

# TERMODINAMICA

## Introduzione

In meccanica abbiamo spesso parlato di energie e forze dissipative senza però riuscire a dare una spiegazione effettiva della loro esistenza; grazie alla termodinamica invece è possibile spiegare il perché della loro esistenza. Un altro argomento che la meccanica non riesce a spiegare, al contrario della termodinamica è l'irreversibilità di una trasformazione spontanea. Uno degli argomenti principali della termodinamica è proprio l'esame del bilancio energetico complessivo di un processo fisico.

## Sistema, ambiente, universo e trasformazioni

In termodinamica si studia un sistema cioè una porzione di materia in una qualsiasi fase o in un miscuglio di fasi e quindi che può essere costituita da una o più parti. Un sistema contiene un numero di particelle molto elevato; dell'ordine del numero di Avogadro. Il sistema interagisce con il resto dell'universo, noto come ambiente. L'ambiente è dunque quell'insieme che può essere costituito da una sola parte o più parti che interagisce con il sistema. Il sistema può essere:

1. Aperto = se tra il sistema e l'ambiente avvengono scambi di energia e di materia
2. Chiuso = se tra il sistema e l'ambiente avvengono scambi di energia, ma non di materia
3. Isolato = se tra il sistema e l'ambiente non avvengono scambi né di energia né di materia, Per definizione l'universo è sempre isolato

Distinguiamo inoltre tra:

- Pareti mobili = può variare il volume del sistema attraverso scambi energetici (es. pistone)
- Pareti rigide = non può variare il volume del sistema

Indipendentemente da ciò le pareti possono essere:

1. Adiabatiche = parete spessa costituita da materiali isolanti e quindi non permettono lo scambio di calore
2. Diatermane = sottile parete metallica che permette invece lo scambio di calore

Un sistema può essere all'equilibrio oppure può compiere una serie di trasformazioni e quindi evolvere. Se il sistema è all'equilibrio i valori delle grandezze fisiche non cambiano nel tempo, se invece le grandezze fisiche cambiano nel tempo si parla di trasformazione termodinamiche.

Queste trasformazioni possono essere:

- Reversibili = se avvengono attraverso stati di equilibrio e in assenza di qualsiasi forza dissipativa
- Irreversibile = qualora si passi attraverso stati di non equilibrio o avvengano in presenza di forze dissipative oppure si verificano entrambe queste situazioni

Per comodità quanto studieremo una trasformazione prenderemo in considerazione e quindi assumeremo lo stato iniziale e quello finale all'equilibrio poiché più semplice da analizzare. Lo stato di non equilibrio è più complesso da studiare poiché temperatura e pressione non sono costanti, ma sono funzione di 4 diverse variabili.

## Variabili termodinamiche

Un sistema termodinamico viene descritto tramite un numero ridotto di grandezze fisiche direttamente misurabili, dette coordinate o variabili termodinamiche, come volume, pressione, temperatura, massa, concentrazione e densità. Alcune di queste variabili sono intensive cioè non dipendono dall'estensione del sistema, ma solo dallo stato, mentre altre sono estensive cioè dipendono dall'estensione del sistema stesso.

## Principio 0, termometro e temperatura

*Se due sistemi A e B sono ciascuno in equilibrio con un terzo sistema C,  $T_A = T_C$  e  $T_B = T_C$  allora essi sono in equilibrio termico tra loro, infatti  $T_A = T_B$ .* Questo principio, in sostanza, dichiara che due sistemi in equilibrio termico sono detti avere la stessa temperatura. Tale principio risulta essere particolarmente importante per poter usare un termometro cioè uno strumento molto piccolo, di dimensione trascurabili rispetto al corpo di cui si vuole conoscere la temperatura. I

termometri più precisi sono quelli a gas rarefatto che misurano la temperatura attraverso la variazione di volume o di pressione di un gas contenuto all'interno di un tubo di vetro. I termometri a gas vengono usati per la taratura di altri termometri.

Per poter definire la temperatura è necessario innanzitutto una grandezza  $X$ , nota come caratteristica termometrica che caratterizza un fenomeno fisico e che varia con la temperatura. In secondo luogo è necessario un sistema, in uno stato di equilibrio, definibile con precisione e riproducibile con facilità, cui venga attribuito un valore arbitrario di temperatura detto punto fisso. Il punto fisso campione, deciso nel 1954 è il punto triplo dell'acqua cioè quel particolare stato in cui ghiaccio, acqua e vapore acqueo saturo sono in equilibrio. Al punto triplo dell'acqua è stata assegnata arbitrariamente la temperatura di  $273,16 \text{ K} = 0,01 \text{ }^\circ\text{C}$ . Lo  $0 \text{ K}$  rappresenta la temperatura minima che non può essere raggiunta concettualmente; come vedremo la sua irraggiungibilità costituisce il terzo principio della termodinamica. La temperatura di un corpo può essere definita come una misura dello stato di agitazione delle entità molecolari delle quali è costituito. In altre parole, la temperatura è una proprietà fisica intensiva, definibile per mezzo di una grandezza fisica scalare (ovvero non dotata di direzione e verso), che indica lo stato termico di un sistema.

$$T = T(G)$$

$$T = \frac{T_0 R}{R_0}$$

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

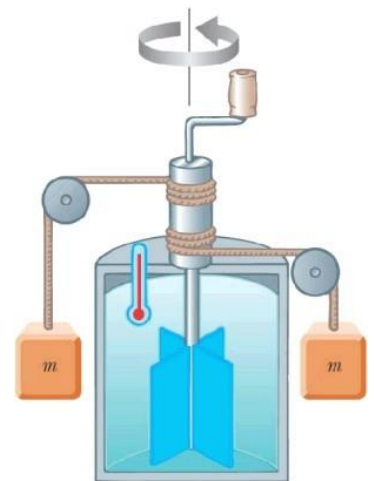
$$T(F) = T(^{\circ}\text{C}) \frac{9}{5} + 32$$

## Calore

Inizialmente non esisteva il concetto di calore; si parlava piuttosto di un fluido calorico che passava da un corpo ad un altro. Solo con il passare del tempo si capì che questo fluido non esisteva e venne dunque introdotto il concetto di calore come il contributo di energia trasformata a seguito di una reazione chimica o nucleare e trasferita tra due sistemi o tra due parti dello stesso sistema, non imputabile ad un lavoro o ad una conversione tra due differenti tipi di energia.

## Esperimento di Joule e 1° principio

Il mulinello di Joule è lo strumento con cui Joule, nel 1840, determinò l'equivalente meccanico del calore. Si tratta sostanzialmente di un particolare tipo di calorimetro contenente acqua; le palette sono soggette ad una coppia di forze dovuta alla caduta di due grossi pesi, liberi di muoversi sotto l'effetto dell'accelerazione di gravità. Si instaura così un regime viscoso tra le palette del mulinello e la struttura del mulinello stesso, con conseguente creazione di ingenti forze viscose. Come conseguenza di questo processo, il sistema costituito dai pesi più il mulinello stesso raggiunge rapidamente una velocità di regime, così che si ha un aumento della temperatura dell'acqua e la caduta rallentata dei pesi. Quando i pesi hanno raggiunto il suolo, si misura l'innalzamento di temperatura dell'acqua contenuta nel calorimetro, ricavando la variazione di energia interna derivante dall'azione meccanica del mulinello. Si conclude quindi, a fronte dell'innalzamento di temperatura, che tutto è avvenuto come se si fosse somministrato calore (cosa peraltro impossibile perché il calorimetro è isolato termicamente) ed è quindi possibile determinare il rapporto tra l'energia meccanica immessa e la variazione di energia interna misurata in calorie intesa come calore fittizio introdotto, e dato dal prodotto della massa d'acqua per l'innalzamento di temperatura. Tramite questo esperimento dunque è stato possibile stabilire l'equivalenza tra calore e lavoro: il calore  $Q$  scambiato, senza lavoro esterno, per far variare la temperatura di  $\Delta T$  di una massa d'acqua è uguale al lavoro  $W$  che deve essere speso, in condizioni adiabatiche, per ottenere la



stessa variazione di temperatura. Per mezzo di tale esperimento, Joule determinò un valore dell'equivalente meccanico del calore pari a 4,186 J/cal, valore di straordinaria precisione per i tempi.

A partire da questo esperimento è stato possibile formulare il primo principio della termodinamica secondo cui *se un sistema compie una trasformazione dallo stato allo stato B, scambiando calore e lavoro con l'ambiente, Q e W dipendono dalla trasformazione che congiunge i due stati termodinamici, mentre la differenza Q-W risulta indipendente dalla trasformazione. L'energia interna totale è dunque la differenza tra Q e W.*

$$\Delta U = Q - W$$

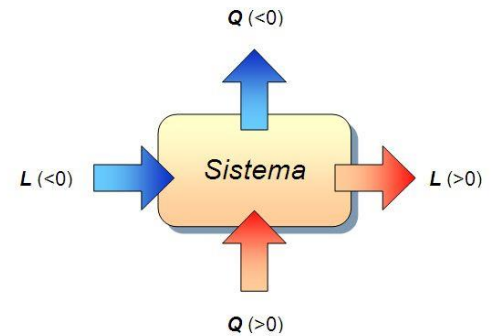
Se dunque varia l'energia vuol dire che è stato compiuto un lavoro ed è stata quindi trasferita energia:

- Se  $Q > 0$  sistema riceve calore dall'ambiente
- Se  $Q < 0$  sistema cede calore all'ambiente
- Se  $W > 0$  il lavoro è effettuato dal sistema sull'ambiente
- Se  $W < 0$  il lavoro è effettuato dall'ambiente sul sistema

In una trasformazione quasi statica e reversibile risulta utile considerare trasformazioni termodinamiche nelle quali le variabili di stato cambiano di quantità infinitesime. In tal caso, il primo principio si esprime nella forma:

$$dU = \delta Q - \delta W$$

dove la variazione infinitesima di energia interna  $dU$  è un differenziale esatto, in quanto il suo integrale esprime una variazione finita di una funzione di stato, mentre il calore scambiato con l'esterno  $\delta Q$  e il lavoro svolto dal sistema  $\delta W$  sono differenziali non esatti.



## CALORIMETRIA

### Grandezze della calorimetria

La calorimetria è l'insieme delle tecniche di misurazione delle quantità di calore cedute o assorbite durante reazioni chimiche, passaggi di stato e altri processi chimici e fisici, ai fini di determinare i calori specifici, le capacità termiche, i calori latenti relativi alle sostanze, ai corpi e ai processi in esame. Definiamo:

- Capacità termica = il calore necessario per far variare di 1 K la temperatura del corpo

$$C = mc$$

- Calore specifico = il calore che occorre scambiare con l'unità di massa di una data sostanza, alla temperatura T, per farne variare la temperatura di 1 K.

$$c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT}$$

$$Q = mc(T_{fin} - T_{in})$$

$$dQ = m c dT$$

$$Q = \int dQ = m \int_{T_1}^{T_2} c(T) dT$$

- Calore specifico molare = la quantità di calore necessaria per innalzare, o diminuire, la temperatura di una mole di sostanza di 1 K.

$$c = \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT}$$

$$Q = nc(T_{fin} - T_{in})$$

$$dQ = n c dT$$

$$Q = \int dQ = n \int_{T_1}^{T_2} c(T) dT$$

- Calore latente = è la quantità di energia (sotto forma di calore) necessaria allo svolgimento di una transizione di fase (o passaggio di stato).

$$Q = m\lambda$$

### Calorimetria delle trasformazioni

Definiamo diversi tipi di trasformazioni a partire dalle condizioni in cui avvengono e studiamone la calorimetria:

- Isocora = è una variazione dello stato di un sistema durante la quale il volume rimane costante

$$W = 0$$

$$Q_v = m \int_{T_1}^{T_2} c_v dT$$

$$c_p = c_v + R$$

- Isobara = è una variazione dello stato di un sistema durante la quale la pressione rimane costante

$$W = \int_{V_{in}}^{V_{fin}} p dV = p(V_{fin} - V_{in})$$

$$Q_p = m \int_{T_1}^{T_2} c_p dT$$

- Isoterma = è una variazione dello stato di un sistema durante la quale la temperatura rimane costante

$$W = nRT \int \frac{1}{V} dV = nRT \ln \frac{V_{fin}}{V_{in}}$$

## GAS IDEALI E REALI

### Introduzione e legge dei gas

Un gas ideale, o gas perfetto, è un gas descritto dall'equazione di stato dei gas perfetti. In questo modello le molecole del gas sono assunte puntiformi e non interagenti. I gas reali si comportano con buona approssimazione come gas perfetti quando la pressione è sufficientemente bassa e la temperatura sufficientemente alta.

$$PV = nRT$$

Un gas ideale rispetta diverse leggi cui la legge di Boyle (questa non vale per gas reali perché in questi casi si hanno diverse pressioni in diversi punti) che afferma che in condizioni di temperatura costante la pressione di un gas perfetto è inversamente proporzionale al suo volume, ovvero che il prodotto della pressione del gas per il volume da esso occupato è costante:

$$PV = \text{cost}$$

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

### Trasformazione di un gas e lavoro

Consideriamo due stati di equilibrio A e B di un sistema formato da n moli di gas ideali. Noti i valori della pressione e del volume, dall'equazione di stato si ricavano i valori della temperatura. Una trasformazione che porti il gas dallo stato A allo stato B può svolgersi attraverso stati di equilibrio termodinamico che può essere rappresentato nel piano p,V come una linea continua. Se la trasformazione invece avviene attraverso stati di non equilibrio può realizzarsi in conseguenza di un processo di espansione o compressione rapida, per cui non sussiste né equilibrio meccanico né termico. In questo caso la curva deve essere rappresentata come successione di punti e non come una linea continua. Quando un gas si espande o viene compresso avviene uno scambio di lavoro che può essere scritto in termini infinitesimi. In una trasformazione finita dallo stato A a quello B si avrebbe:

$$dW = p dV$$

$$W = \int_A^B p(V)dV = p_{amb}(V_B - V_A)$$

Bisogna però fare attenzione poiché questa espressione esplicita del lavoro è utile soltanto quando si conosce la funzione p(V), circostanza verificata in due situazioni:

1. La trasformazione è reversibile = la pressione in questo caso è determinata in ogni stato intermedio  $p = p_{gas} = p_{amb}$
2. È nota la pressione esterna

In generale è possibile affermare che il lavoro compiuto da gas è uguale all'area compresa tra la curva e l'asse dei volumi e che il lavoro compiuto dal gas in una trasformazione ciclica reversibile è dato dall'area racchiusa dal ciclo stesso.

### Calore e calori specifici

Analizziamo ora la calorimetria dei diversi tipi di trasformazioni di un gas:

- Isocora = è una variazione dello stato di un sistema durante la quale il volume rimane costante

$$dQ = nc_v dT$$

$$c_v = \frac{1}{n} \left( \frac{dQ}{dT} \right)_V$$

$$Q_v = n \int_{T_A}^{T_B} c_v dT = nc_v \Delta T$$

$$c_p = c_v + R$$

- Isobara = è una variazione dello stato di un sistema durante la quale la pressione rimane costante

$$dQ = nc_p dT$$

$$c_p = \frac{1}{n} \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p$$

$$Q_p = n \int_{T_A}^{T_B} c_p dT = n c_p \Delta T$$

$$W = p(V_B - V_A) = nR(T_f - T_i)$$

### Energia interna

È possibile ricavare l'equazione dell'energia interna di un gas a partire dagli esperimenti di Joule sull'espansione libera. In un contenitore con pareti rigide e diatermiche, diviso in due parti eguali separate da un rubinetto, si trova un gas nella parte sinistra, mentre nella parte destra è stata realizzata una condizione di vuoto. Il contenitore è immerso in un calorimetro e la temperatura di equilibrio è T. Si apre il rubinetto e si lascia espandere il gas in tutto il volume a disposizione. L'espansione è chiamata libera perché non ci sono forze esterne che agiscono sul gas. Sperimentalmente si osserva che aprendo lentamente o rapidamente il rubinetto con gas inizialmente ad alta o bassa pressione, la temperatura del liquido calorimetrico alla fine del processo è sempre pari a T, la temperatura iniziale di equilibrio. Il gas quindi non scambia calore con il calorimetro e inoltre non scambia lavoro con l'esterno quindi nell'espansione libera l'energia interna di un gas ideale non varia. Possiamo quindi concludere che poiché nel processo la temperatura del gas non cambia, mentre variano pressione e volume, l'energia interna deve essere funzione di stato soltanto della temperatura. Tale risultato viene assunto vero rigorosamente solo per un gas ideale. Poiché l'energia interna è funzione solo della temperatura il calore specifico a volume costante di un gas ideale dipenderà dalla sola temperatura, potendo essere, in particolare, costante.

$$dU = n c_v dT$$

$$\Delta U = U_B - U_A = n \int_{T_A}^{T_B} c_v dT = n c_v (T_B - T_A) = n c_v \Delta T$$

$$c_v = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT}$$

### Relazione di Mayer

Secondo la relazione di Mayer si ha la seguente formula che dimostriamo:

$$c_p = c_v + R$$

$$dU = dQ - dW = dQ - p dV$$

$$dQ = dU + p dV$$

$$dU = n c_v dT$$

$$c_p = \frac{1}{n} \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p = \frac{1}{n} \left( \frac{dU + p dV}{dT} \right)_p = \frac{1}{n} \left( \frac{n c_v dT}{dT} + p \frac{dV}{dT} \right)_p = \frac{1}{n} (n c_v + n R) = c_v + R$$

Il rapporto tra i calori specifici prende il nome di rapporto  $\gamma$ :

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v}$$

Sperimentalmente si è scoperto i valori dei calori specifici dei gas ideali:

- Gas ideali monoatomici  $c_v = \frac{3}{2}R$        $c_p = \frac{5}{2}R$        $\gamma = \frac{5}{3}$
- Gas ideali biatomici  $c_v = \frac{5}{2}R$        $c_p = \frac{7}{2}R$        $\gamma = \frac{7}{5}$
- Gas poliatomici  $c_v = 3R$        $c_p = 4R$        $\gamma = \frac{4}{3}$

### Trasformazioni adiabatiche

In termodinamica una trasformazione adiabatica è una trasformazione termodinamica in generale irreversibile e non quasi-statica nel corso della quale un sistema fisico non scambia nettamente calore con l'ambiente, anche se lo cede e lo riprende ciclicamente in coppie di trasformazioni elementari. Studiando queste trasformazioni possiamo mettere in evidenza le equazioni di una trasformazione adiabatica reversibile del gas ideale:

$$TV^{\gamma-1} = cost$$

$$pV^{\gamma} = cost$$

$$Tp^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = cost$$

### Trasformazioni politropiche

Una trasformazione politropica è una trasformazione termodinamica che segue la legge:

$$PV^x = cost$$

$$c^{\wedge} = c_v + \frac{R}{1-x}$$

Se x è:

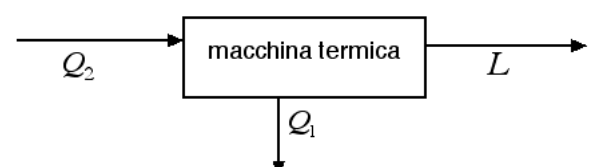
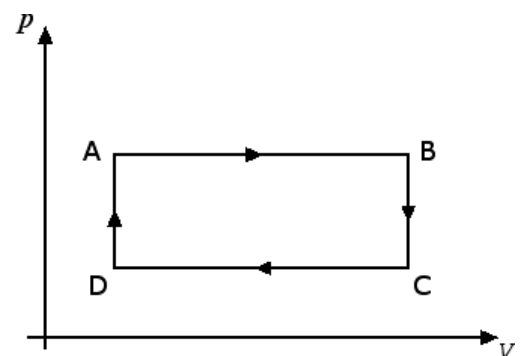
- $x = 1$       isoterma
- $x = 0$       isobara
- $x = \infty$     isocora
- $x = \gamma$      adiabatica

### Trasformazioni cicliche e macchina termica

Le trasformazioni cicliche sono quelle trasformazioni in cui il gas parte da un certo punto del piano di Clapeyron e, al termine della trasformazione, ritorna nello stesso punto.

Il ciclo termodinamico indicato in figura consta di quattro passi: la trasformazione da A a B è un'espansione, la trasformazione da B a C è una trasformazione isocora, la trasformazione da C a D è una compressione isobara, la trasformazione da D ad A è un'altra trasformazione isocora. Il lavoro che viene compiuto nella trasformazione è dato dall'area del rettangolo in figura. Le trasformazioni cicliche sono particolarmente importanti perché un gas, espandendosi a pressione costante, può compiere un lavoro. Evidentemente tale espansione non può però continuare all'infinito, in qualche modo è necessario riuscire a tornare alla configurazione iniziale per riprendere il ciclo.

Sulle trasformazioni cicliche si basa il funzionamento delle macchine termiche, che per funzionare correttamente deve avere sia una sorgente fredda a cui cedere calore che una calda a cui sottrarre calore. Una macchina termica assorbe una certa quantità di calore  $Q_2$ . Parte di questo calore viene convertito in lavoro  $L$ , il resto è calore ceduto  $Q_1$  dalla macchina termica all'esterno. Ogni macchina termica è caratterizzata da un



rendimento calcolato come il rapporto tra lavoro compiuto dal ciclo e calore assorbito:

$$\frac{W}{Q_{ass}} = \eta$$

$$\eta = 1 - \frac{|Q_{ced}|}{Q_{ass}}$$

È importante sottolineare che nessuna macchina termica può avere rendimento pari a 1, questo secondo la formulazione Kelvin Planck del secondo principio della termodinamica.

### Ciclo di Carnot

Il ciclo di Carnot è caratterizzato da 4 trasformazioni:

1. Espansione esotermica reversibile alla temperatura  $T_2$ :

$$Q_A = nRT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} = W_{AB}$$

2. Espansione adiabatica reversibile:

$$W_{BC} = -\Delta U_{BC} = nc_v(T_2 - T_1)$$

3. Compressione esotermica reversibile alla temperatura  $T_1$ :

$$Q_C = nRT_1 \ln \frac{V_D}{V_C} = W_{CD}$$

4. Compressione adiabatica reversibile:

$$W_{DA} = -\Delta U_{DA} = nc_v(T_1 - T_2) = -W_{BC}$$

Il rendimento della macchina di Carnot dipende solo dalle temperature a cui avvengono gli scambi isotermi di calore ed è dunque:

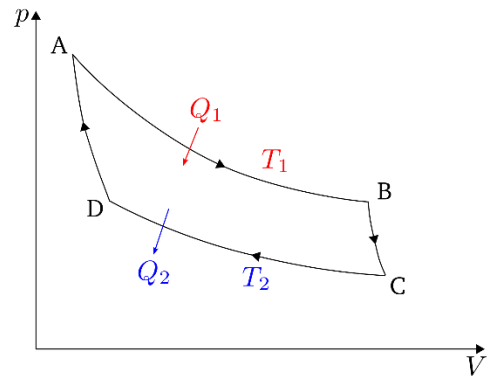
$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

### II° principio

Il secondo principio della termodinamica, che può essere enunciato in molti modi diversi, ha applicazioni molto pratiche. Dal punto di vista dell'ingegneria, forse l'applicazione più importante è l'efficienza limitata delle macchine termiche. Enunciato semplicemente, il secondo principio dice che *una macchina capace di convertire con continuità energia termica completamente in altre forme di energia non può essere costruita.*

Altri enunciati del secondo principio della termodinamica sono:

- È impossibile realizzare un processo che abbia come unico risultato la trasformazione in lavoro del calore fornito da una sorgente a temperatura uniforme (Enunciato di Kelvin-Planck)
- È impossibile costruire una macchina a moto perpetuo di seconda specie.
- È impossibile realizzare un processo che abbia come unico risultato il trasferimento di una quantità di calore da un corpo ad un altro a temperatura maggiore. (Enunciato di Clausius)





## Trasformazioni reversibili e irreversibili

Avendo ora enunciato il secondo principio possiamo ridefinire con più esattezza le trasformazioni:

- Reversibili = non comportano alterazioni permanenti, nel senso che è sempre possibile riportare nei rispettivi stati iniziali il sistema e l'ambiente che con esso interagisce
- Irreversibili = quando avviene una trasformazione irreversibile non è più possibile ritornare allo stato di partenza senza modificare il resto dell'universo

## Teorema di Carnot

Il teorema di Carnot afferma che *tutte le macchine reversibili che lavorano tra le stesse sorgenti alle temperature  $T_1$  e  $T_2$  hanno rendimento eguale*; qualsiasi altra macchina che lavori tra le stesse sorgenti non può avere rendimento maggiore; il risultato è indipendente dal particolare sistema che compie il ciclo. Dunque non è possibile costruire una macchina termica con un rendimento maggiore di quella di Carnot, evidenziamo anche il lavoro massimo e il calore minimo:

$$\eta_M \leq \eta_C$$

$$W_{max} = Q_A \eta_R = Q_A \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) = T_1 \left(\frac{Q_A}{T_1} - \frac{Q_A}{T_2}\right)$$

$$Q_{min} = \frac{W}{\eta_R} = \frac{W}{1 - \frac{T_1}{T_2}}$$

## Teorema di Clausius

Questa formula  $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$ , conseguenza del teorema di Carnot per le macchine reversibili che operano tra due sorgenti, può essere estesa e generalizzata a macchine operanti con più sorgenti di calore. In figura è rappresentato un ciclo reversibile di un gas ideale di forma qualunque. Suddividiamo il ciclo con una serie di cicli di Carnot contigui operanti alle temperature indicate. Questa suddivisione approssima tanto meglio il ciclo originario quanto maggiore è il numero  $n$  di cicli scelti. Tenuto conto che i tratti di adiabatica interni al ciclo vengono percorso in versi opposti in due cicli continui, per cui il loro contributo totale si elide possiamo applicare la formula sopraccitata a  $n$  cicli ottenendo che:

- Per una macchina che compie un ciclo reversibile si verifica:

$$\sum_{j=1}^N \left(\frac{Q_j}{T_j}\right) > 0 \quad \oint \frac{dQ}{T} > 0$$

- Per una macchina che compie un ciclo irreversibile si verifica:

$$\sum_{j=1}^N \left(\frac{Q_j}{T_j}\right) < 0 \quad \oint \frac{dQ}{T} < 0$$

## Entropia

Il valore dell'integrale  $\oint_A^B \frac{dQ}{T}$  esteso ad una qualunque trasformazione reversibile che congiunge due stati di un sistema termodinamico, è sempre lo stesso, cioè non dipende dalla particolare trasformazione reversibile scelta per seguire il calcolo. Si può dunque porre l'integrale uguale alla variazione di una funzione che dipende solo dalle coordinate termodinamiche del sistema nei due stati di equilibrio: tale funzione di stato è detta entropia:

$$\Delta S = \int_A^B \frac{dQ}{T} = S_B - S_A$$

$$ds = \left(\frac{dQ}{T}\right)_{rev}$$

Vediamo ora come varia il valore dell'entropia in relazione a diverse trasformazioni:

- Isoterma reversibile:  $\Delta S = \frac{Q}{T}$
- Adiabatica reversibile:  $\Delta S = 0$
- Trasformazione ciclica:  $\Delta S = 0$

Inoltre, secondo il principio di aumento dell'entropia, è possibile affermare che l'entropia di un sistema termicamente isolato non può diminuire: essa aumenta se la trasformazione è irreversibile, resta costante solo se la trasformazione è reversibile dunque se  $dS \geq 0$  il sistema è isolato. Facendo un bilancio dell'entropia totale è inoltre possibile se un ciclo è reversibile è meno:

- $\Delta S_u = \Delta S_{amb} = 0$ : ciclo reversibile
- $\Delta S_u = \Delta S_{amb} > 0$ : ciclo irreversibile

Vediamo ora come varia il valore dell'entropia in relazione a diverse trasformazioni dei gas ideali:

- Isoterma:  $\Delta S = nR \ln \frac{V_B}{V_A} = -nR \ln \frac{p_B}{p_A}$
- Adiabatica reversibile:  $\Delta S = nc_v \ln \frac{T_B}{T_A} = nc_v \ln \frac{p_B}{p_A}$
- Trasformazione ciclica:  $\Delta S = nc_p \ln \frac{T_B}{T_A} = nc_p \ln \frac{V_B}{V_A}$

### III° principio

Il terzo principio della termodinamica, noto anche come enunciato di Nernst afferma che *non è possibile raggiungere lo zero assoluto in un processo termodinamico che coinvolga un numero finito di operazioni*. Una spiegazione di questo principio può essere la seguente. Se fosse possibile raggiungere lo zero assoluto in un numero finito di trasformazioni termodinamiche, sarebbe successivamente possibile scambiare del calore a quella temperatura: secondo il teorema di Carnot, una macchina di Carnot che scambia calore con due sorgenti, una a temperatura più alta  $T_1$  e una a temperatura più bassa  $T_2$  possiede un rendimento di  $\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$ . Ponendo  $T_2=0$  K, il rendimento sarebbe  $\eta = 1$ , il che violerebbe l'enunciato di Kelvin del secondo principio della termodinamica.

Unità di misura	
Calore specifico	J/Kg K oppure cal/Kg K
Calore specifico molare	J/mol K
Capacità termica	J/K oppure cal/Kg
Calore, lavoro, energia interna	Cal
Calore latente	J/kg
Entropia	J/K
Temperatura	K