

Approfondimenti

Rinaldo Rui

ultima revisione:

15 luglio 2024

3 Secondo Principio della Termodinamica

3.5 Lezione #13

3.5.3 Enunciato di Caratheodory (1909) e Curve Isoentropiche

La trattazione completa e rigorosa di questi argomenti è disponibile nel testo di M.W. Zemansky “Heat and Thermodynamics”. Il cap.8.7 (in italiano) è disponibile [qui](#).

Curve adiabatiche reversibili

Enunciato di Caratheodory: *In ogni intorno, per quanto piccolo, di uno stato di equilibrio di un sistema descrivibile con un numero qualunque di coordinate termodinamiche, esistono degli stati che non possono essere raggiunti tramite trasformazioni adiabatiche reversibili.* Ci limiteremo a considerare il caso più semplice di un sistema idrostatico, verificando innanzitutto che l'enunciato è una formulazione del Secondo Principio della termodinamica (equivalente all'enunciato di Kelvin-Plank).

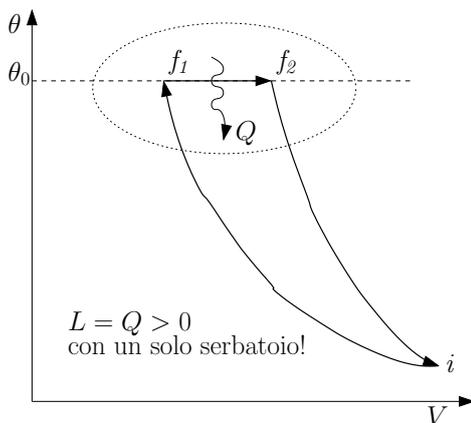


Figura 1: Enunciato di Caratheodory

Consideriamo il ciclo in fig. 1, rappresentato in un diagramma (θ, V) , con θ e V rispettivamente la temperatura del termometro a gas perfetto ed il volume del sistema idrostatico. Facciamo l'ipotesi che dallo stato i si possano raggiungere entrambi gli stati f_1 ed f_2 mediante trasformazioni adiabatiche reversibili e che durante la trasformazione $f_1 \rightarrow f_2$ il sistema rimanga in contatto con un serbatoio a temperatura θ_0 ed assorba calore $Q > 0$. Il lavoro totale L compiuto dal ciclo if_1f_2i è $L = Q > 0$, essendo Q

l'unico scambio di calore. Il che significa aver costruito una macchina monoterma, violando una delle conseguenze dell'enunciato di Kelvin-Planck. L'unica ipotesi possibile è che i due punti f_1 ed f_2 coincidano (a quel punto $Q = 0 \rightarrow L = 0$).

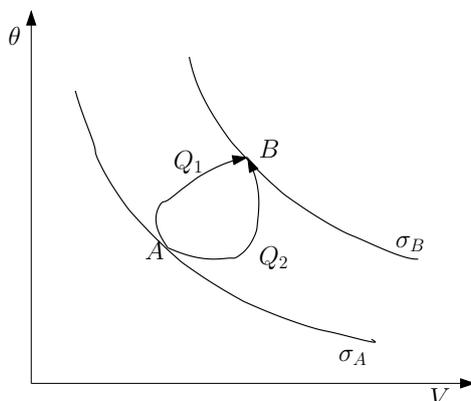


Figura 2: Calori scambiati in due percorsi diversi tra gli stati termodinamici A e B

Ne consegue pertanto che i punti raggiungibili con una trasformazione adiabatica reversibile appartengono ad una stessa curva *adiabatica reversibile*, e quindi per ogni punto del diagramma passa una ed una sola curva. (fino a qui prima del "Teorema di Clausius").

Curve Isoentropiche

Possiamo quindi definire un'equazione

$$\sigma(\theta, V) = cost$$

che rappresenta il luogo dei punti appartenenti alla stessa curva adiabatica reversibile; ogni punto del diagramma è identificato da un particolare valore di σ e pertanto una trasformazione che porti il sistema da un punto A ad un punto B avrà una variazione del valore di σ pari a

$$\Delta\sigma = \int_{\sigma_A}^{\sigma_B} d\sigma = \sigma_B - \sigma_A$$

Mentre il calore scambiato (così come il lavoro) nell'andare da A a B dipende dal percorso, questo non vale per la funzione (incognita) σ che pertanto è funzione di stato [fig. 2].

Questa nuova coordinata termodinamica, funzione di stato, può essere ora associata alle altre coordinate finora viste. Possiamo indicare l'energia interna $U = U(\sigma, V)$ e riscrivere il Primo Principio della termodinamica, in forma differenziale:

$$\begin{aligned} \delta Q &= dU + pdV \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_V d\sigma + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\sigma dV + pdV \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_V d\sigma + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\sigma + p\right] dV . \end{aligned}$$

La condizione $d\sigma = 0$ implica necessariamente $\delta Q = 0$ e quindi:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\sigma + p = 0$$

Questa espressione è molto simile ad un'equazione già vista¹ quando abbiamo studiato l'entropia dei sistemi idrostatici, ed osservato che temperatura e pressione possono essere definite come derivate dell'energia interna in funzione dell'entropia e del volume, rispettivamente (c'è una corrispondenza tra la coordinata termodinamica σ e l'entropia S). Il risultato trovato ci permette di riscrivere il primo principio della termodinamica come

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_V d\sigma$$

Definiamo ora una funzione $\lambda(\theta, \sigma)$ tramite l'equazione

$$\lambda(\theta, \sigma) = \lambda(V(\theta, \sigma), \sigma) = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_V$$

dove abbiamo scelto le due variabili θ e σ per ragioni che saranno chiare tra poco (la scelta di quali variabili indipendenti utilizzare è sempre possibile, in quanto le stesse sono legate tra loro dall'equazione di stato). Ne consegue immediatamente che

$$\delta Q = \lambda d\sigma \rightarrow d\sigma = \frac{1}{\lambda} \delta Q$$

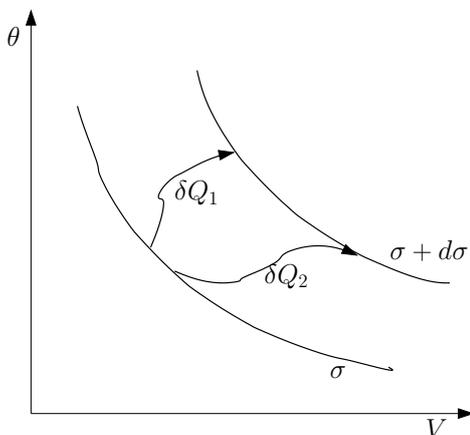


Figura 3: calori infinitesimi scambiati in due percorsi diversi tra due stesse adiabatiche reversibili

risulta fattorizzabile e quindi

$$\lambda_R(\theta, \sigma) = \psi(\theta)f(\sigma)$$

ovvero

$$d\sigma = \frac{1}{\psi(\theta)f(\sigma)} \delta Q_R$$

La funzione $1/\lambda$ prende il nome di *fattore integrante*, ovvero di una funzione che consente di rendere esatto un differenziale non esatto. A noi però interessa il significato fisico di λ . Se prendiamo due adiabatiche reversibili vicine con valori σ e $\sigma + d\sigma$ [fig. 3], il calore infinitesimo scambiato tra queste due curve dipende da $\lambda(\theta, \sigma)$:

$$\delta Q_1 = \lambda_1 d\sigma \quad \text{e} \quad \delta Q_2 = \lambda_2 d\sigma$$

Generalmente la funzione $\lambda(\theta, \sigma)$ non può essere separabile nelle due variabili, ma si può dimostrare che per trasformazioni reversibili essa

¹ $p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$

dove il suffisso R sta ad indicare un percorso reversibile. Poichè $f(\sigma)d\sigma$ è un differenziale esatto, possiamo riscrivere l'equazione come:

$$f(\sigma)d\sigma = \frac{1}{\psi(\theta)}\delta Q_R$$

Il fattore integrante, il cui compito matematico è quello di trasformare il differenziale non esatto del calore in un differenziale esatto, da un punto di vista fisico rappresenta un risultato fondamentale perché dipende solo dalle diverse temperature attraversate dal sistema, e più precisamente dalle temperature dei serbatoi esterni con i quali il sistema è via via in contatto.

Se ora integriamo l'equazione così riscritta, otteniamo il seguente risultato

$$\int_{\sigma_A}^{\sigma_B} f(\sigma)d\sigma = (S(B) - S(A)) = \int \frac{1}{\psi(\theta)}\delta Q_R$$

dove $S(\sigma)$ è la funzione primitiva di $f(\sigma)$

$$S(\sigma) = \int f(\sigma)d\sigma + C$$

dove C è una costante che dipende dalle condizioni (fisiche) al contorno, ma che nel nostro caso non è fondamentale conoscere visto che quello che noi calcoliamo è sempre un integrale definito.

C'è un caso che ci interessa particolarmente, e riguarda le trasformazioni isoterme reversibili, tra due stesse curve adiabatiche reversibili σ_A e σ_B [fig. 4]. Se in queste trasformazioni riusciamo a misurare il calore Q scambiato con un serbatoio a temperatura ignota θ l'equazione suddetta può essere riscritta come

$$\Delta S = (S(B) - S(A)) = \frac{1}{\psi(\theta)} \int_{\theta} \delta Q_R$$

da cui

$$\int_{\theta} \delta Q_R = Q = \psi(\theta)\Delta S$$

Successivamente misuriamo il calore Q_3 scambiato quando il sistema è in contatto con un serbatoio a temperatura nota (ad esempio la temperatura θ_3 misurata in presenza del punto triplo dell'acqua)

$$Q_3 = \psi(\theta_3)\Delta S$$

e dividendo membro a membro si ottiene

$$\frac{Q}{Q_3} = \frac{\psi(\theta)}{\psi(\theta_3)} = \frac{\text{una funzione della temp. a cui è trasmesso } Q}{\text{una funzione della temp. a cui è trasmesso } Q_3}$$

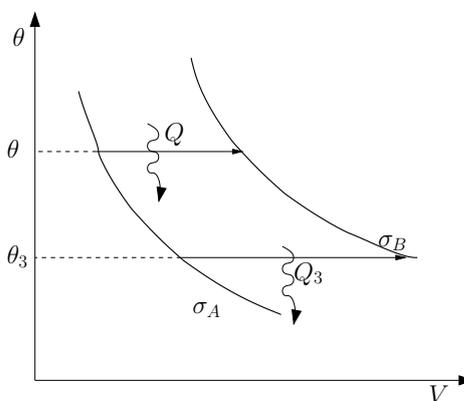


Figura 4: Trasformazioni isoterme reversibili

Il passo successivo è quello di definire la temperatura assoluta come

$$T = \psi(\theta)$$

per cui la temperatura assoluta risulta definita dalla seguente relazione

$$T = T_3 \frac{Q}{Q_3}$$

Dal teorema di Carnot e successivo corollario abbiamo ricavato che in un ciclo di Carnot il rendimento è

$$\eta_C = 1 + \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{\theta_L}{\theta_H}$$

dove $Q_L < 0$ è il calore ceduto a temperatura θ_L e $Q_H > 0$ è il calore assorbito a temperatura θ_H con $\theta_H > \theta_L$. Da questa relazione si ricava

$$\frac{-Q_L}{Q_H} = \frac{\theta_L}{\theta_H}$$

e se poniamo $-Q_L = Q$ e $Q_H = Q_3$ otteniamo

$$\frac{T}{T_3} = \frac{\theta}{\theta_3}$$

Se diamo lo stesso valore numerico a $T_3 = \theta_3 = 273.16$ K, temperatura del punto triplo dell'acqua, si ricava immediatamente

$$\theta = T = 273.16 \frac{Q}{Q_3} \text{ K}$$

La temperatura assoluta risulta quindi numericamente identica alla temperatura del termometro a gas perfetto e pertanto può essere misurata sia con un termometro a gas perfetto, o come rapporto dei calori scambiati con un ciclo di Carnot (o un ciclo frigorifero di Carnot, essendo reversibile) quando il termometro a gas perfetto non può funzionare (ad esempio in prossimità dello zero assoluto, là dove tutti i gas tendono a liquefare).

Un risultato altrettanto fondamentale ricavato da queste osservazioni è che

$$dS = f(\sigma)d\sigma = \frac{\delta Q_R}{T}$$

funzione di stato Entropia, che avevamo ricavato come conseguenza del teorema di Clausius. Da questa relazione si ricava immediatamente che le curve isoentropiche S coincidono con le curve adiabatiche reversibili σ .