

RELAZIONE DI MAYER

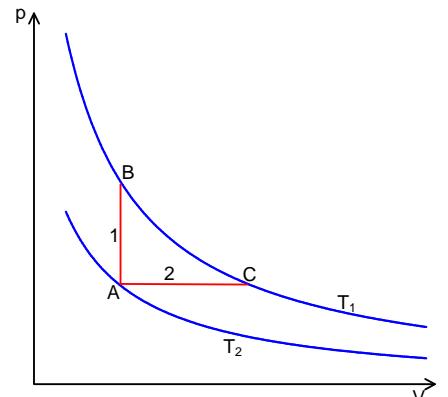
La relazione di Mayer è: $C_p - C_V = R$

IL 1° principio della termodinamica si può scrivere come

$$dU = \delta Q - \delta L \quad (1)$$

Consideriamo due trasformazioni, delle quali una sia un'isocora e l'altra una isobara, che portino da uno stato A a due stati B e C caratterizzati dalla stessa temperatura. Lungo le due trasformazioni si avrà la stessa variazione di energia interna:

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



Lungo la trasformazione 1 si ha

$$\delta L = p dV = 0 \Rightarrow dU = \delta Q \Rightarrow \left(\frac{dU}{dT} \right)_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = c_V \quad (2)$$

Per la trasformazione 2 si ha:

$$\left(\frac{dU}{dT} \right)_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p - \frac{\delta L}{dt} = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p - p \left(\frac{dV}{dt} \right)_p \quad (3)$$

Per quanto riguarda l'ultimo termine, esprimendo V in funzione di p e T si ha:

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

L'equazione di stato dei gas perfetti è:

$$PV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{p} \Rightarrow \left(\frac{dV}{dT} \right)_p = \frac{nR}{p}$$

e sostituendo nella (3) si ha

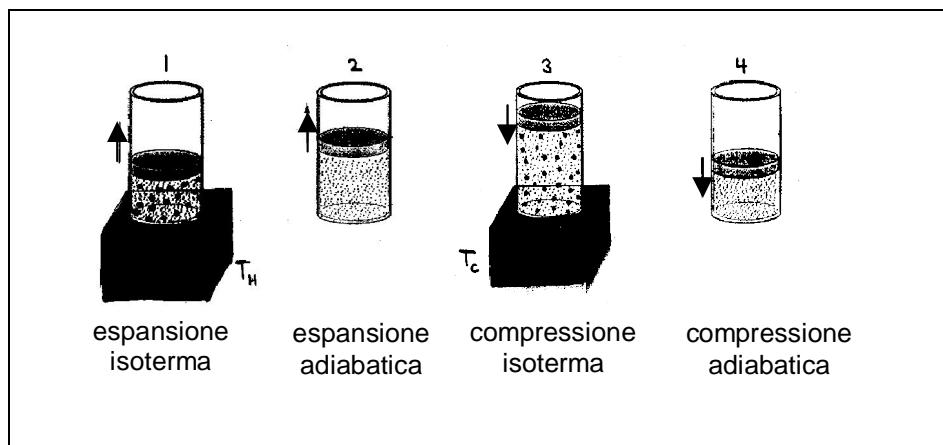
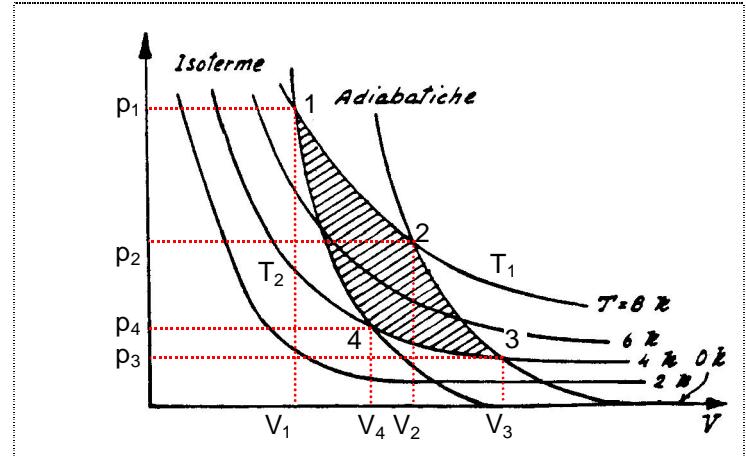
$$\left(\frac{dU}{dT} \right)_p = c_p - p \left(\frac{R}{p} \right) = c_p - R \quad (4)$$

Confrontando infine la (2) e la (4) si ottiene allora la relazione di Mayer:

$$c_V = c_p - R \quad o \quad \boxed{c_p - c_V = R}$$

IL CICLO DI CARNOT

Il ciclo di Carnot è un ciclo **reversibile** costituito da due trasformazioni isoterme e da due adiabatiche. Se viene usato un gas perfetto il diagramma nel piano p,V è mostrato in figura. Il ciclo può essere realizzato come nello schema:



Per qualunque ciclo si ha $dU=0$ e quindi $L=Q$

Durante un ciclo di Carnot (diretto) viene assorbita la quantità di calore Q_1 ($Q_1 > 0$) durante la isoterma a temperatura $T=T_1$, e viene ceduta la quantità di calore Q_2 ($Q_2 < 0$) durante la isoterma a temperatura $T=T_2$. Il calore complessivamente scambiato è

$$Q = Q_1 + Q_2 = |Q_1| - |Q_2|$$

Il lavoro fatto nel ciclo è positivo e pari all'area racchiusa dal ciclo. Definiamo il **rendimento** del ciclo di Carnot (diretto) il rapporto tra il lavoro compiuto e la quantità di calore assorbita:

$$\eta = \frac{L}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} \quad (1)$$

Il rendimento è sempre minore di 1, cioè non è possibile realizzare un ciclo in cui l'unico risultato sia quello di trasformare in lavoro tutto il calore assorbito dall'ambiente esterno. Il ciclo di Carnot può essere percorso in senso inverso: la quantità di calore Q_2 viene assorbita dalla sorgente a temperatura più bassa ($Q_2 > 0$), la quantità di calore Q_1 viene ceduta alla sorgente a temperatura più alta ($Q_1 < 0$) e il lavoro fatto dal sistema è negativo, ovvero deve essere fornito dall'ambiente (macchina frigorifera). Il coefficiente di prestazione della macchina frigorifera è:

$$K = \frac{Q_2}{L} = \frac{Q_2}{Q_1 + Q_2}$$

CICLO DI CARNOT PER UN GAS PERFETTO

Nelle isoterme $\Delta U=0$, per cui $Q_1=L_1$ e $Q_2=L_2$.

$$Q_1 = nRT_1 \ln(V_2/V_1) > 0 \quad (2)$$

$$Q_2 = nRT_2 \ln(V_4/V_3) < 0 \quad (3)$$

Si ha inoltre:

$$\begin{aligned} p_1V_1 &= p_2V_2 & p_3V_3 &= p_4V_4 \\ p_2V_2^\gamma &= p_3V_3^\gamma & p_4V_4^\gamma &= p_1V_1^\gamma \end{aligned}$$

Moltiplicando queste relazioni membro a membro e dividendo per $p_1p_2p_3p_4$:

$$V_1V_3V_2^\gamma V_4^\gamma = V_2V_4V_3^\gamma V_1^\gamma$$

da cui, dividendo per $V_1V_2V_3V_4$ si ottiene:

$$(V_2V_4)^{\gamma-1} = (V_3V_1)^{\gamma-1} \Rightarrow V_4/V_3 = V_1/V_2$$

che inserite nelle (2) e (3) danno

$$\frac{Q_1}{Q_2} = -\frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Il rendimento della macchina di Carnot per un gas perfetto diviene quindi:

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

TEOREMA DI CARNOT

Tutte le macchine reversibili operanti tra due medesime temperature hanno lo stesso rendimento, indipendentemente dalla sostanza termodinamica usata e dalle caratteristiche dei cicli; tutte le macchine irreversibili che operino tra le stesse temperature hanno rendimento non maggiore di quello delle prime.

I due cicli tratteggiati in rosso e in nero hanno lo stesso rendimento. Dimostriamo successivamente le due tesi. La dimostrazione è per assurdo: si fa una ipotesi e si dimostra che porta a un risultato assurdo, il che implica che la ipotesi deve essere falsa.

Siano R ed R' due macchine reversibili operanti tra due sorgenti a temperature T_1 e T_2 . Siano Q_1, Q_2, Q'_1 e Q'_2 le quantità di calore scambiate, rispettivamente, da R ed R' con le sorgenti; le due macchine siano inoltre regolate siano registrate in modo che $L=L'$, ovvero

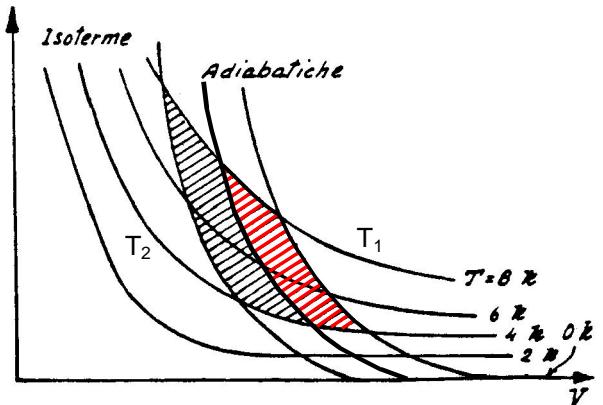
$$|Q_1| - |Q_2| = |Q'_1| - |Q'_2| \quad (1)$$

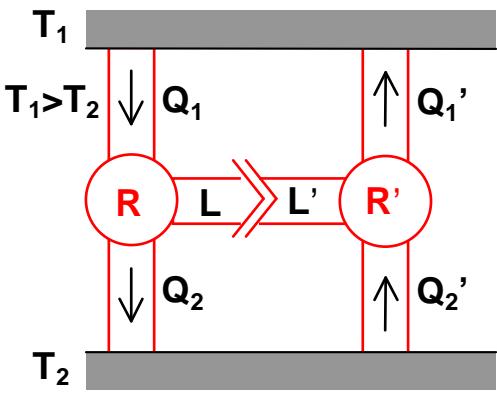
I rendimenti delle due macchine sono:

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{|Q_1| - |Q_2|}{|Q_1|} \quad \eta' = \frac{Q'_1 + Q'_2}{Q'_1} = \frac{|Q'_1| - |Q'_2|}{|Q'_1|}$$

Supponiamo ora $\eta > \eta'$, ovvero

$$\frac{|Q_1| - |Q_2|}{|Q_1|} > \frac{|Q'_1| - |Q'_2|}{|Q'_1|} \quad (2)$$





Per vedere come questa ipotesi sia falsa facciamo operare la macchina R' in senso inverso ed R in senso diretto. Poichè i numeratori della (1) sono i lavori, uguali per ipotesi, si ha:

$$\frac{1}{|Q_1|} > \frac{1}{|Q_1'|} \Rightarrow |Q_1| < |Q_1'| \quad (3)$$

Sostituendo nella (1) si ha

$$|Q_1| - |Q_2| = |Q_1'| - |Q_2'| > |Q_1| - |Q_2'|$$

Esaminando il primo e l'ultimo membro si ottiene $-|Q_2| > -|Q_2'|$, cioè

$$|Q_2| < |Q_2'| \quad (4)$$

Dalla (3) si vede quindi che la sorgente a temperatura T_1 acquista una quantità di calore $|Q_1'| - |Q_1|$, mentre la sorgente a temperatura T_2 cede una quantità di calore $|Q_2'| - |Q_2|$. L'insieme delle due macchine $R+R'$ costituisce dunque una macchina termica che preleva una quantità di calore da una sorgente a temperatura inferiore e la trasferisce ad una sorgente a temperatura superiore senza che sia stato compiuto del lavoro. Viene così violato il postulato di Clausius, per cui $\eta > \eta'$ è falsa e si conclude che

$$\eta \leq \eta' \quad (5)$$

Se entrambe le macchine sono reversibili si può ripetere lo stesso ragionamento facendo operare R in senso inverso e R' in senso diretto. Si perviene alla conclusione opposta, ovvero che

$$\eta \geq \eta' \quad (6)$$

per cui l'unica relazione che soddisfa contemporaneamente la (5) e la (6) è

$$\boxed{\eta = \eta'} \quad (7)$$

Per dimostrare la seconda tesi, se una delle due macchine è irreversibile non può funzionare in modo inverso e l'unica conclusione che si può trarre è

$$\boxed{\eta_{\text{irr}} \leq \eta_{\text{rev}}} \quad (8)$$

La definizione di rendimento, valida per qualsiasi macchina, è

$$\eta = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \quad (9)$$

Si è visto che nel caso di un gas perfetto si ha:

$$\eta = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (10)$$

e poichè tutte le macchine reversibili hanno lo stesso rendimento si ha

$$\eta_{\text{rev}} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (11)$$

Dalla (9) e dalla (10) si ottiene allora per un ciclo reversibile:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (12)$$

mentre per un ciclo irreversibile, combinando la (9), la (11) e ricordando il teorema di Carnot si ha:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0 \quad (13)$$

Le due relazioni (12) e (13) possono essere riunite nella

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad (14)$$

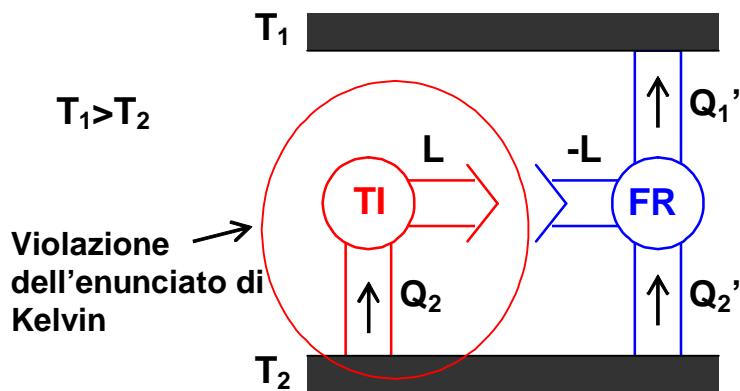
che è valida per qualsiasi macchina termica operante tra le temperature T_1 e T_2 .

IL SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

- A **Enunciato di Kelvin:** non è possibile realizzare una trasformazione termodinamica il cui **unico** risultato sia la trasformazione in lavoro di calore preso da una unica sorgente a una fissata temperatura.
- B **Enunciato di Clausius:** non è possibile realizzare una trasformazione termodinamica il cui **unico** risultato sia il passaggio di calore da una sorgente a una fissata temperatura ad un'altra sorgente a temperatura maggiore della prima.

I due enunciati sono equivalenti: $\overline{\mathbf{A}} \Leftrightarrow \overline{\mathbf{B}}$

Dimostriamo innanzitutto che la violazione dell'enunciato di Kelvin implica la violazione di quello di Clausius: $\overline{\mathbf{A}} \Rightarrow \overline{\mathbf{B}}$:



TI: macchina termica ideale che trasforma il calore Q_2 , assorbito da un'unica sorgente a temperatura T_2 nel lavoro L .

FR: macchina frigorifera reale che assorbe il calore Q_2 dalla sorgente a temperatura T_2 , e sfruttando il lavoro $-L$ cede il calore Q_1 alla sorgente a temperatura $T_1 > T_2$.

Complessivamente:

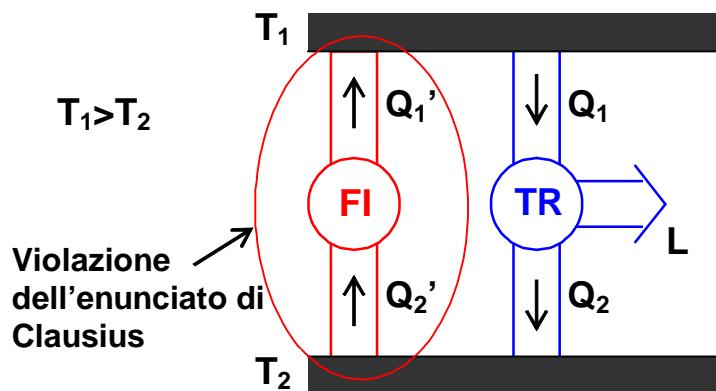
$$\text{Lavoro} \quad LTOT = L + (-L) = 0$$

Calore a T_2 : $Q_{2\text{TOT}} = Q_2 + Q_2'$

Calore a T_1 : Q_1'

e quindi viene violato l'enunciato di Clausius in quanto il calore $Q_2 + Q_2'$, assorbito dalla sorgente a temperatura T_2 , viene portato come calore Q_1' alla sorgente a temperatura $T_1 > T_2$

Dimostriamo ora che la violazione dell'enunciato di Clausius implica la violazione di quello di Kelvin: $\overline{\mathbf{B}} \Rightarrow \overline{\mathbf{A}}$



FI: macchina frigorifera ideale che assorbe il calore Q_2' da una sorgente a temperatura T_2 e violando l'enunciato di Clausius cede il calore Q_1' a una sorgente a temperatura $T_1 > T_2$.

TR: macchina termica reale che assorbe il calore Q_1 dalla sorgente a temperatura T_1 , cede calore Q_2 dalla sorgente a temperatura T_2 compiendo il lavoro L .

Complessivamente, se $|Q_1| = |Q_1'|$:

Sorgente T_1 : $Q_{1\text{TOT}} = Q_1 + Q_1' = Q_1 - Q_1 = 0$

Sorgente T_2 : $Q_{2\text{TOT}} = Q_2 + Q_2'$

e quindi le due macchine formano complessivamente una unica macchina termica che assorbe il calore $Q_{2\text{TOT}} = Q_2 + Q_2'$ da un'unica sorgente a temperatura T_2 e compie il lavoro L , violando così l'enunciato di Kelvin.

ENTROPIA

La relazione

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad (1)$$

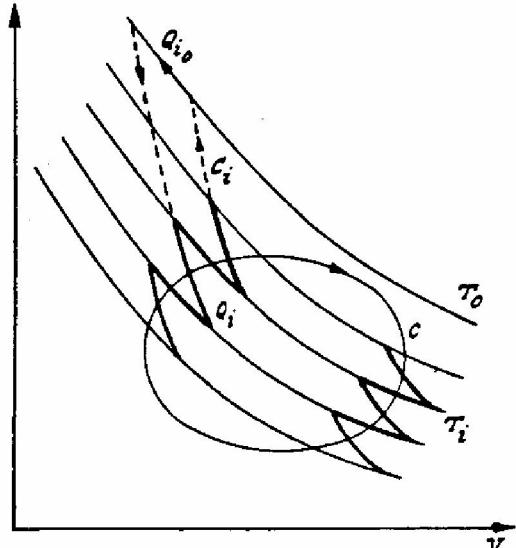
può essere generalizzata al caso di trasformazioni cicliche realizzate scambiando calore con più sorgenti. Consideriamo una macchina termica M che opera tra n diverse sorgenti; indichiamo con T_i la temperatura della generica sorgente, e con Q_i il calore che M scambia con la sorgente i-esima. Consideriamo quindi n macchine reversibili, ciascuna delle quali funzionante tra una nuova sorgente a temperatura T_0 , con la quale scambi il calore Q_{i0} , e una delle sorgenti a temperatura T_i , con la condizione che il calore scambiato con quest'ultima sia opposto a quello scambiato da M con la stessa sorgente, ovvero sia $-Q_i$. Per la i-esima macchina ausiliaria vale la relazione

$$\frac{Q_{i0}}{T_0} + \frac{(-Q_i)}{T_i} = 0 \quad (2)$$

Sommando membro a membro tutte le n relazioni delle n macchine ausiliarie si ha

$$\frac{\sum_{i=1}^n Q_{i0}}{T_0} = \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \quad (3)$$

La macchina M e le n macchine costituiscono, assieme, una macchina termica che opera scambiando calore con una sola sorgente, in quanto le n sorgenti hanno complessivamente scambiato un calore nullo. Per non violare il 2° principio della termodinamica, in corrispondenza ad un lavoro fornito dall'esterno, la quantità di calore scambiata con tale sorgente non può essere positiva, ovvero



$$\sum_{i=1}^n Q_{i0} \leq 0 \quad (4)$$

dove il segno di uguaglianza vale solo se la macchina M è reversibile. Dalle (3) e (4) quindi otteniamo:

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (5)$$

dove il segno di uguale vale solo se la macchina considerata è reversibile.

Se consideriamo di avere un numero infinito di sorgenti la sommatoria va sostituita da un integrale (ciclico) e la (5) viene sostituita da

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (6)$$

che prende il nome di disuguaglianza di Clausius.

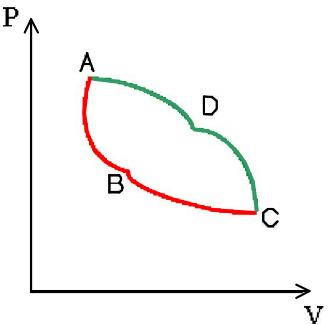
Nella (6), al solito, il segno di uguaglianza vale solo se il ciclo è reversibile.

Consideriamo ora il ciclo reversibile ABCDA. Si ha

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (7)$$

Spezziamo ora il ciclo nei due percorsi ABC + CDA.

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{ABC} \frac{\delta Q}{T} + \int_{CDA} \frac{\delta Q}{T} = \int_{ABC} \frac{\delta Q}{T} - \int_{ADC} \frac{\delta Q}{T} = 0$$



ovvero

$$\int_{ABC} \frac{\delta Q}{T} = \int_{ADC} \frac{\delta Q}{T}$$

Data l'arbitrarietà delle trasformazioni scelte segue che per trasformazioni reversibili l'integrale della funzione $\delta Q/T$ non dipende dal particolare percorso seguito, ma solo dagli estremi. Se ne deduce che $\delta Q/T$ è un differenziale esatto, cioè esiste una funzione S delle variabili di stato tale che

$$\left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev} = dS \quad (8)$$

ovvero

$$\int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev} = \int_A^B dS = S(B) - S(A) \quad (9)$$

Le (8) e (9) sono le definizioni della funzione di stato entropia

VARIAZIONE DI ENTROPIA IN TRASFORMAZIONI ISOCORE E ISOBARE

Per una gas reale la variazione di energia interna è funzione delle variabili termodinamiche che si scelgono; nel caso esse siano il volume e la temperatura si ha:

$$dU = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V dT + \left(\frac{dU}{dV} \right)_T dV$$

Con questa espressione il primo principio della Termodinamica si può scrivere:

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

Considerando il II principio ($dQ = T dS$) si ha:

$$dS = c_V \frac{dT}{T} + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{dU}{dV} \right)_T + p \right] dV \quad (10)$$

- D'altra parte, per una trasformazione isocora ($V = \text{cost} \Rightarrow dV=0$) da cui:

$$dS = c_V \frac{dT}{T} \Rightarrow S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_V \frac{dT}{T}$$

- In una trasformazione isobara, invece, ($p = \text{cost} \Rightarrow dp=0$), e ricordando la definizione di entalpia $H = U + pV$
si ha

$$dH = dU + pdV + V dp = dQ + V dp = T dS + V dp = T dS$$

Dato che a pressione costante, $dQ = dU + pdV = dH$, si ha

$$c_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p = T \frac{dS}{dT}$$

e quindi

$$dS = c_p \frac{dT}{T} \Rightarrow S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_p \frac{dT}{T}$$

VARIAZIONE DI ENTROPIA PER VARIAZIONI DI TEMPERATURE E DI VOLUME

L'entropia è una funzione di stato; con le variabili (T, V) , il suo differenziale è:

$$dS = \left(\frac{dS}{dT} \right)_V dT + \left(\frac{dS}{dV} \right)_T dV \quad (11)$$

Confrontando la (11) con la (10) si ha:

$$\begin{cases} \left(\frac{dS}{dT} \right)_V = \frac{c_V}{T} \\ \left(\frac{dS}{dV} \right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{dU}{dV} \right)_T + \frac{p}{T} \end{cases} \quad (12)$$

Si derivi la prima equazione rispetto a V e la seconda rispetto a T . Si ha

$$\begin{cases} \frac{d^2S}{dVdT} = \frac{1}{T} \left(\frac{dc_V}{dV} \right)_T \\ \frac{d^2S}{dTdV} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{dU}{dV} \right)_T + \frac{1}{T} \frac{d^2U}{dTdV} - \frac{p}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{dp}{dT} \right)_V \end{cases}$$

Poiché l'ordine delle derivate al primo membro è indifferente, si ottiene,

moltiplicando per T^2 e ricordando che : $\left(\frac{dc_V}{dV} \right)_T = \frac{d^2U}{dTdV}$

$$\left(\frac{dU}{dV} \right)_T = T \left(\frac{dp}{dT} \right)_V - p$$

Con ciò la seconda delle (12) diventa:

$$\left(\frac{dS}{dV} \right)_T = \left(\frac{dp}{dT} \right)_V$$

e quindi la (11) diventa

$$dS = c_V \frac{dT}{T} + \left(\frac{dp}{dT} \right)_V dV \quad (13)$$

e in forma integrale

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_V \frac{dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{dp}{dT} \right)_V dV$$

VARIAZIONE DI ENTROPIA PER UN GAS PERFETTO

Per una gas perfetto vale l'equazione di stato $pV = nRT$ da cui

$$p = \frac{nRT}{V} \Rightarrow \left(\frac{dp}{dT} \right)_V = \frac{nR}{V}$$

Sostituendo nella (13) (con $n=1$):

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

ovvero

$$S_2 - S_1 = c_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

VARIAZIONE DI ENTROPIA NEI CAMBIAMENTI DI STATO

Tali processi avvengono a T e p costanti. Si ha quindi

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

con

$$dQ = dH$$

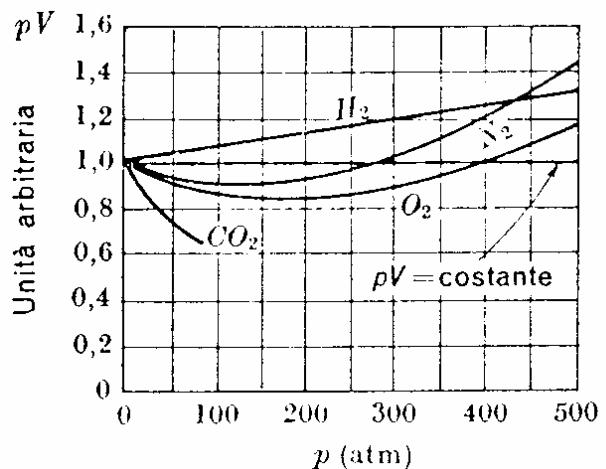
GAS REALI

Un gas reale approssima un gas perfetto sotto le condizioni di bassa pressione e alta temperatura. L'equazione di stato dei gas perfetti è $pV=nRT$

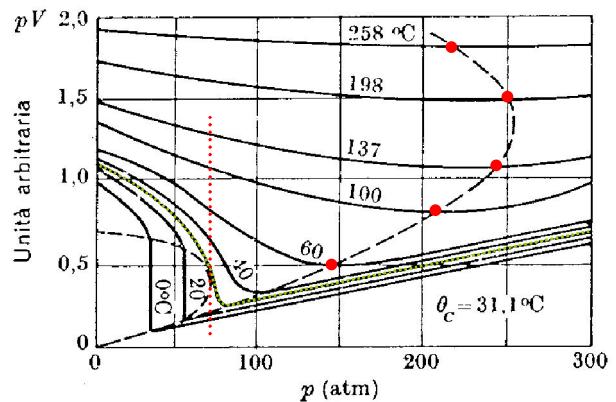
In una trasformazione a T costante, per un gas perfetto, vale la legge di Boyle: $pV=cost.$ Per un gas reale,

aumentando la pressione con una compressione isoterma si hanno deviazioni dalla legge dei gas perfetti.
 CO_2 : le deviazioni aumentano al diminuire della temperatura. Alla temperatura critica $T_c=31.1^\circ\text{C}$ la isoterma ha un flesso verticale (isoterma critica). Ogni isoterma ha un punto "di Boyle" dove il suo andamento approssima quello del gas perfetto.

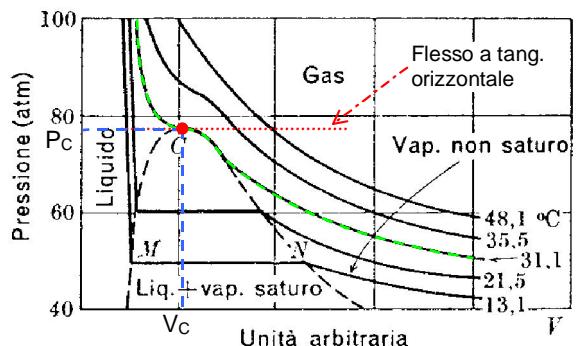
Nel piano p,V l'isoterma critica ha tangente orizzontale in un punto C "critico". Per $T < T_c$ si hanno fasi liquida o gassosa (vapore) o coesistenza delle due. Al di sopra di T_c le isoterme approssimano quelle di un gas perfetto; il gas non può essere liquefatto. Vale la **legge degli stati corrispondenti**: se si tracciano le isoterme in funzione di p/p_c e V/V_c per l'unità di massa, esse coincidono per i vari gas reali.



Isoterme di CO_2 nel piano di Amagat



Isoterme di CO_2 nel piano di Clapeyron



EQUAZIONE DI VAN DER WAALS

L'equazione di stato dei gas perfetti si può applicare solo approssimativamente ai gas reali, per $T > T_c$ e pressioni non elevate. Per un gas reale la legge valida in generale è una serie di potenze:

$$pV = nRT \left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots \right) \quad (1)$$

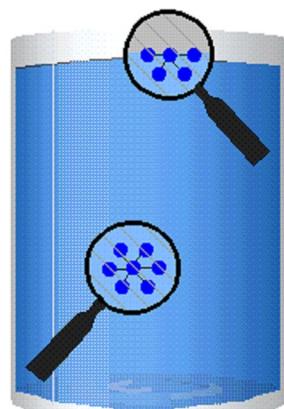
dove $v = V/n$ è il volume occupato da una mole. L'espressione (1) si chiama **sviluppo del viriale**. Il rapporto pV/nRT si chiama fattore di compressibilità. Molte equazioni sono state proposte come equazioni di stato approssimate per gas reali. La più usata è **l'equazione di Van der Waals**:

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = rT \quad (n = 1) \quad (2)$$

dove a , b ed r sono costanti positive variabili da gas a gas. Il termine b è il volume delle molecole contenute in una mole, per cui $(v - b)$ è il volume disponibile. Il termine a/v^2 invece tiene conto del

fatto che per distanze non troppo piccole le molecole si attraggono: la risultante delle forze che si esercitano su di una molecola da parte di quelle circostanti, distribuite uniformemente, fa sì che la molecola sia attratta in maniera uguale in tutte le direzioni. Per le molecole sulla superficie del recipiente tale forza è diretta solo l'interno del gas.

Per molecole su una superficie S la forza F è proporzionale a ρ^2 (vedi figura), per cui è anche proporzionale a $1/v^2$. Si pone quindi $F/S = a/v^2$ e la pressione sentita dal gas è $p + a/v^2$

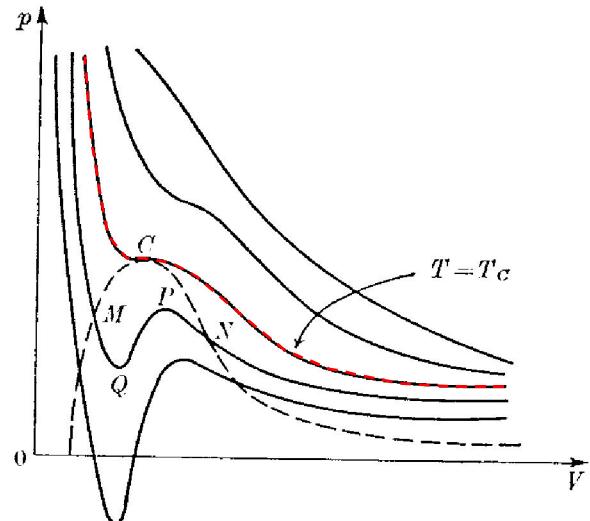


$$\begin{array}{c} \text{---} \\ \bullet \bullet \bullet \bullet \bullet \bullet \bullet \\ \text{---} \\ \infty \rho \end{array} \Rightarrow F/S \propto \rho^2$$

Le isoterme (2) riportate nel piano p,V sono mostrate in figura. Sotto T_C le curve presentano un massimo e un minimo relativo. La differenza delle ascisse corrispondenti (P e Q) va aumentando al diminuire della temperatura. Per $T=T_C$ i due punti di massimo e minimo vengono a coincidere e la curva presenta un flesso a tangente orizzontale. Nel punto di flesso (C) si ha:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_T = 0$$



Si ha quindi:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -\frac{rT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} = 0 \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_T = \frac{2rT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4} = 0 \end{cases}$$

che assieme alla (2) forniscono:

$$a = 3p_C v_C^2$$

$$b = \frac{v_C}{3}$$

$$r = \frac{8}{3} \frac{p_C v_C}{T_C}$$

La determinazione delle variabili termodinamiche del punto critico permette quindi di dedurre le tre costanti a , b ed r .

EQUAZIONE DI CLAUSIUS-CLAPEYRON

Consideriamo un sistema costituito da due fasi di una sostanza in equilibrio tra loro (ad esempio liquido e vapore). Sia λ il calore latente alla temperatura T e $\lambda + d\lambda$ quello alla temperatura $T + dT$.

Compiamo il ciclo ABB'A'.

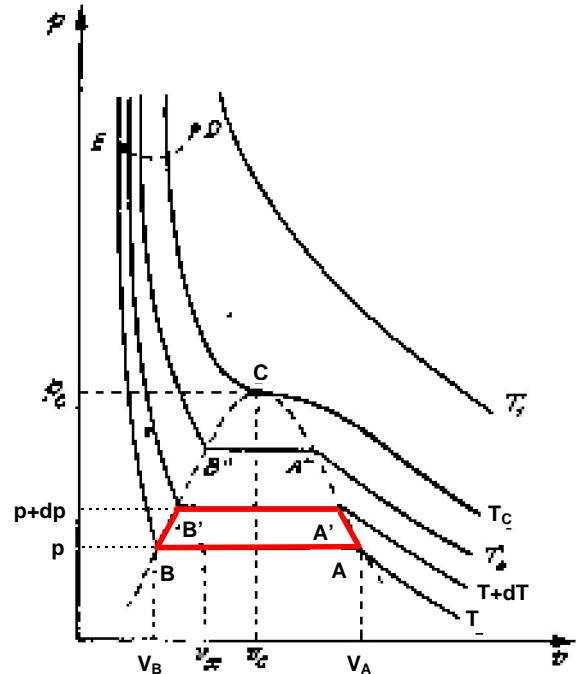
1 Compressione A → B a temperatura T. Il

sistema cede il calore $Q_1 = -m\lambda$.

2 Trasformazione infinitesima B → B' a volume costante V_B ; temperatura $T \rightarrow (T + dT)$ e pressione $p \rightarrow (p + dp)$.

3 Trasformazione isoterma B' → A' a temperatura $T + dT$; il calore assorbito è $Q_2 = m(\lambda + d\lambda)$.

Trasformazione infinitesima A' → A a volume costante V_A .



Se durante BB' e A'A il sistema non scambia calore il ciclo è equivalente a un ciclo di Carnot; il rendimento è quindi

$$\eta = \frac{dL}{Q_{ass}} = 1 - \frac{T}{T + dT}$$

Il lavoro compiuto durante il ciclo è dato dall'area del trapezio ABB'A', ed è (a meno di infinitesimi di ordine superiore)

$$dL = (V_A - V_B) dp$$

che risulta essere

$$\frac{(V_A - V_B)dp}{m(\lambda + d\lambda)} = \frac{(V_A - V_B)dp}{m\lambda} = \frac{dT}{T}$$

Indicando con $v = V/m$ il volume dell'unità di massa, si ottiene la relazione

$$\lambda = T(v_A - v_B) \frac{dp}{dT}$$

conosciuta come equazione di Clausius-Clapeyron.

POTENZIALI TERMODINAMICI

Esistono delle funzioni termodinamiche che consentono di ricavare mediante operazioni di derivazione tutte le informazioni termodinamiche relative al sistema. Esse sono, supponendo che gli scambi di energia non termica siano costituiti solo da lavoro di pressioni:

$$\text{Energia interna: } \mathbf{U} = TS - PV \quad (1)$$

$$\text{Entalpia: } \mathbf{H} = U + PV = TS \quad (2)$$

$$\text{Energia libera di Helmholtz: } \mathbf{F} = U - TS \quad (3)$$

$$\text{Funzione di Gibbs: } \mathbf{G} = H - TS = U + PV - TS = F + PV \quad (4)$$

Dalla (1) si ottiene:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial \mathbf{U}}{\partial \mathbf{S}} \right)_V = T \\ \left(\frac{\partial \mathbf{U}}{\partial \mathbf{V}} \right)_S = -P \end{cases} \quad (5)$$

Derivando la prima delle (5) rispetto a V e la seconda rispetto a S si ottiene:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \quad (6)$$

che è una delle equazioni di Maxwell. Le altre si ricavano in modo analogo:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \quad (7)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (8)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (9)$$

Per mezzo dei PT si possono esprimere le condizioni di equilibrio di un sistema soggetto alle più importanti trasformazioni.

La diseguaglianza di Clausius è:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (10)$$

a) Trasformazioni con V e U costanti

$$V = \text{cost} \Rightarrow \delta L = 0$$

Per ipotesi $\Delta U=0$; dal I principio TD segue:

$$\delta Q = dU + \delta L = 0$$

quindi la trasformazione è anche adiabatica e $dS=0$ o $dS>0$.

Se lo stato del sistema è quello di entropia massima non è possibile alcuna trasformazione compatibile con V e U costanti.

b) Trasformazioni con V e T costanti

Essendo V costante, si ha

$$\delta L = PdV = 0 \Rightarrow \delta Q = dU$$

che sostituito nella (10) da

$$dS - \frac{dU}{T} \geq 0$$

ovvero, essendo T costante e quindi $dT=0$

$$d(U - TS) = dF \leq 0$$

Lo stato di equilibrio per un sistema soggetto a trasformazioni isoterme e isocore è quello per cui l'energia libera di Helmholtz assume valore minimo.

c) Trasformazioni con T e P costanti

Dal I principio TD si ha:

$$\delta Q = dU + \delta L = dU + PdV$$

Sostituendo nella (10)

$$dS \geq \frac{PdV + dU}{T}$$

ovvero

$$dU - TdS + PdV \leq 0$$

Essendo T e P costanti si hanno dT e dP nulli, e quindi l'espressione sopra diventa

$$d(U - TS + PV) = dG \leq 0$$

Lo stato di equilibrio per un sistema soggetto a trasformazioni isoterme e isobare è quello per il quale la funzione di Gibbs assume valore minimo.