante la *Trasformazione di Legendre* (v. Eq. 38.1)

$$U \mapsto F := U^* \equiv U - TS,$$

si determina la *Funzione(-potenziale) di Helmholtz*. Iniziando da $U = U(V, S)$, si calcola

$$\begin{aligned} dF &= dU - d(TS) = \cancel{TdS} - pdV - (\cancel{TdS} + SdT) \\ &= -pdV - SdT \equiv \partial F / \partial V|_T dV + \partial F / \partial T|_S dT \end{aligned}$$

Quindi, $F = F(V, T)$, con $\partial F / \partial V|_T = -p$ e $\partial F / \partial T|_S = -S$.

La coppia di variabili $\{V, T\}$ di $U^* \equiv F$ è *coniugata* vs. la coppia $\{V, S\}$ *primitiva* di U . □

Infine, per mezzo della *Trasformazione di Legendre* (v. Eq. 38.2)

$$U \mapsto G := U^* \equiv U + pV - TS,$$

si determina la *Funzione(-potenziale) di Gibbs*. Iniziando ancora da $U = U(V, S)$, si calcola

$$\begin{aligned} dG &= dU + d(pV) - d(TS) = \cancel{TdS} - \cancel{pdV} + (\cancel{pdV} + Vdp) - (\cancel{TdS} + SdT) \\ &= Vdp - SdT \equiv \partial G / \partial p|_T dp + \partial G / \partial T|_p dT. \end{aligned}$$

Pertanto, $G = G(p, T)$, essendo $\partial G / \partial p|_T = V$ e $\partial G / \partial T|_p = -S$.

La coppia di variabili $\{p, T\}$ di $U^* \equiv G$ è *coniugata* vs. la coppia $\{V, S\}$ *primitiva* di U . □

Come conclusione, resta verificato che, dalla *coppia* $\{V, S\}$ di variabili *primitive* per la funzione $f \equiv U$, sono deducibili, in tutto, $2^2 - 1 \equiv 3$ *Funzioni Legendriane* $f^* \equiv U^*$, i.e., H , F e G . □

L'analisi dei processi *irreversibili* ma *stazionari* nel caso di sistemi idrostatici puri $VpST$ *aperti* viene riferita, in Fisica Statistica – e comprensibilmente – al controllo più dell'Entropia che dell'Energia Interna. In tal senso, l'Eq. (25) viene esplicitata vs. dS , risultando, da $S = S(V, U)$,

$$dS = \frac{p}{T} dV + \frac{1}{T} dU. \quad (237)$$

Qui, le due variabili *intensive* di riferimento sono $\partial S/\partial U|_V \equiv 1/T$ e $\partial S/\partial V|_U \equiv p/T$. ■

Problema 14

Si verifichi che i differenziali delle tre funzioni *legendriane* statistiche di MASSIEU (François Jacques Dominique, 1832-1896), deducibili dal differenziale (237) assunto come *primitivo*, sono:

$$\bullet \quad d\Omega = -(V/T)dp + (pV/T^2)dT + (1/T)dU, \quad (238.1)$$

v. Eq. (38.3), essendo $S^* \equiv \Omega := S - pV/T \equiv (U - G)/T \equiv \Omega(p, T, U)$;

$$\bullet \quad d\Psi = (p/T)dV + (U/T^2)dT, \quad (238.2)$$

v. Eq. (38.4), essendo $S^* \equiv \Psi := S - U/T \equiv -F/T \equiv S + Vp/T - H/T \equiv \Psi(V, T)$;

$$\bullet \quad d\Phi = (V/T)dp + (pV/T^2)dT, \quad (238.3)$$

v. Eq. (38.5), essendo $S^* \equiv \Phi := S - H/T \equiv -G/T \equiv S - pV/T - U/T \equiv \Phi(p, T)$.

Le *Equazioni di Massieu* furono riconosciute da Gibbs come ispiratrici nelle sue ricerche in Meccanica Statistica.

Problema 15

Si ripeta il procedimento risolvete del **Problema 14**, iniziando dalla relazione differenziale equivalente (26),

$$dH = TdS + Vdp,$$

esplicitandola vs. dS come forma *primitiva*,

$$dS = -\frac{V}{T} dp + \frac{1}{T} dH, \quad (239)$$

dove $S = S(p, H)$, e determinando i differenziali delle tre funzioni *legendriane* statistiche di MASSIEU *equivalenti* a quelle del **Problema 14**. La simmetria tra le variabili termodinamiche emerge dagli scambi *simultanei* $H \rightleftharpoons U$, $G \rightleftharpoons F$ e $Vp \rightleftharpoons -Vp$ nella definizione delle funzioni *legendriane* corrispondenti:

$$\bullet \quad S^* \equiv \bar{\Omega} := S + pV/T \equiv (H - F)/T \equiv \Omega(V, T, H), \quad (240.1)$$

$$\bullet \quad S^* \equiv \bar{\Psi} := S - H/T \equiv -G/T \equiv S - Vp/T - U/T \equiv \Psi(p, T), \quad (240.2)$$

$$\bullet \quad S^* \equiv \bar{\Phi} := S - U/T \equiv -F/T \equiv S + pV/T - H/T \equiv \Phi(V, T). \quad (240.3)$$

■

Transizioni di fase del 1° ordine a pressioni di Gas Ideale

Certe proprietà delle *sostanze pure* reali – o delle mescolanze reali all’equilibrio approssimabili, nel loro comportamento medio, a sostanze pure – sono ben rappresentate, durante le transizioni di fase del 1° ordine (solidificazione \rightleftharpoons liquefazione \rightleftharpoons vaporizzazione, sublimazione, brinamento), nel piano di stato $T \times p$, detto di *Clapeyron-Clausius*. In particolare, C_p , la *capacità termica* di riferimento standard, subisce variazioni drastiche associate a regimi di *fase mista* o di *coesistenza*, durante i quali, il sistema completa progressivamente la transizione. Tali regimi risultano associati a *variazioni di Entalpia*, $dH^{\alpha\beta}$ (per il *Gas Ideale*, v. Eq.i (14) e (15)) nel passaggio di una sostanza pura dalla fase di aggregazione molecolare α a quella di aggregazione molecolare β e, pertanto, a variazioni delle energie di *legame* e *cinetica* del sistema.

Tra stati di equilibrio, una sequenza di variazioni infinitesime *coerenti, quasi-statiche e reversibili* di temperatura e di pressione genera quei diagrammi tipici di transizione di fase, incardinati nel *punto Triplo* e nel *punto Critico* della sostanza pura specifica:

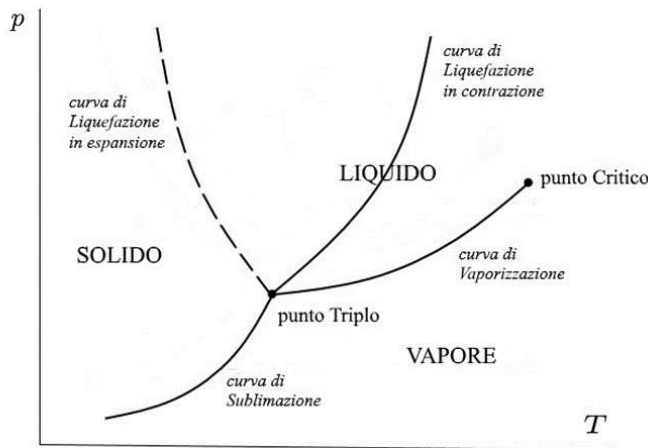


Fig. 13 - Diagramma di fase nel piano $T \times p$ delle fasi per sostanze pure ordinarie.

La variazione *finita* di Entalpia tra due *stati di equilibrio* termodinamico appartenenti a una stessa curva di transizione viene detta anche *Calore Latente*, $L^{\alpha\beta}$ (di fusione, di vaporizzazione, etc.):

$$Q^{\alpha\beta} \equiv \Delta H^{\alpha\beta} := L^{\alpha\beta} \geq 0. \tag{241}$$

Durante una transizione di fase $\alpha \mapsto \beta$ generica, che abbia luogo completamente in uno stato $(T; p)$ *precisato* del sistema, il *potenziale di Gibbs* resta *costante*. Infatti, dalle Eq.i (38.2) o (179), risulta, per variazioni *infinitesime quasi-statiche e reversibili* lungo una curva di saturazione, che

$$\begin{aligned} (dG)^{\alpha\beta} &= dG^\beta - dG^\alpha \\ &\equiv (-S_\beta dT + V_\beta dp) - (-S_\alpha dT + V_\alpha dp) = 0, \end{aligned} \tag{242}$$

le quali sottintendono un’*invarianza virtuale* dei valori S_α , S_β , V_α e V_β .

(†) E.g., $(T; p)_{STP} \equiv (273.15 \text{ K}; 10^5 \text{ Pa})$.

Mediante le Eq.i (26) e (15), specializzate alla transizione relativa *a questo* stato $(T; p)$, l'Eq. (244) è riscrivibile nelle forme equivalenti alternative

$$\left. \frac{dp}{dT} \right|_{\alpha\beta} = \frac{S_\beta - S_\alpha}{V_\beta - V_\alpha} = \frac{\Delta H^{\alpha\beta}}{T \Delta V^{\alpha\beta}} \equiv \frac{L^{\alpha\beta}}{T \Delta V^{\alpha\beta}} \quad (243)$$

dell'Equazione di Clapeyron-Clausius (cf/c M1, Eq. (156.1)).

Per intervalli ampî di temperature ordinarie, la funzione $T \mapsto H(T)$ si rivela essere *lentamente variabile*. Quindi, per una transizione di fase *quasi-statica e reversibile* tra due stati *distinti* del sistema, posti su una *stessa* curva di saturazione, separando le variabili T e p nell'Eq. (243), ci si riduce all'equazione differenziale *approssimata*

$$\frac{dT}{T} \approx \frac{\Delta V^{\alpha\beta}}{\Delta H^{\alpha\beta}} dp \equiv \frac{\Delta V^{\alpha\beta}}{n l^{\alpha\beta}} dp. \quad (244)$$

Le variazioni parametriche $\Delta V^{\alpha\beta}$ e $\Delta H^{\alpha\beta}$ sono scarsamente significative nel processo e, quindi, sostanzialmente, *uniformi* ($l^{\alpha\beta} \equiv L^{\alpha\beta}/n$ indica il calore latente *molare*).

Problema 16

Si stimi la temperatura di ebollizione dell'acqua sulla cima del Monte Everest, a 8848 m sul livello del mare.

Dati di ebollizione dell' H_2O in aria

al livello del mare: $(T_0; p_0) = (373.15 \text{ K}; 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa})$,

a 8848 m di altezza: $p_E \approx 0.2639 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $l^{lg} \approx 4.2091 \cdot 10^4 \text{ J/mol}$, ($lg \equiv$ liquido \rightleftharpoons gas (\sim vapore)).

Soluzione

Il vapore di H_2O che si espande nell'aria atmosferica durante l'ebollizione è certamente *approssimabile* a un Gas Ideale ($V^g \gg V^l$). Quindi, dal livello del mare alla cima dell'Everest, si ha che $\Delta V^{lg} \equiv V^g - V^l \approx V^g \equiv nRT/p$.

Allora, mediante l'Eq. (244), si scrive

$$\frac{dT}{T} \approx \frac{\Delta V^{lg}}{n l^{lg}} dp \approx \frac{V^g}{n l^{lg}} dp \equiv \frac{nRT/p}{n l^{lg}} dp,$$

i.e., semplificando,

$$\frac{dT}{T^2} \approx \frac{R}{l^{lg}} \frac{dp}{p}. \quad (245)$$

L'integrazione separata dei membri dell'Eq. (245) tra gli stati $(T_0; p_0)$ e $(T_E; p_E)$,

$$\int_{T_0}^{T_E} \frac{dT}{T^2} \approx \frac{R}{l^{lg}} \int_{p_0}^{p_E} \frac{dp}{p},$$

dà come risultato

$$\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_E} \approx \frac{R}{l^{lg}} \ln \frac{p_E}{p_0},$$

dal quale, con i dati di ebollizione forniti, si ottiene,

$$T_E \approx \left(\frac{1}{T_0} - \frac{R}{l^{lg}} \ln \frac{p_E}{p_0} \right)^{-1} \approx 339.49 \text{ K} \equiv 66.34^\circ\text{C}. \quad (246)$$

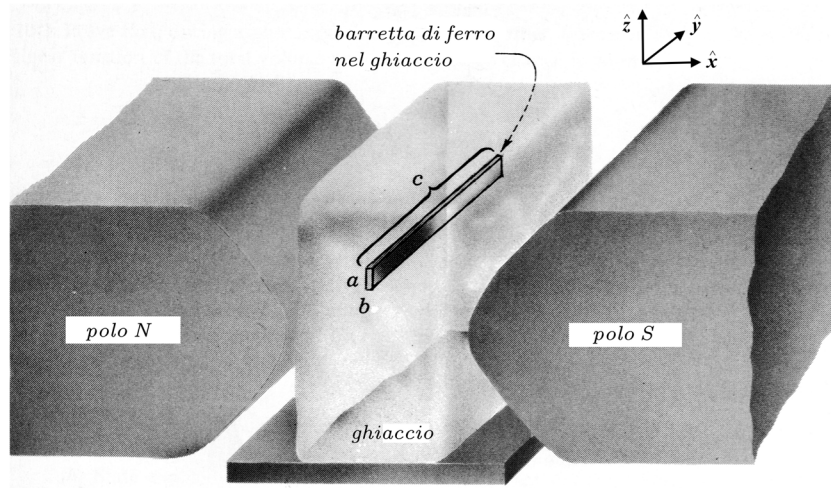
■

Problema 17

Una barretta leggera di ferro, della forma di un parallelepipedo rettangolo di altezza a , spessore b e lunghezza c , è incapsulata in un blocco di ghiaccio mantenuto alla temperatura *uniforme* T . Gli spigoli a , b e c sono allineati, rispettivamente, agli assi di riferimento Z , X e Y .

Il blocco di ghiaccio è posto tra le espansioni polari di un magnete permanente, macro-sorgente di un campo di induzione uniforme $\mathbf{B} \equiv B \hat{x}$ ($B > 0$). La barretta corto-circuita un generatore di corrente continua I ; la sua faccia visibile $[ab]$ è connessa al terminale *negativo* del generatore.

Si osserva che la barretta *si muove verso il basso* attraverso il ghiaccio.



1. Trascurando altre forze sulla barretta (e.g., l'attrito e/o il peso), se ne spieghi la causa del moto;
2. si determini la variazione di temperatura del ghiaccio in corrispondenza della faccia *inferiore* $[bc]$ della barretta durante lo spostamento;
3. si determini un'espressione della *velocità scalare media* della barretta attraverso il ghiaccio.

Soluzione

1. Seguendo la geometria della figura, il generatore sostiene una densità di corrente di volume $\mathbf{J} \equiv J \hat{y}$ nella barretta mentre \mathbf{B} induce, nella stessa, una *forza magnetica media* $\langle \mathbf{F}_B \rangle = (ab\mathbf{J})c \times \mathbf{B} = -(abJ)cB \hat{z}$. La pressione *magneto-meccanica* $\langle p \rangle \equiv \langle \mathbf{F}_B \rangle / bc$ della barretta *contro* il ghiaccio *sottostante* ne causa una liquefazione *locale* sotto-raffreddata che forma uno strato di H_2O liquida *pressurizzata* ($\Delta z \approx 10^{-5}$ m, $\langle \mathbf{F}_B \rangle \approx 10^2$ N). La discesa della barretta nello strato di liquido sotto-raffreddato *fa risalire* il liquido lungo le facce laterali *fin sopra* la barretta. Qui, a contatto con il ghiaccio circostante, l' H_2O liquida *rigela*, rilasciando calore al ghiaccio sottostante per conduzione attraverso il *doppio strato* barretta-liquido. Tale transizione continua di fase produce liquido sotto-raffreddato *magneto-termicamente*, consentendo alla barretta di proseguire verso il basso nel suo spostamento indotto. Il moto *magneto-termico* termina quando la barretta, raggiunta la superficie inferiore del blocco di ghiaccio, se ne stacca definitivamente;
2. indicati con $v^l \equiv V^l/n$ e $v^s \equiv V^s/n$ i volumi *molari* rispettivi dello strato di liquido formatosi al di sotto della barretta e del ghiaccio direttamente *sottostante* tale strato liquido, poiché il volume dell' H_2O *diminuisce* durante la fusione, allora, risulta $v^l < v^s$. All'interfaccia tra le

due fasi, l'*Equazione di Clapeyron-Clausius* fornisce, in regime lineare di *reversibilità quasi-statica*, la *stima* seguente dell'*aumento* di temperatura della fase *liquida* sotto-raffreddata vs. la *riduzione* di pressione nella fase *solida*:

$$dT/dp = T(v^l - v^s)/l^s < 0.$$

Separando le variabili T e p e integrando tra stati terminali di equilibrio posti *sulla curva di fusione* \rightleftharpoons *solidificazione*, si determina la *diminuzione* di temperatura

$$\Delta T = \frac{T(v^l - v^s)}{l^s} \Delta p \approx \frac{T(v^l - v^s)\langle F_B \rangle}{l^s bc} < 0; \quad (1)$$

3. se \hat{x} è il verso $N \rightarrow S$ di B , allora, la corrente termica *stazionaria* \mathcal{J}_T , che si propaga secondo $-\hat{z}$ attraverso il *doppio strato* {barretta-H₂O liquida sotto-raffreddata}, con un coefficiente di *trasferimento termico equivalente* $\mathfrak{U}_{\text{eq}} \equiv (a/\kappa_{\text{Fe}} + \Delta z/\kappa_{\text{H}_2\text{O}})^{-1}$ del doppio strato e $A \equiv bc$ ([†]), si scrive

$$\mathcal{J}_T \equiv \frac{Q}{\Delta t} = \frac{A \Delta T|_{a+\Delta z}}{a/\kappa_{\text{Fe}} + \Delta z/\kappa_{\text{H}_2\text{O}}} \equiv \mathfrak{U}_{\text{eq}} bc \Delta T|_{a+\Delta z}. \quad (2)$$

L'eliminazione di bc tra le Eq.i (1) e (2), quando sia $\Delta T \equiv \Delta T|_{a+\Delta z}$, dà

$$\frac{Q}{\Delta t} = \frac{\mathfrak{U}_{\text{eq}} T(v^l - v^s)\langle F_B \rangle}{l^s}. \quad (3)$$

Inoltre, se $\langle v_z \rangle$ indica la *velocità scalare media* della barretta, allora,

$$\frac{Q}{\Delta t} \equiv \frac{\Delta z}{\Delta t} \frac{Q}{\Delta z} = \langle v_z \rangle \frac{n l^{sl}}{\Delta z}. \quad (4)$$

Infine, uguagliando le Eq.i (4) e (3) tra loro, si ricava

$$\langle v_z \rangle = \frac{\mathfrak{U}_{\text{eq}} T(v^l - v^s)\langle F_B \rangle \Delta z}{n (l^{sl})^2}. \quad (5)$$

Inoltre, osservato che il numero di moli dello strato di H₂O liquida sotto-raffreddata è dato da

$$n = \frac{\text{massa dello strato di H}_2\text{O liquida}}{\text{massa molare dell'H}_2\text{O liquida}} \equiv \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}} bc \Delta z}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} v^l} = \frac{bc \Delta z}{v^l}, \quad (6)$$

questa, sostituita nell'Eq. (5) insieme con il valore *noto* della corrente elettrica *continua* $I \equiv abJ$ dal generatore esterno, ne fornisce le forme equivalenti alternative seguenti:

$$\langle v_z \rangle = \frac{\mathfrak{U}_{\text{eq}} T(v^l - v^s)\langle F_B \rangle v^l}{bc (l^{sl})^2} \equiv \frac{\mathfrak{U}_{\text{eq}} T(v^l - v^s) I B v^l}{b (l^{sl})^2}. \quad (7)$$

■■■

([†]) E.g., si veda il phys-notebook: phys-crumbs, p. 24, 'Conduzione termica attraverso un'intercapedine piana multistrato'.

Bibliografia

Il numero d'ordine *evidenziato* di un testo, e.g., [1], ne indica la versione PDF, talvolta *contenuta* in un archivio-zip scaricabile dalla pagina **Library** di questo web-site: https://www.cm-physmath.net/libr_page.html.

- [1] ALONSO, M. - FINN, E. J., *Fundamental University Physics*, vol. **III**, ADDISON-WESLEY PUBL. CO. (1976);
- [2] ZEMANSKY, M. W. - DITTMAN, R. H., *Heat and Thermodynamics*, 7TH ED., THE MCGRAW-HILL, CO., INC. (1997);
- [3] CALLEN, H. B., *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, 2ND ED., JOHN WILEY & SONS (REPR., 1987);
- [4] ZEMANSKY, M. W. - ABBOTT - M. M. - VAN NESS, H. C., *Basic Engineering Thermodynamics*, 2ND ED., MCGRAW-HILL (1966; REPR. 1988);
- [5] ABBOTT, M. M. - VAN NESS, H. C., *Theory and Problems of Thermodynamics*, 2ND ED., CH. 5, SCHAUM'S OUTLINE SERIES, MCGRAW-HILL (1989);
- [6] KUBO, R., & AL., *Thermodynamics - An Advanced Course with Problems and Solutions*, NORTH-HOLLAND PUBL. CO. (1968);
- [7] PITZER, K. S., *Thermodynamics*, 3RD ED., MCGRAW-HILL (1995);
- [8] METZ, C. R., *Theory and Problems of Physical Chemistry*, 2ND ED., SCHAUM'S OUTLINE SERIES, MCGRAW-HILL (1989);
- [9] TESTER, J. W. - MODELL, M., *Thermodynamics and its Applications*, 3RD ED., CH. 8, PRENTICE HALL INC. (1997);
- [10] STOWE, K., *An Introduction to Statistical Mechanics and Thermodynamics*, 2ND ED., CAMBRIDGE UN. PRESS (2007);
- [11] GUGGENHEIM, E. A., *Thermodynamics - An Advanced Treatment for Chemists and Physicists*, 5TH ED., NORTH-HOLLAND PUBL. CO. (1966, RIST. 1988);
- [12] REIF, F., *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, MCGRAW-HILL, INC. (1965);
- [13] MORSE, P. M., *Thermal Physics*, 2ND ED., W. A. BENJAMIN, INC. (1969).

Strumenti matematici

- [14] HILDEBRAND, F. B., *Advanced Calculus for Applications*, 2ND ED., CH. 7, PRENTICE-HALL, INC. (1976);
- [15] ARFKEN, G. B. - WEBER, H. J. - HARRIS, F. E., *Mathematical Methods for Physicists*, 7TH ED., ACADEMIC PRESS (2013);
- [16] SPIEGEL, M. R., *ADVANCED MATHEMATICS for Scientists and Engineers*, SCHAUM'S OUTLINE SERIES, MCGRAW-HILL BOOK CO. (1971);
- [17] WREDE, R. C. - SPIEGEL, M. R., *Advanced Calculus*, 3RD ED., CH. 6, SCHAUM'S OUTLINE SERIES, MCGRAW-HILL BOOK CO. (2010);
- [18] BONONCINI, V. E., *Esercizi di Analisi Matematica*, VOL. **2**, 10^A ED., CAP. I, PP. 15-16; CAP. II, C.E.D.A.M. (1974).

■■■