

Sintesi del capitolo

La termodinamica studia le trasformazioni dell'energia e le leggi che regolano gli scambi di calore e lavoro tra un sistema e l'ambiente. Un sistema termodinamico è una porzione di universo scelta per lo studio; può essere aperto, chiuso o isolato. Lo stato del sistema è descritto mediante variabili termodinamiche come pressione p , volume V e temperatura T .

La temperatura è una grandezza fisica che caratterizza lo stato termico di un sistema ed è collegata, dal punto di vista microscopico, all'energia cinetica media delle particelle. Per un gas ideale vale la relazione

$$\langle E_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

dove k_B è la costante di Boltzmann. La temperatura assoluta si misura in kelvin e si collega alla scala Celsius mediante

$$T(K) = t(^{\circ}\text{C}) + 273,15$$

Il calore è energia in transito tra sistemi a diversa temperatura. Non è una funzione di stato, ma una grandezza di processo. Quando un sistema assorbe o cede calore, la sua temperatura può variare. La capacità termica di un corpo è definita come

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

mentre il calore specifico è dato da

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

dove m è la massa e c è il calore specifico della sostanza. Nei passaggi di stato, il calore fornito non modifica la temperatura ma serve a cambiare la struttura interna della sostanza:

$$Q = mL$$

dove L è il calore latente.

Il trasferimento di calore può avvenire per conduzione, convezione e irraggiamento.

Il primo principio della termodinamica esprime la conservazione dell'energia:

$$\Delta U = Q - L$$

dove ΔU è la variazione di energia interna, Q il calore scambiato e L il lavoro compiuto; quindi l'energia interna dipende solo dalla temperatura. Il lavoro termodinamico è

$$L = \int p \, dV$$

e in una trasformazione isobara si ha

$$L = p \Delta V$$

In una trasformazione isocora il lavoro è nullo, mentre in una trasformazione isoterma di un gas ideale vale $\Delta U = 0$, quindi $Q = L$.

Per i gas perfetti, l'equazione di stato è

$$pV = nRT$$

Il comportamento dei gas reali si discosta da quello ideale ad alte pressioni e basse temperature. Una descrizione più realistica è fornita dall'equazione di Van der Waals:

$$\left(p + a \frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

dove a tiene conto delle interazioni delle molecole e b del loro volume finito.

Il secondo principio della termodinamica stabilisce che non tutto il calore può essere trasformato in lavoro e che i processi spontanei hanno una direzione privilegiata. In una macchina termica che opera tra due sorgenti a temperature T_1 e T_2 , con $T_1 > T_2$, il lavoro prodotto è

$$L = Q_1 + Q_2$$

con $Q_1 > 0$ calore assorbito e $Q_2 < 0$ calore ceduto. Il rendimento è

$$\eta = \frac{L}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

Per il ciclo di Carnot, che rappresenta il massimo rendimento teorico,

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

L'entropia è una funzione di stato che misura il grado di disordine del sistema. Per una trasformazione reversibile,

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

e per un sistema isolato vale

$$\Delta S \geq 0$$

quindi i processi spontanei sono associati a un aumento dell'entropia complessiva.