

5

CENNI DI TERMODINAMICA

5.1 INTRODUZIONE

La *termodinamica classica* è la scienza che studia, da un punto di vista *macroscopico*, le trasformazioni dell'energia nelle sue varie forme e gli effetti che tali trasformazioni producono sui corpi materiali.

Anche nel campo della termodinamica il primo passo nello studio dei fenomeni è, come si è detto, l'individuazione precisa dell'oggetto che si intende indagare. E' utile che la porzione di materia o di spazio che si vuole studiare venga separata dalla restante parte dello spazio mediante una superficie di inviluppo che può essere materiale od astratta e che prende il nome di *confine*. Questa parte che viene (idealmente) isolata e su cui ci si concentra viene detta **sistema**, tutto quanto è situato oltre i confini del sistema, ma può influenzarne il comportamento è detto **ambiente circostante (o resto dell'universo)**. I confini del sistema possono essere fissi o mobili, permeabili o impermeabili: possono cioè consentire o meno il transito attraverso di essi di massa. Se attraverso i confini non transita massa, il sistema è detto *chiuso*; altrimenti il sistema è detto *aperto*.

Una volta definito il sistema, il passo successivo è quello di individuare delle grandezze fisiche che siano in grado di descriverlo e di descrivere le sue interazioni con l'ambiente. Per fare questo si possono adottare due diversi punti di vista, quello macroscopico e quello microscopico. L'utilizzo di modelli a scala macroscopica è la forza ed insieme il limite della termodinamica classica: infatti, se questo tipo di approccio da un lato semplifica notevolmente i problemi, dall'altro rende impossibile descrivere in modo differenziato il comportamento di singole parti del corpo in esame. Si parla di descrizione macroscopica di un sistema se si utilizzano sue proprietà su larga scala come, per esempio, il volume, la pressione, la composizione chimica. Grandezze cioè che non implicano alcuna ipotesi sulla struttura della materia, che sono soggette più o meno direttamente ai nostri sensi e possono essere misurate direttamente. Una descrizione di questo tipo comporta due vantaggi: il primo è che per lo studio del comportamento del sistema è sufficiente un piccolo numero di grandezze; il secondo è che si può prescindere dall'intima struttura della materia. E' possibile d'altra parte studiare i sistemi anche da un punto di vista microscopico. La

materia possiede infatti una struttura particellare, è cioè costituita da particelle microscopiche: atomi, neutroni, protoni, elettroni e molecole ed è evidente che qualsiasi corpo altro non è che un insieme enorme di tali particelle elementari. A partire da questa constatazione, il punto di vista microscopico intende proprio descrivere i sistemi mediante grandezze rilevabili a scala molecolare. Va sottolineato che anche questo approccio ha una grande validità e può consentire una comprensione approfondita dei fenomeni: esso è infatti alla base di quella disciplina che va sotto il nome di *termodinamica statistica*. Di esso verrà data una breve descrizione nel prossimo paragrafo.

5.2. CALORE, TEMPERATURA E MISURA DELLA TEMPERATURA

Passiamo ora a considerare due grandezze fondamentali per la termodinamica: calore e temperatura. Di esse è facile avere un'idea intuitiva ricavata dall'esperienza dei sensi. Tutti infatti conoscono le sensazioni di freddo e caldo che si provano toccando un corpo, o entrando in un ambiente; esse permettono di confrontare diversi corpi riconoscendo quale è il più caldo e quale il più freddo. Questa idea di caldo e di freddo basata sulle nostre sensazioni viene precisata nel concetto di stato termico o temperatura, la quale misura quanto un corpo è caldo o freddo. L'esperienza mostra che quando due corpi a temperatura diversa siano posti tra loro in reciproco contatto la loro temperatura si modifica raggiungendo, dopo un certo tempo, un solo identico valore; si dice che tali sistemi hanno raggiunto *l'equilibrio termico*. Ancora l'esperienza comune mostra che se un corpo si trova in equilibrio termico con due altri corpi anche questi, messi a contatto tra di loro, risultano essere in equilibrio termico.

Il concetto di equilibrio termico è talmente fondamentale in termodinamica da essere oggetto del *Principio Zero della Termodinamica* (il numero zero indica che tale principio deve essere anteposto al Primo Principio ovvero al principio di conservazione dell'energia), l'enunciato è il seguente:

Due sistemi in equilibrio termico con un terzo sistema sono in equilibrio termico anche tra di loro.

La proprietà enunciata dal *Principio Zero della Termodinamica* è la proprietà che sta alla base, tra l'altro, di tutti i processi e gli strumenti relativi alla misura della temperatura. A questo punto una ulteriore possibile definizione per la temperatura è la seguente:

la temperatura di un sistema è quella sua proprietà che determina se esso sia o non sia in equilibrio termico con altri sistemi.

Questa definizione di temperatura può apparire troppo astratta tuttavia, a ben guardare, l'osservare se un sistema è o non è in equilibrio termico con altri è proprio

quello che si fa quando si vuole valutare se un corpo è caldo e quanto lo è.

Esempio

Nella pratica corrente se si vuole sapere se una persona ha la febbre si verifica anzitutto se il suo corpo sia o no in equilibrio termico con il nostro che viene assunto come sistema di riferimento: gli si pone, per questo, una mano sulla fronte. Se la persona ha la febbre, quest'operazione ci mostra che non c'è equilibrio termico, ovvero che la sua fronte è più calda della nostra mano. Se si vuole poi sapere quanto forte è la febbre è necessario misurare la temperatura con un termometro. La misura della temperatura termina quando l'indicatore del termometro, in genere la colonnina di mercurio, segna un valore costante nel tempo ovvero quando il sistema è in equilibrio termico con il corpo della persona che ha la febbre.

Ogni modifica della temperatura, e più in generale una modifica dell'assetto termico dei sistemi, avviene attraverso un'interazione tra sistema ed ambiente che chiameremo *scambio di tipo calore* per analogia allo scambio di tipo lavoro dovuta agli squilibri di tipo meccanico.

Fino all'inizio del diciannovesimo secolo si postulava l'esistenza di una sostanza detta *calorico* e si pensava che un corpo ad elevata temperatura contenesse molto calorico mentre uno a bassa temperatura ne possedesse solo una piccola quantità; mettendo a contatto i due corpi quello più ricco di calorico ne avrebbe ceduto a quello più povero e questo spiegava come la temperatura finale dei corpi raggiungesse un valore intermedio tra le loro iniziali. Oggi sappiamo che il calore non è una sostanza la cui quantità totale resta costante, ma è semplicemente energia trasferita, a scala molecolare, da corpi più caldi a corpi più freddi. Al calore si può pertanto dare la seguente definizione:

Il **calore** è l'energia in transito tra più corpi dovuta solamente alla differenza della loro temperatura.

Tuttavia può accadere che tra due corpi a differente temperatura il calore non passi. Ciò accade se il confine che separa i due corpi ha la proprietà di impedire il transito di calore.

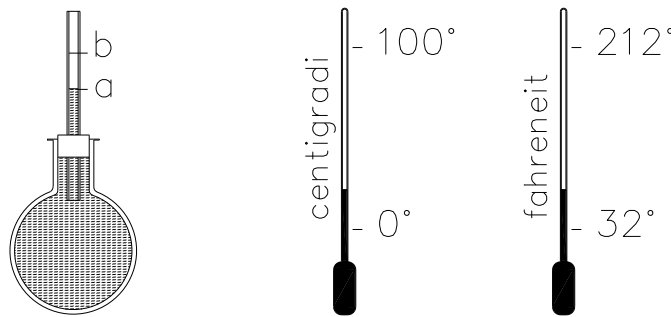
Se attraverso i confini di un sistema **non transita calore** esso è detto **adiabatico o termicamente isolato**. Un esempio di un tale sistema è il vaso Dewar (il comune thermos).

Se i nostri sensi ci suggeriscono i concetti di temperatura e calore, d'altra parte le nostre sensazioni non possono essere utilizzate per una misura della temperatura; per tale misura è necessario ricorrere a un fenomeno che accompagni le variazioni di temperatura di un corpo e sia indipendente dalle nostre sensazioni. Un fenomeno molto utilizzato per misurare la temperatura è la dilatazione termica, cioè la variazione di dimensioni che subiscono i corpi quando la loro temperatura varia. In

generare un corpo, al crescere della sua temperatura aumenta di volume e la misura di temperature può essere così ricondotta a misura di variazione di volume. Un esempio noto a tutti di un dispositivo per la misura delle temperature, che sfrutta la dilatazione termica è costituito da un bulbo di vetro che termina con un tubicino riempito di un liquido, per esempio mercurio, in modo che la sua superficie libera giunga ad una certa quota (*Figura 5.1*).

Figura 5.1: Termometro e diverse scale termometriche

Un aumento della temperatura porta ad un aumento di volume e di conseguenza a



un innalzamento della quota della superficie libera, in figura da *a* fino a *b*. Posto a contatto con un altro corpo un dispositivo di questo tipo si porterà in equilibrio termico con esso, la maggiore o minore quota del livello nel capillare ci dirà la maggiore o minore temperatura raggiunta. Ma misurare la temperatura significa attribuire in maniera univoca ad ogni temperatura un valore, e il dispositivo considerato non è ancora in grado di fare questo, non è ancora un misuratore di temperatura o meglio un *termometro*. Resta ancora da fissare una *scala di temperatura*: cioè una temperatura da considerare di riferimento, lo zero della scala, e una unità di misura.

Nelle scale di temperatura, in genere, vengono fissati due stati di riferimento per i quali è utile scegliere due condizioni facilmente riproducibili. Di solito i due stati prescelti sono il punto di fusione normale (PFN) e il punto di ebollizione normale (PEN) che corrispondono rispettivamente alle condizioni del ghiaccio fondente e del vapore d'acqua bollente a pressione atmosferica.

Se si pone che il primo valga 0° e il secondo 100°, si può suddividere l'intervallo tra i due stati di riferimento in 100 intervalli di temperatura: la scala così ottenuta va sotto il nome di **scala Celsius** e l'unità di misura corrispondente a 1/100 dell'intervallo tra il punto di fusione normale e il punto di ebollizione normale dell'acqua viene chiamata **grado Celsius** indicato con **°C**.

Fissando invece per la temperatura del punto di fusione normale un valore arbitrario di 273,15 e mantenendo il numero degli intervalli di temperatura che separano i due stati di riferimento (ghiaccio fondente e vapore d'acqua bollente) pari a 100 come nella scala Celsius, si ottiene una nuova scala di temperatura che viene detta **temperatura assoluta**; essa è indicata con il simbolo T e si esprime in *Kelvin*, unità di misura che si indica con il simbolo K , e corrisponde all'unità di misura di temperatura nel sistema internazionale. La relazione che lega la temperatura nella scala Celsius (che si indica con il simbolo t) alla temperatura assoluta T è allora:

$$t = T - 273,15$$

Da questa relazione si vede infatti come quando si debba assumere il valore della temperatura in termini assoluti o quando lo si debba elevare a potenza non è indifferente esprimere la temperatura nella scala Celsius o nella scala assoluta, ovvero esprimerne il valore in gradi centigradi o in Kelvin. Viceversa quando si considerino differenze di temperatura, per il fatto che l'intervallo delle due scale (grado centigrado e Kelvin) ha il medesimo valore, è indifferente esprimere la temperatura nella scala Celsius o nella scala assoluta

Per rendersi conto di questa semplice considerazione che è importantissima ai fini pratici di considerino due temperature espresse in gradi centigradi e in Kelvin.

$$t_1 = 20 \text{ }^\circ\text{C} \quad T_1 = t_1 + 273,15 = 293,15 \text{ K}$$

$$t_2 = 30 \text{ }^\circ\text{C} \quad T_2 = t_2 + 273,15 = 303,15 \text{ K}$$

Si noti che se esse devono essere elevate a potenza i risultati, esprimendole nelle due scale, sono ben diversi. Per esempio per la prima temperatura si avrà:

$$(t_1)^4 = 20^4 \text{ }^\circ\text{C}^4 = 160\,000 \text{ }^\circ\text{C}^4 \quad (T_1)^4 = 293,15^4 \text{ K}^4 = 7\,385\,154\,649 \text{ K}^4$$

Pertanto quando il valore della temperatura deve essere assunto come valore assoluto o deve essere elevato a potenza esso deve essere espresso sempre in Kelvin.

Se invece si deve considerare la differenza delle temperature è, come si è detto sopra, indifferente esprimerle nell'una o nell'altra scala. Infatti:

$$t_2 - t_1 = (30 - 20) = 10 \text{ }^\circ\text{C} \quad T_2 - T_1 = 303,15 - 293,15 = 10 \text{ K}$$

Pertanto quando si considerano differenze di temperatura è indifferente esprimere il valore delle due temperature in gradi centigradi o in Kelvin.

5.3. ENERGIA INTERNA E ENERGIA TOTALE

Nel capitolo precedente si è parlato di energia cinetica e energia potenziale gravitazionale, vi sono, naturalmente, molte altre forme di energia che vengono

spesso nominate e utilizzate. Per esempio, la forza elettrostatica tra due cariche elettriche, e quella magnetica tra cariche elettriche in movimento, conducono rispettivamente alla definizione di *energia elettrica* E_e ed *energia magnetica* E_m ; le forze a livello atomico e molecolare permettono di definire le forme di *energia di legame*, ovvero l'energia chimica E_c e quella nucleare E_n .

Tutte queste forme di energia possono essere descritte mediante caratteristiche *macroscopiche* della materia ovvero mediante caratteristiche che possono essere rappresentate ad una scala che è grande rispetto al libero cammino medio delle molecole: in altre parole è possibile definirle senza entrare nel merito della struttura della materia.

D'altra parte, facendo riferimento alla teoria cinetica della materia, è noto che tra le molecole avvengono urti ed altre interazioni e che ogni singola molecola vibra, ruota e trasla. In altre parole ogni molecola possiede una quota di energia che può essere valutata solo entrando nel merito della struttura della materia ovvero delle sue caratteristiche *microscopiche*. La somma di tutte le forme di energia che possono essere descritte solo entrando nel merito della struttura della materia viene detta *energia interna*. Un indice macroscopico del contenuto energetico molecolare è la *temperatura*. Secondo la teoria cinetica della materia infatti più elevata è la temperatura più intenso è il moto molecolare e le interazioni molecola-molecola e quindi più elevata è anche la somma delle energie che la materia possiede a livello microscopico.

La somma di tutte le forme di energia, descrivibili solamente mediante le caratteristiche della materia che implicano ipotesi relative alla sua struttura molecolare o microscopica, è detta *energia interna*. Essa viene indicata, in genere, con il simbolo U e misurata, al pari di tutte le altre forme di energia, con l'unità di misura Joule [J]. Quando si faccia riferimento all'unità di massa, l'energia interna specifica si indica con u [J/kg].

Il commento «*al pari di tutte le altre forme di energia*» ha un notevole significato: esso evidenzia, infatti, che tutte le forme di energia sono omogenee tra loro e, pertanto, su di esse possono essere eseguite le operazioni di somma e sottrazione. Ne deriva che, poiché un corpo può possedere una o più forme di energia, è lecito definire energia totale del corpo la somma di tutte le forme di energia possedute dal corpo.

Si definisce *energia totale* E_{tot} di un corpo la somma di tutte le forme di energia che sono associabili a tale corpo sia a livello macroscopico che a livello microscopico.

$$E_{tot} = E_p + E_k + E_e + E_m + E_c + E_n \dots + U \quad (5.1)$$

In alcuni casi specifici l'espressione precedente può essere scritta in modo più esplicito. In molte applicazioni correnti, tipiche del settore fisico tecnico ed impiantistico, si possono tralasciare i termini E_c , E_n , E_e ed E_m . I primi due, infatti, assumono significato solo se il corpo è il soggetto di reazioni chimiche (ad esempio un processo di combustione) e di reazioni nucleari (per esempio un processo di fissione nucleare); i secondi due assumono significato solo se sono presenti rilevanti campi elettrici e magnetici.

Un sistema che non riceva o ceda energia viene detto **sistema isolato**. In un sistema isolato possono svolgersi quanti fenomeni si vogliono: meccanici, termici, chimici, nucleari; in ognuno di essi si avrà trasformazione di una forma di energia in un'altra, ma la somma totale dei valori delle varie forme di energia rimane costante. Così quella legge di conservazione che avevamo trovato valida nel caso dell'energia meccanica ha validità generale; essa con il nome di **legge di conservazione dell'energia**, afferma che l'energia totale di un sistema isolato è costante, cioè:

$$E_{\text{tot}} = E_p + E_k + E_e + E_m + E_c + E_n \dots + U = \text{costante} \quad (5.2)$$

Ciò qualunque sia il sistema isolato che si considera. In particolare se si potesse misurare tutta l'energia esistente nell'universo - l'energia nucleare di tutta la materia, l'energia termica di tutti i corpi, l'energia cinetica di tutti i corpi in movimento, tutta l'energia potenziale, chimica ed elettrica - e se ne potesse fare la somma si vedrebbe che essa si mantiene costante; essa ha cioè oggi lo stesso valore che aveva ieri e che avrà domani o tra un miliardo di anni.

La legge di conservazione dell'energia che è uno dei fondamenti della scienza moderna, chiarisce il significato fisico dell'energia: questa si manifesta sotto forma di energie di vario tipo, le quali, con le loro reciproche trasformazioni, determinano l'aspetto sempre mutevole delle cose e dei fenomeni.

5.5. GRANDEZZE DI STATO

Ovviamente un sistema possiede numerose caratteristiche: alcune di esse (come per esempio il colore) sono assolutamente irrilevanti dal punto di vista della termodinamica; altre risultano, invece, particolarmente significative. Queste ultime caratteristiche vengono classificate come *proprietà termodinamiche* ed intuitivamente è possibile ammettere che lo stato di un sistema sia noto quando si conoscano i valori assunti, in un certo istante, da tutte le sue proprietà termodinamiche.

Le proprietà termodinamiche del sistema sono delle funzioni univoche dello stato ovvero sono assolutamente indipendenti dai processi che il sistema ha subito per

raggiungere quello stato: tali proprietà sono anche dette **grandezze di stato** o **funzioni di stato**. Ad esempio, sono grandezze di stato: la pressione, la temperatura,...

In altri termini si può dire: le grandezze di stato per ogni stato termodinamico del sistema assumono uno ed un solo valore; poiché tale valore è uno ed uno solo è evidente che esso non può dipendere dalle vicende subite dal sistema, né dai processi che l'hanno condotto in quello stato.

Le proprietà termodinamiche possono essere classificate come *intensive* ed *estensive*. Sono dette intensive le proprietà il cui valore non dipende dalla massa del sistema come, per esempio, la pressione, il volume specifico e la temperatura: miscelando due masse uguali di una stessa sostanza che hanno la medesima temperatura si ottiene una massa doppia di sostanza sempre alla medesima temperatura. Sono dette estensive le grandezze di stato il cui valore dipende dalla massa del sistema come, per esempio, il volume: miscelando due masse uguali di una stessa sostanza nello stesso stato termodinamico si ottiene un volume doppio. Una proprietà estensiva può sempre essere ricondotta nella classe delle proprietà intensive quando se ne consideri il valore *specifico* ovvero il valore riferito all'unità di massa: per esempio il volume specifico di una sostanza (misurato in m^3/kg) è una sua proprietà intensiva.

5.6. EQUILIBRIO TERMODINAMICO E STATI DI EQUILIBRIO

Quando tra il sistema e l'ambiente non avvenga alcun tipo di interazione, oppure avvengano interazioni che mediamente si compensano, le caratteristiche proprie del sistema permangono costanti nel tempo: il sistema si dice allora in equilibrio termodinamico.

Per contro, ogni scambio di energia o di materia attraverso il confine produce una variazione nelle caratteristiche del sistema o, in altri termini, ne modifica lo *stato termodinamico*. Dopo un tempo sufficientemente lungo, per cui si possa ritenere estinta ogni perturbazione, anche il nuovo stato raggiunto dal sistema si potrà ritenere uno stato di equilibrio. La termodinamica classica studia unicamente sistemi in equilibrio termodinamico e viene pertanto definita anche termodinamica degli stati di equilibrio o dei tempi infiniti intendendo che per un tempo che tende all'infinito lo stato di un sistema deve necessariamente tendere all'equilibrio. L'equilibrio termodinamico presuppone che vi sia equilibrio meccanico, che non si abbiano forze non bilanciate né all'interno del sistema né tra il sistema e l'ambiente, che vi sia equilibrio chimico, che non si abbiano cioè reazioni chimiche, che vi sia equilibrio termico cioè che tutte le parti del sistema abbiano la stessa temperatura e che questa coincida con quella dell'ambiente. In tali condizioni evidentemente il sistema non ha alcuna tendenza al cambiamento.

In condizioni di equilibrio le grandezze di stato che caratterizzano un sistema hanno in ogni istante e in ogni punto lo stesso valore.

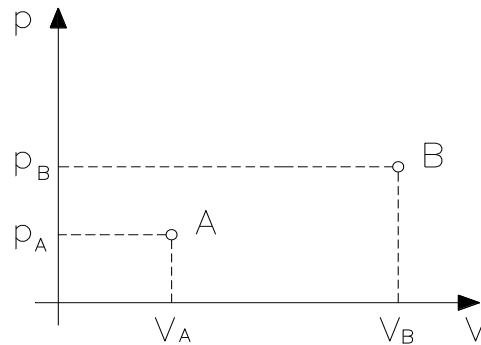


Figura 5.2: Diagrammi di processo: piano p-v.

Lo stato di una nutrita classe di sistemi può essere individuato da una coppia di grandezze di stato intensive scelte tra le tre grandezze pressione, volume specifico e temperatura: p , v , T . Risulta assai utile rappresentare lo stato di un sistema graficamente su un *diagramma di processo*. Tale diagramma è costituito da un piano cartesiano sui cui assi vengono rappresentate le grandezze di stato indipendenti.

Lo stato termodinamico del sistema resta determinato dal punto del piano le cui coordinate corrispondono alla coppia di valori assunti, caso per caso, dalle due grandezze di stato indipendenti. Sono diagrammi di processo, per esempio, i piani p - v (pressione - volume specifico), T - v (temperatura - volume specifico), p - T (pressione - temperatura).

5.7. TRASFORMAZIONI TERMODINAMICHE

Se un sistema in è in equilibrio termodinamico, il suo stato deve rimanere immutato nel tempo. Se ne deduce che se tale stato varia deve essere avvenuta qualche interazione tra sistema ed ambiente che ha perturbato l'equilibrio e quindi modificato lo stato del sistema. Si dice allora che è avvenuta una *trasformazione termodinamica*. Si noti che, poiché lo stato del sistema è definito dai valori delle grandezze di stato, la variazione di uno solo di tali valori è indice del fatto che è avvenuta, o sta avvenendo, una trasformazione; che il nuovo valore assunto della grandezza di stato permanga costante nel tempo è indice del fatto che la trasformazione è terminata. Una trasformazione termodinamica è pertanto il processo che porta il sistema da uno stato di equilibrio ad un altro stato di equilibrio. In quanto stati di equilibrio, lo stato di partenza e quello finale sono completamente determinati dai valori assunti dalle grandezze di stato mentre non lo sono, durante una generica trasformazione, gli infiniti stati attraverso cui il sistema passa. Pertanto una generica trasformazione non può essere rappresentata su un diagramma di processo: infatti ogni punto del

diagramma corrisponde ad uno stato di equilibrio mentre non si può dire che gli stati attraversati dalla trasformazione lo siano.

Perché una trasformazione possa essere completamente determinata e rappresentata su un diagramma di processo essa deve avvenire mediante la successione di piccolissime perturbazioni ognuna delle quali porta il sistema da uno stato di equilibrio ad un altro stato di equilibrio molto prossimo al precedente. E' ovvio che una simile trasformazione deve evolvere molto lentamente ed è pertanto denominata trasformazione quasistatica.

La termodinamica classica studia solo trasformazioni quasistatiche che richiedono, per evolvere, tempi pressoché infiniti da cui diviene nuovamente pertinente la denominazione termodinamica dei tempi infiniti. Le trasformazioni quasistatiche possono essere rappresentate su un diagramma di processo mediante linee intese come un'infinita successione di punti estremamente prossimi uno all'altro che rappresentano ognuno uno stato di equilibrio.

Una trasformazione quasistatica nella quale sono assenti tutti i fenomeni dissipativi si dice reversibile. Quando una trasformazione reversibile viene percorsa prima in un senso e poi nell'altro non resta alcuna traccia del processo avvenuto né nel sistema né nell'ambiente.

Una trasformazione reversibile è una trasformazione ideale nella quale gli attriti sono nulli e gli scambi di energia possono essere invertiti di segno. E' evidente che nella realtà ci si può solo avvicinare a tale processo ideale senza però mai realizzarlo completamente. Le trasformazioni reali sono pertanto trasformazioni *irreversibili*: le cause di irreversibilità e le loro conseguenze saranno chiarite nel seguito.

Un sistema può evolvere da uno stato iniziale i ad uno stato finale f attraverso una sola o più trasformazioni: quando gli stati iniziale e finale sono diversi tra loro il processo subito dal sistema è detto aperto mentre nel caso essi coincidano il processo è detto chiuso o ciclico.

Le *trasformazioni termodinamiche aperte* possono essere realizzate in modo tale che, durante tutto il loro evolversi, una delle grandezze di stato del sistema resti costante: esse si dicono allora trasformazioni *isoparametriche*. Si può ottenere, ad esempio, che resti costante la pressione, il volume oppure la temperatura: la trasformazione relativa si dirà allora *isobara*, *isocora* oppure *isoterma*.

Le *trasformazioni termodinamiche cicliche*, o cicli termodinamici, sono processi estremamente importanti proprio per il fatto che il sistema torna, dopo ogni ciclo, nello stato iniziale: la trasformazione può allora aver luogo infinite volte senza che il sistema conservi traccia dell'evento. Tutte le macchine costruite dall'uomo funzionano secondo processi ciclici: esse devono infatti essere in grado di compiere un certo processo in modo identico per un numero di volte che tende all'infinito. Esempi di trasformazioni aperte e chiuse sono riportate in figura 5.3.

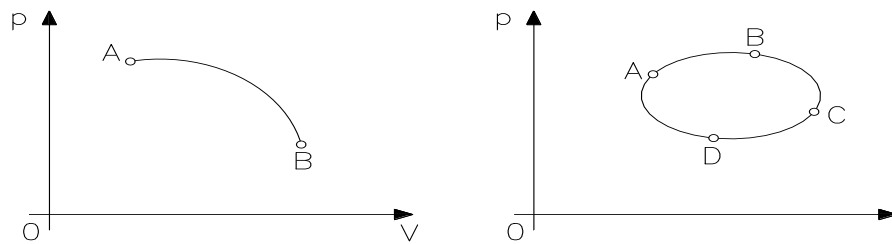


Figura 5.3: Trasformazione aperta e trasformazione chiusa o ciclica

5.8. IL LAVORO TERMODINAMICO

Abbiamo visto nel paragrafo precedente come vi siano alcune grandezze termodinamiche che sono correlate allo stato del sistema le quali permettono di descrivere appunto lo stato del sistema. Esistono altre grandezze che invece descrivono gli scambi tra il sistema e l'ambiente e per questo sono chiamate *grandezze di scambio*. Il loro effetto si manifesta peraltro nella variazione delle grandezze di stato. Sono grandezze di scambio: il lavoro e il calore.

Nel capitolo precedente si è introdotto il concetto di lavoro e se ne è data la più semplice descrizione analitica mediante il prodotto di una forza per uno spostamento. Si è dimostrato inoltre che, utilizzando le unità di misura che competono ad ognuna delle grandezze fisiche coinvolte in tale definizione, *la grandezza lavoro risulta dimensionalmente omogenea alla grandezza energia*. L'omogeneità in termini dimensionali non deve tuttavia trarre in inganno. Infatti occorre distinguere le forme di energia che vengono accumulate da sistema da quelle (calore e lavoro) che sono in transito attraverso i suoi confini. Se è infatti possibile affermare che un corpo, ovvero un sistema termodinamico, possiede una data quantità di energia non è invece possibile affermare che esso possiede una quantità di lavoro. In altre parole *l'energia è una grandezza di stato mentre il lavoro è una grandezza di scambio*.

Ai fini pratici della Termodinamica Applicata, importanti scambi di lavoro avvengono per variazione di volume. Il *lavoro di variazione di volume* è il lavoro scambiato con l'ambiente da un sistema capace di variare il proprio volume sotto l'azione di un certo tipo di sollecitazioni. Sono efficaci esempi di sistemi di questo tipo un cilindro con pistone riempito di gas e un palloncino riempito di gas: entrambi rappresentano bene un sistema chiuso (la massa di gas) i cui contorni sono mobili e quindi capaci di ammettere scambi di lavoro con l'ambiente mediante variazione di volume.

In termini differenziali, l'espressione analitica del lavoro di variazione di volume è la seguente:

$$dL = p \, dV \quad (5.3)$$

dove p è la pressione del sistema (quantità intensiva) e V è il volume del sistema (quantità estensiva).

Se, anziché al lavoro svolto per variazione di volume da tutto il sistema, si fa invece riferimento al lavoro svolto dall'unità di massa, si ha:

$$dL = p \, dv \quad (5.4)$$

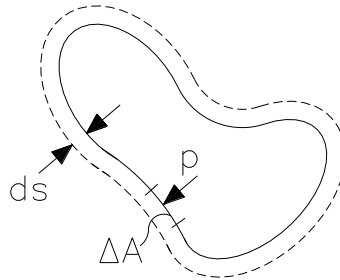


Figura 5.4: Lavoro di espansione

L'unità di misura *Joule*, che deve corrispondere all'espressione suddetta, si troverà immediatamente ricordando che la pressione è definita come forza diviso superficie (cioè dimensionalmente N/m^2) e la variazione di volume è espressa in m^3 . Per esempio, si consideri un palloncino riempito di gas che, mantenendo invariata la sua pressione p , aumenti di volume fino alla linea tratteggiata come in figura 4. Si vede che il fatto che la pressione p agisca sulla superficie infinitesima ΔA fino a spostarla della distanza elementare ds corrisponde a dire che la forza $p \Delta A$ ha prodotto lo spostamento ds ovvero che è stato compiuto il lavoro $dL = p \Delta A \, ds$, che equivale a $p \, dv$.

Il lavoro è stato precedentemente definito come una *grandezza di scambio* ovvero una grandezza. Ciò significa che per una generica trasformazione l'entità L del lavoro scambiato non dipende solo dagli stati finali e iniziali del sistema ma anche dal tipo di trasformazione eseguita. Si ricordi infatti che gli esempi fatti in precedenza dove al lavoro svolto da una forza si poteva far corrispondere la variazione di energia (cinetica o di posizione) di un corpo richiedevano, come premessa, che il campo fosse conservativo e/o che l'unica forza ad agire fosse la forza di gravità (in pratica che non esistessero forze di attrito).

5.9. SCAMBI DI LAVORO IN SISTEMI TERMODINAMICI

Si sono definiti in precedenza sistemi termodinamici *aperti* e *chiusi* ovvero che scambiano o no massa con l'ambiente. I sistemi aperti potranno anche essere chiamati *sistemi con deflusso di massa*, quelli chiusi potranno anche essere chiamati *sistemi senza deflusso di massa*.

Gli scambi di lavoro svolti tra sistemi senza deflusso ed ambiente avvengono, di fatto,

per variazione di volume. Posto che la trasformazione sia quasistatica, per una variazione di volume infinitesima l'espressione di tali scambi di lavoro è pertanto la (5.3). Per una variazione di volume finita, che mediante una trasformazione quasistatica porti il sistema dallo stato A (con volume specifico v_1) allo stato B (con volume specifico v_2) come nella figura 3.5, il lavoro corrispondente all'unità di massa è:

$$L = \int_{v_1}^{v_2} p dv \quad (5.6)$$

Si badi che, per il fatto che il lavoro è una *grandezza di scambio*, la (5.6) può essere risolta solo esplicitando il tipo di trasformazione compiuta.

Per esempio, se la trasformazione avviene a pressione costante (trasformazione isobara) la (5.4) diventa:

$$L = \int_{v_1}^{v_2} p dv = p \int_{v_1}^{v_2} dv = p(v_2 - v_1) \quad (5.7)$$

Gli scambi di lavoro svolti tra *sistemi con deflusso* ed ambiente avvengono invece, di norma, per mezzo di un elemento rotante il quale viene mosso dal deflusso continuo di fluido che attraversa il sistema. Un esempio esplicativo di sistema aperto e del lavoro che tale sistema può compiere sull'ambiente si ha pensando che il sistema sia un fiume che muove un mulino.

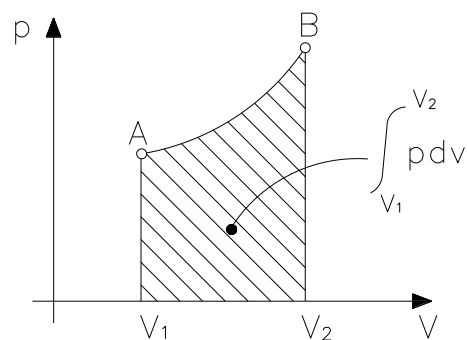


Figura 5.5: Rappresentazione grafica del lavoro in una trasformazione termodinamica

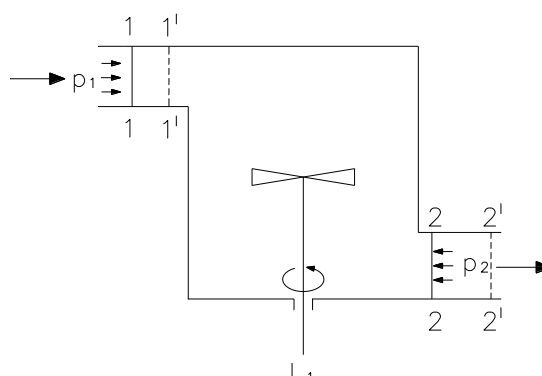


Figura 5.6: Lavoro utile e lavoro di immissione e espulsione.

Nelle applicazioni tecniche il deflusso viene realizzato in genere attraverso differenze di pressione: il sistema è per esempio un organo (espansore) in cui il fluido entra con pressione elevata e piccolo volume specifico ed esce con bassa pressione e grande volume specifico. Lo schema di tale sistema con deflusso è riportato in figura 5. Posto che la trasformazione sia *quasistatica*, l'espressione di uno scambio di lavoro infinitesimo è sempre la (5.6) mentre per lo scambio finito di lavoro tra le sezioni 1 e 2 del sistema (cioè tra le sezioni ingresso ed uscita della massa dal sistema) il lavoro scambiato per unità di massa tra il sistema e l'ambiente è dato da:

$$L = \int_1^2 p dv \quad (5.11)$$

La (5.11) può sembrare uguale alla (5.9): bisogna invece notare che, mentre nella (5.9) gli estremi di integrazione sono i due valori del volume specifico corrispondenti agli stati iniziale e finale della trasformazione, nella (5.11) gli estremi di integrazione rappresentano le sezioni 1 e 2 rispettivamente di ingresso e di uscita del fluido. Il lavoro L comprende pertanto tutti gli scambi di lavoro che avvengono tra queste due sezioni, ovvero:

- il lavoro trasmesso all'ambiente attraverso l'organo rotante che è detto lavoro utile L_u ;
- il lavoro L_1 fatto dall'ambiente sul sistema (e pertanto negativo) per immettere il fluido;
- il lavoro L_2 fatto dal sistema sull'ambiente (e pertanto positivo) per espellere il fluido.

Si ha quindi che il lavoro globalmente scambiato tra sistema ed ambiente è:

$$L = L_u - L_1 + L_2 \quad (5.12)$$

Si noti che, se la pressione p_1 sulla sezione di ingresso è uniforme, il lavoro compiuto dall'ambiente sul sistema per l'immissione dell'unità di massa di fluido vale:

$$L_1 = p_1 v_1$$

essendo v_1 il volume specifico del fluido nella sezione 1. Analogamente, il lavoro compiuto dal sistema sull'ambiente per l'espulsione dell'unità di massa di fluido vale:

$$L_2 = p_2 v_2$$

essendo v_2 il volume specifico del fluido nella sezione 2. La (5.11) può essere allora esplicitata nel modo seguente:

$$L = \int_1^2 p dv = L_u - p_1 v_1 + p_2 v_2 \quad (5.13)$$

Dalla (5.13) si può ricavare l'espressione del lavoro utile:

$$L_u = p_1 v_1 - p_2 v_2 + \int_1^2 p dv$$

Si ricordi poi che $d(pv) = p dv + v dp$ e quindi:

$$pv = \int p dv + \int v dp$$

Risulta allora:

$$L_u = p_1 v_1 - p_2 v_2 + [pv]_1^2 + \int_2^1 v dp = p_1 v_1 - p_2 v_2 + p_2 v_2 - p_1 v_1 + \int_2^1 v dp = \int_2^1 v dp$$

$$(5.14)$$

Per cui in termini differenziali si può scrivere, analogamente alla (5.6):

$$dL_u = v dp \quad (5.15)$$

5.10. ULTERIORI CONSIDERAZIONI SUGLI SCAMBI DI CALORE E LAVORO

E' necessario convenire un *segno positivo* o *negativo*, per gli scambi di calore e lavoro che producono le trasformazioni o che sono prodotti dalle trasformazioni. Si osservi che, poiché tale convenzione è assolutamente soggettiva, non tutti i testi di termodinamica adottano gli stessi segni: in questi appunti si assume la convenzione tradizionale della termodinamica classica.

Si conviene di assegnare il segno positivo a tutte le quote di energia ed al *calore* entranti nel sistema fatta eccezione per il *lavoro* che quando è fornito nel sistema assume segno negativo. Per contro, si conviene di assegnare il segno negativo a tutte le quote di energia ed al *calore* uscenti dal sistema, fatta eccezione per il *lavoro* che quando esce dal sistema assume segno positivo. Quando il sistema sia aperto, ovvero quando scambi con l'ambiente anche materia, la massa entrante avrà segno positivo e la massa uscente segno negativo.

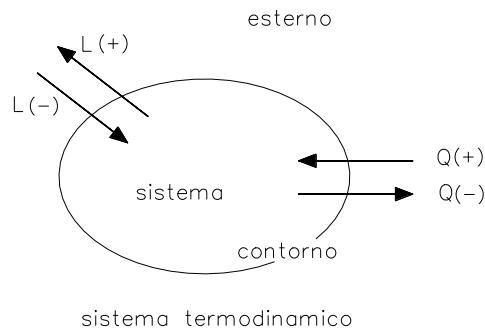


Figura 5.7: *Convenzione dei segni di lavoro e calore*

Si potrebbe trovare illogico il fatto che non si assegni segno positivo a tutte le entità fisiche entranti nel sistema e segno negativo a tutte quelle uscenti: in effetti questa è la convenzione assunta da molti testi con indirizzo fisico. Tuttavia nella termodinamica classica, e nell'ingegneria, lo studio delle macchine termodinamiche o cicli diretti è condotto con lo scopo di trasformare le altre forme di energia in lavoro: il lavoro prodotto è perciò l'effetto utile della macchina e sembra illogico assegnare a tale produzione un segno negativo; viceversa quando si debba fornire del lavoro ad un processo questo lavoro è un costo al quale sembra illogico assegnare un segno positivo.

Si è detto in precedenza che la variazione del valore di una grandezza di stato è indice del fatto che è avvenuta una trasformazione: si noti tuttavia che se è avvenuta completamente una trasformazione ciclica, o anche un insieme di trasformazioni che compongono un ciclo, i valori delle grandezze di stato non sono cambiati. In una trasformazione ciclica, infatti, lo stato di iniziale e quello finale del sistema sono coincidenti: pertanto tutte le grandezze di stato avranno il medesimo valore all'inizio e alla fine della trasformazione.

Questo concetto si esprime matematicamente dicendo che l'integrale di una grandezza di stato esteso a tutta la trasformazione ciclica è pari a zero o, in altri termini, che *l'integrale circolare di una grandezza di stato è nullo*. Si scrive allora la relazione:

$$\oint dX = 0 \quad (5.16)$$

essendo X la grandezza di stato considerata. La (5.16) equivale ad ammettere che, da un punto di vista matematico, il differenziale dX è un *differenziale esatto*. Poiché per un differenziale esatto vale il teorema dell'invertibilità nell'ordine di derivazione delle funzioni, dire che dX è un differenziale esatto corrisponde ad affermare che il suo valore è indipendente dalla successione con cui vengono eseguite le derivate parziali, ovvero è indipendente dall'ordine e dal tipo di trasformazioni. Si osservi che questo è perfettamente coerente con la definizione di funzione di stato. In un generico ciclo

termodinamico l'integrale di una grandezza di scambio esteso a tutta la trasformazione, o la serie di trasformazioni, è diverso da zero o, in altri termini, *l'integrale circolare di una grandezza di scambio è non nullo*. Si scrive allora la relazione:

$$\oint dY \neq 0 \quad (5.17)$$

essendo Y la grandezza di scambio considerata. La (5.17) equivale ad ammettere che il differenziale dY non è un differenziale esatto ovvero che il suo valore non è indipendente dalla successione con cui vengono eseguite le derivate parziali e perciò non è indipendente dall'ordine e dal tipo di trasformazioni. Si osservi che questo è perfettamente coerente con la definizione di grandezza di scambio.

5.11 IL PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

5.11.1 LA FORMULAZIONE

Si è visto come lavoro e calore siano forme di energia in transito che vanno a modificare lo *stato energetico* dei sistemi. In realtà il principio di conservazione dell'energia meccanica costituisce un modo di esprimere il più generale principio di conservazione dell'energia ed è a questo punto utile passare ad una formulazione più estesa tenendo conto appunto anche di energia interna e di calore e lavoro. In altre parole presentare quello che viene detto *primo principio della termodinamica*.

Per una prima formulazione matematica di tale principio è utile far riferimento ad un sistema chiuso mentre compie un processo in cui alla fine della trasformazione, si trova nel medesimo stato in cui si trovava all'inizio, ossia un processo ciclico. In questo caso l'esperienza ha mostrato che la somma degli scambi di calore e la somma degli scambi di lavoro tra sistema ed ambiente sono uguali. Ovvero in termini di integrali circolari vale la relazione:

$$\oint \delta Q = \oint \delta L \quad (5.18)$$

Passando dall'equazione alla descrizione verbale del concetto si può ottenere la seguente definizione del primo principio della termodinamica: *"In un processo ciclico le quantità di calore e di lavoro scambiate tra sistema ed ambiente, prese ognuna con il segno convenuto, sono uguali"*.

La relazione (5.18) può essere scritta in altri termini:

$$\oint (\delta Q - \delta L) = 0 \quad (5.19)$$

In termini matematici ciò equivale ad ammettere che il termine $(\delta Q - \delta L)$ è un differenziale esatto ossia che esiste una funzione di stato il cui differenziale dE_t è

uguale a $(\delta Q - \delta L)$. Si osserva facilmente poi che tale funzione di stato è dimensionalmente un'energia è corrisponde all'energia totale posseduta dal sistema. Si osserva che l'energia totale E_t posseduta dal sistema alla fine e all'inizio di una trasformazione ciclica resta invariata. Pertanto:

$$\oint dE_t = 0 \quad (5.20)$$

Considerando le equazioni 5.19 e 5.20, è possibile scrivere:

$$\oint (\delta Q - \delta L) = \oint dE_t \quad (5.21)$$

Per una trasformazione infinitesima vale la relazione:

$$dE_t = \delta Q - \delta L \quad (5.21)$$

e per una trasformazione finita qualsiasi (ciclica o no):

$$E_{t2} - E_{t1} = Q_{12} - L_{12} \quad (5.22)$$

E' necessario a questo punto esplicitare cosa si intenda per energia totale E_t . Come si è già visto essa rappresenta la somma di tutte le forme di energia che sono associabili al sistema considerato sia a livello macroscopico che microscopico. Ricordando quanto visto nel capitolo precedente, si deve cioè considerare le varie forme di energia: cinetica E_k , potenziale gravitazionale E_p , potenziale magnetica E_m , energia di potenziale chimico E_{ch} o elettrico E_{el} , energia interna U e così via. In forma analitica:

$$E_t = E_k + E_p + E_{el} + E_m + E_{ch} + U \dots \quad (5.22)$$

Nello studio della termodinamica si considerano di solito sistemi in cui si hanno variazioni di energia cinetica E_k , energia potenziale E_p ed energia interna U . La relazione 5.21 pertanto diviene:

$$dU + dE_k + dE_p = \delta Q - \delta L \quad (5.23)$$

ed in termini finiti:

$$U_2 - U_1 + E_{k2} - E_{k1} + E_{p2} - E_{p1} = Q_{12} - L_{12} \quad (5.24)$$

In termini di unità di massa utilizzando le grandezze specifiche si ha:

$$u_2 - u_1 + \frac{w_2^2 - w_1^2}{2} + g(z_2 - z_1) = Q_{12} - L_{12} \quad (5.25)$$

Dalle osservazioni fino a qui fatte si può ora osservare che il **Primo Principio** della Termodinamica:

ribadisce il principio di conservazione dell'energia;

riconosce l'equivalenza come forme di energia di calore e lavoro;

riconosce l'esistenza di una grandezza di stato, detta energia interna.

Nota 5.2: Alcuni cenni storici

Uno dei primi enunciati del primo principio fu formulato nel 1842 James P. Joule il quale fu uno dei pionieri nello studio degli effetti degli scambi di calore e lavoro da parte dei sistemi. Egli nel periodo tra il 1843 ed il 1848 condusse una serie di

esperimenti (vedi figura 5.8) volti a misurare l'effetto termico prodotto su di un sistema chiuso (e adiabatico) dallo scambio di una determinata quantità di lavoro.

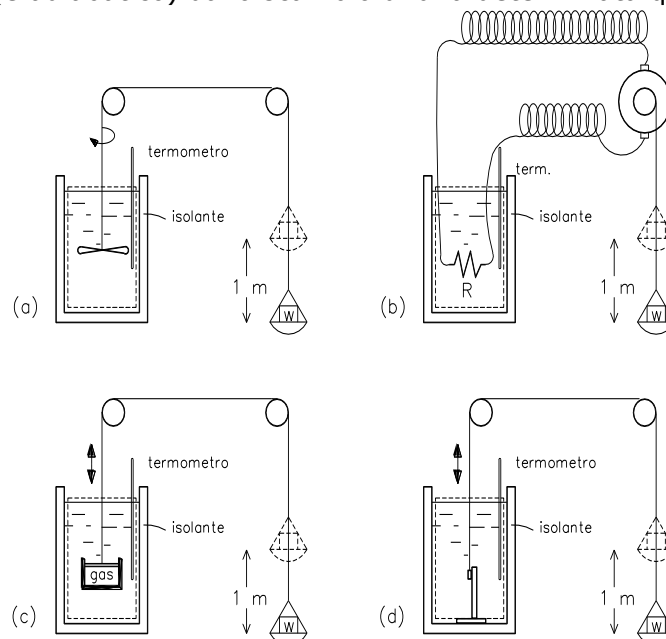


Figura 5.8. Gli esperimenti di J.P. Joule.

Utilizzando come unità di misura quelle usate all'epoca, ossia per il lavoro meccanico il *ft lbf* equivalente a 1,36 J e per il calore il *Btu* equivalente a 1055 J (da notare come per le due grandezze le unità di misura fossero diverse), Joule trovò che il lavoro necessario per innalzare di 1°F, 1 lb di acqua era nei diversi casi esaminati pari a:

a) con agitatore meccanico: 773 ft lbf; b) con resistenza elettrica: 838 ft lbf;
c) per la compressione di un gas: 795 ft lbf; d) con attrito tra pezzi di metallo: 775 ft lbf;

Confrontando i diversi lavori e il calore fornito nei diversi casi Joule concluse che il medesimo effetto poteva ottenersi sia utilizzando calore che lavoro e che compatibilmente con il grado di precisione ottenibile, il lavoro necessario ad ottenere il medesimo effetto termico era lo stesso. A partire dagli esperimenti e dalle conclusioni di Joule molti altri studi e esperienze furono condotti grazie ai quali si consolidò la convinzione che calore e lavoro erano due diverse forme dell'energia, meglio due diversi modi in cui l'energia veniva scambiata tra i sistemi.

Un poco per volta si fece strada l'idea che l'energia per un sistema chiuso si conservasse anche se in tutti i sistemi dove erano presenti fenomeni di attrito, il principio di conservazione dell'energia sembrava vacillare in quanto una più o meno elevata quota di energia pareva scomparire nel nulla. Durante l'evoluzione dei processi meccanici l'energia apparentemente scomparsa aveva, in realtà, cambiato forma manifestando la sua trasformazione attraverso il calore che compariva nelle zone di attrito.

Opportune ed attente sperimentazioni poterono negli anni dimostrare che la quantità totale di energia messa in gioco si mantiene costante attraverso qualsiasi trasformazione e l'energia fornita ad un sistema chiuso sotto forma di lavoro e/o calore si ritrova come energia posseduta dal sistema.

Si può ricavare un'interessante osservazione. Si supponga un sistema termodinamico chiuso che attraverso una trasformazione si porta dallo stato iniziale A allo stato finale B. Tale trasformazione può essere indotta, alternativamente, da:

uno scambio di calore con l'ambiente;

**uno scambio di lavoro con l'ambiente;
scambi contemporanei di lavoro e di calore con l'ambiente.**

In ognuno dei tre casi l'effetto della trasformazione si traduce in una variazione dell'energia interna del sistema. E' così evidente che osservando il sistema solo prima e dopo la trasformazione sarà impossibile stabilire quale dei tre tipi di scambio abbia prodotto la trasformazione. In altri termini è possibile sapere quali tipi di scambio abbiano prodotto la variazione di stato del sistema solo osservando la trasformazione compiersi. Si può comprendere in questo modo più chiaramente il significato di grandezze di scambio nonché perché sia giustificato dire che "non ha senso parlare di calore e di lavoro se non durante le trasformazioni" e non si possa dire che "il sistema possiede del lavoro o il sistema possiede del calore". In altri termini calore e lavoro sono forme assunte dall'energia in transito e non sono grandezze di stato, sono grandezze di scambio.

Nota 5.2: Bilanci di energia e bilanci economici

Dalla (5.24) appare chiaro che il Primo Principio della Termodinamica costituisce un bilancio di tutte le forme di energia ricevute e cedute dal sistema: come in un qualsiasi altro bilancio il risultato finale deve rappresentare la situazione in cui si trova il sistema in seguito agli scambi, in questo caso di energia, intercorsi. E' facile veder come non sia altro che una specificazione della intuitiva e fondamentale uguaglianza valida per qualsiasi grandezza che si conserva:

$$\text{quantità entrante} - \text{quantità uscente} + \text{quantità generata} - \text{quantità consumata} = \text{quantità accumulata}$$

Utilizzando un lessico finanziario, il Primo Principio, attraverso la funzione di stato energia interna, ci permette di valutare se, in seguito ai vari scambi di energia, il sistema è in attivo od in passivo rispetto allo stato iniziale. Sempre restando nel campo finanziario, paragonando il sistema ad un nucleo familiare, l'energia posseduta dal sistema corrisponde al patrimonio di famiglia, le trasformazioni termodinamiche subite dal sistema alle vicende finanziarie subite dalla famiglia durante il periodo considerato. Nella relazione qui sopra riportata al primo membro, il primo termine del bilancio rappresenta allora le entrate che la famiglia ha avuto (stipendi, rendite, vincite al gioco...) il secondo termine a tutte le spese affrontate; si ha poi la generazione di denaro all'interno dell'abitazione (si avrebbe solo se in una famiglia di falsari che stampi moneta in proprio); infine si ha il consumo di denaro all'interno dell'abitazione e corrisponderebbe ad una somma di denaro distrutta da un incendio. Al secondo membro si ha il termine che esprime l'accumulo di ricchezza in altri termini il saldo del conto corrente della famiglia.

5.11.2 LIMITI DEL PRIMO PRINCIPIO

Quanto sopra esposto ha mostrato come il Primo Principio della Termodinamica costituisca l'espressione del fatto, sempre constatato nell'esperienza pratica, che la

somma algebrica delle energie scambiate dal sistema con l'ambiente eguaglia la variazione della somma delle varie forme di energia posseduta dal sistema. Il Primo Principio della Termodinamica non fornisce alcuna indicazione riguardo a:

- l'evoluzione spontanea delle trasformazioni;
- il rendimento delle trasformazioni;
- la reale reversibilità di un fenomeno.

Conoscere l'evoluzione spontanea delle trasformazioni termodinamiche significa individuare il verso nelle quali esse possono avvenire. L'esperienza mostra che, quando due corpi aventi differente temperatura vengono posti in contatto tra loro, lo scambio di calore avviene spontaneamente solo nel verso delle temperature decrescenti: sarà pertanto sempre il corpo più caldo (con temperatura più elevata) a cedere calore al corpo più freddo (con temperatura più bassa). E' evidente che il Primo Principio non pone questa limitazione: esso, infatti, afferma che lo scambio di una quantità di calore Q tra l'ambiente ed il sistema (e pertanto secondo le convenzioni assunte presa con segno positivo) è comunque possibile, sia che l'ambiente abbia temperatura maggiore del sistema sia che l'abbia minore. Il Primo Principio sancisce solamente che tale scambio, al pari degli scambi di lavoro, avrà una ripercussione sull'energia globale del sistema.

Nota 5.3: Il passaggio di calore tra i corpi alla luce del primo principio

E' esperienza corrente che se si pone un recipiente pieno d'acqua prossima a ghiacciare in contatto con una lastra di metallo caldo l'acqua del recipiente si riscalda e la lastra si raffredda. Ciò avviene perché una quota di calore Q fluisce dalla lastra all'acqua: l'una diminuisce la propria energia interna, l'altra la aumenta.

Non è possibile, invece, che l'acqua ceda calore alla lastra: l'esperienza mostra infatti che in seguito al contatto non è possibile che l'acqua ghiacci e la lastra si riscaldi ulteriormente.

Si osservi tuttavia che per il Primo Principio il fenomeno è possibile: esso infatti si limita a sancire che, in tal caso, l'energia interna dell'acqua diminuirebbe e quella della piastra aumenterebbe.

Conoscere il rendimento delle trasformazioni termodinamiche significa stabilire qual è la quantità di calore che, in seguito ad una certa trasformazione o ad una serie di trasformazioni, può essere trasformata in lavoro. Secondo il Primo Principio è sempre possibile che il rendimento di una trasformazione, sia essa aperta o ciclica, risulti pari a uno: cioè che tutto il calore venga trasformato in lavoro. L'esperienza ha invece mostrato che tale rendimento è pari a uno solo per alcune particolari trasformazioni aperte e che invece è sempre minore di uno per tutte le trasformazioni cicliche. Poiché tutte le macchine, per poter produrre con continuità lavoro, devono eseguire

processi ciclici se ne deduce che esiste un limite alla trasformazione ciclica di calore in lavoro.

E' evidente che il Primo Principio non definisce per nulla questa limitazione: esso, infatti, afferma che in un processo ciclico la somma algebrica delle quantità di calore $\sum Q$ scambiate deve eguagliare la somma algebrica delle quantità di lavoro $\sum L$ scambiate tra l'ambiente ed il sistema. E' evidente che tale posizione non nega che in un processo ciclico tutte le quantità di calore possano avere segno positivo e che quindi, eguagliando esse il lavoro fornito all'ambiente, il rendimento sia pari a uno.

Conoscere la *reale reversibilità* di un fenomeno significa stabilire se, una volta avvenuto, esso è riproducibile in senso inverso utilizzando le medesime modalità. Per esempio è evidente che è possibile, sfruttando gli attriti, dissipare in calore una qualsiasi quantità di lavoro. La realtà dimostra che i processi di attrito non possono essere *invertiti* per ottenere lavoro. Questo concetto accenna all'importante proprietà che può essere indicata con il termine *qualità dell'energia*. Tali questioni vengono affrontate nel seguito: esse vengono evidenziate e risolte dall'introduzione del cosiddetto Secondo Principio della Termodinamica.

5.11.3 ENTALPIA E FORMA GENERALE DEL PRIMO PRINCIPIO

Il Primo Principio così come ricavato permette di caratterizzare il legame che esiste tra gli scambi di calore e lavoro, tra sistema ed ambiente, e la grandezza di stato *energia interna* per un sistema chiuso.

Per sistemi aperti oltre agli scambi di energia sotto forma di calore e lavoro è necessario considerare anche l'energia che accompagna le portate di massa che entrano ed escono dal sistema. Il termine L (*lavoro scambiato*) corrisponde al *lavoro utile* scambiato dal sistema con l'ambiente solo per i sistemi chiusi.

Per i *sistemi aperti*, infatti, nel termine L oltre al lavoro utile è compresa anche la quota di lavoro necessaria all'immissione ed all'espulsione di massa ed occorre considerare che le grandezze saranno riferite all'unità di tempo poiché le grandezze energetiche sono riferite all'unità di portata di massa. E' necessario, nel considerare i flussi di energia che attraversano il confine del sistema, anche della quota di energia che accompagna le portate di massa in ingresso o in uscita (energia cinetica, energia potenziale, energia interna,). In un sistema aperto il lavoro L scambiato globalmente tra il sistema e l'ambiente è la somma del lavoro necessario all'immissione ed all'espulsione della massa nel sistema e del lavoro L_u effettivamente sviluppato o ricevuto dal sistema che è detto *lavoro utile*. L'espressione analitica che ne consegue è:

$$L = L_u + (-L_j) + L_e = L_u + \dot{m}_i p_i v_i - \dot{m}_e p_e v_e \quad (5.26)$$

dove il lavoro $L_i = \dot{m}_i p_i v_i$ rappresenta il lavoro meccanico per unità di tempo di immissione ovvero il lavoro svolto sulla sezione di ingresso al sistema e $L_e = \dot{m}_e p_e v_e$ rappresenta il lavoro meccanico per unità di tempo per l'espulsione ovvero il lavoro svolto sulla sezione di uscita dal sistema.

Con il termine L_u si indica potenza meccanica scambiata direttamente dal sistema definito dal volume di controllo VC con l'esterno, per esempio tramite di un albero di trasmissione, escludendo i lavori di immissione e di espulsione del fluido.

Nota 4.4: Lavoro utile e lavoro di immissione-espulsione

Si consideri *sistema aperto* costituito da un tratto di una condotta d'acqua orizzontale nella quale l'acqua, scorrendo con velocità costante, faccia girare la ruota di un mulino. E' evidente che, essendo la condotta orizzontale l'acqua non scorre se non viene eseguito un lavoro (per esempio attraverso una pompa) sull'acqua stessa. Supposto che la pompa sia immediatamente a monte del tratto di condotta essa agirà spingendo l'acqua immediatamente a monte della condotta la quale, a sua volta, spingerà su quella all'interno della condotta: il sistema riceverà dunque del lavoro, detto *lavoro di immissione*, dall'acqua a monte della condotta. Per contro l'acqua della condotta spingerà quella a valle della condotta: il sistema compirà dunque del lavoro, detto *lavoro di espulsione*, sull'acqua a valle della condotta. Scorrendo nella condotta, infine, l'acqua farà girare la ruota del mulino: ciò rappresenta l'effetto che si vuol ottenere dal sistema ovvero il cosiddetto *lavoro utile*. E' così evidente che, in un sistema aperto, il lavoro L scambiato con l'ambiente è la somma dei lavori di immissione-espulsione e del lavoro utile.

Utilizzando la 5.26 e la 5.25 per un sistema aperto con un ingresso e una uscita di massa, si può allora esprimere nella forma:

$$\Delta U_{sist} + \Delta E_{k_{sist}} + \Delta E_{p_{sist}} = \sum_j Q_j - (L_u + \dot{m}_i p_i v_i - \dot{m}_e p_e v_e) + \dot{m}_i (e_{ki} + e_{pi} + u_i) - \dot{m}_e (e_{ke} + e_{pe} + u_e) \quad (5.27)$$

con: p_i e p_e : pressione del sistema nella zona di ingresso e di uscita;
 e_k, e_p, u : energia cinetica, potenziale, interna della massa in ingresso (i) e uscita (e);

\dot{m}_i e \dot{m}_e : portate di massa entrante ed uscente

ΔU_{sist} : variazione di energia interna del volume di controllo;

$\Delta E_{k_{sist}}$: variazione di energia interna del volume di controllo;

$\Delta E_{p_{sist}}$: variazione di energia interna del volume di controllo;

La relazione (5.27) consente di ricavare:

$$\Delta U_{sist} + \Delta E_{k_{sist}} + \Delta E_{p_{sist}} = \sum_j Q_j - L_u + \dot{m}_i (u_i + p_i v_i + e_{ki} + e_{pi}) - \dot{m}_e (u_e + p_e v_e + e_{ke} + e_{pe}) \quad (5.28)$$

La grandezza $h = (u + p v)$ si definisce *entalpia specifica*: essa è, ovviamente, una grandezza di stato essendo una funzione delle grandezze di stato energia interna, pressione e volume.

Si ha allora:

$$\Delta U_{\text{sist}} + \Delta E_{k\text{sist}} + \Delta E_{p\text{sist}} = \sum_j Q_j - L_U - \dot{m}_i (h_i + e_{ki} + e_{pi}) + \dot{m}_e (h_e + e_{ke} + e_{pe}) \quad (5.29)$$

e ancora ricordando la definizione di energia cinetica e potenziale si ottiene la seguente relazione che corrisponde alla forma generale del primo principio:

$$\Delta U_{\text{sist}} + \Delta E_{k\text{sist}} + \Delta E_{p\text{sist}} = \sum_j Q_j - L_U - \dot{m}_i \left(h_i + \frac{w_i^2}{2} + g z_i \right) + \dot{m}_e \left(h_e + \frac{w_e^2}{2} + g z_e \right) \quad (5.30)$$

Per un **sistema stazionario** che cioè non varia nel tempo il suo stato macroscopico saranno nulle le variazioni di energia e la massa entrante sarà uguale a quella uscente. La relazione 5.30 si trasforma in:

$$\sum_j Q_j - L_U + \dot{m} \left[\left(h_i + \frac{w_i^2}{2} + g z_i \right) - \left(h_e + \frac{w_e^2}{2} + g z_e \right) \right] = 0$$

(5.31)

Si assume la convenzione vista nel capitolo precedente ossia per qualsiasi trasformazione il calore (o la potenza di tipo termico) ricevuti dal sistema sono positivi, il calore ceduto dal sistema è negativo. Per quanto riguarda l'energia (o la potenza) meccanica, se il sistema produce un lavoro verso l'esterno, questo è positivo, se invece un lavoro è eseguito sul sistema, questo è negativo.

5.12 CAPACITÀ TERMICA E CALORE SPECIFICO

Si osserva che quando un sistema assorbe durante una trasformazione reversibile la quantità di calore Q la sua temperatura aumenta di un certo intervallo $(T_f - T_i)$, essendo T_f la temperatura alla fine della trasformazione e T_i la temperatura iniziale. Tuttavia sperimentalmente si vede che eseguendo trasformazioni diverse si ottengono diverse variazioni di temperatura o, in altre parole, per ottenere la medesima variazione di temperatura eseguendo trasformazioni reversibili diverse sono necessarie quantità diverse di calore Q . Questa osservazione è di per sé una prova che il calore scambiato non dipende solo dagli stati iniziali e finali ma anche dal tipo

di trasformazione eseguita: ovvero che *il calore non è una grandezza di stato ma è una grandezza di scambio*.

Si è detto in precedenza che, nella maggior parte dei casi, è possibile rilevare nella variazione di temperatura di un corpo, o di un sistema termodinamico, una manifestazione della variazione della sua energia interna. Si osservi che l'energia interna è, in quanto energia, una grandezza di stato: la sua variazione dipende pertanto solo dallo stato finale ed iniziale della trasformazione ed è indipendente dal tipo di trasformazione eseguita.

Posto invece che tale trasformazione sia stata eseguita solo mediante uno scambio di calore tra sistema e ambiente, non si potrà affermare lo stesso per quanto riguarda la quantità di calore Q scambiata la quale, da quanto si è detto sopra, è invece strettamente dipendente dal tipo di trasformazione eseguita.

In altre parole *l'energia interna è una grandezza di stato mentre il calore è una grandezza di scambio*. Si definisce *capacità termica media* di un sistema il rapporto tra la quantità di calore scambiato Q e la variazione di temperatura generatasi nel sistema. Ovvero:

$$C_m = \frac{Q}{(T_f - T_i)} \quad (5.32)$$

Riducendo sempre di più numeratore e denominatore il rapporto espresso dalla (5.32) approssima la *capacità termica* che, analogamente alla capacità termica media, si misura in J/K . Si ha:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (5.33)$$

La capacità termica di una massa unitaria di sostanza è detta *calore specifico della sostanza* e si misura in $J/(kg K)$.

Con riferimento alle loro definizioni, tra capacità termica C e calore specifico c sussiste la relazione: $C = m c$ essendo m la massa del sistema.

Per quanto si è premesso, la capacità termica ed il calore specifico di un sistema hanno un valore diverso secondo il tipo di trasformazione considerato. Per esempio si potranno definire capacità termica e calore specifico per una trasformazione isobara: essi prenderanno allora il nome di capacità termica C_p e calore specifico c_p a pressione costante. Analogamente, per una trasformazione isocora, si definiranno capacità termica C_v e calore specifico c_v a volume costante. Nel primo caso si scriverà rispettivamente:

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p \quad c_p = \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_p \quad (5.34)$$

Nel secondo:

$$C_v = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_v \quad c_v = \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_v \quad (5.35)$$

Si noti che il simbolo Q esprime il calore scambiato tra l'ambiente ed il sistema mentre il simbolo q esprime il calore scambiato tra l'ambiente e la massa unitaria del sistema. Se il sistema ha pertanto la massa m vale la relazione:

$$Q = m q$$

A titolo di esempio si riportano i valori dei calori specifici a pressione e a volume costante per alcuni gas: argon $c_p = 0,53$, $c_v = 0,32$ kJ/(kg K), Neon $c_p = 1,04$, $c_v = 0,62$ kJ/(kg K). Il fatto che $c_p \neq c_v$ mostra chiaramente che il calore, come il lavoro, è una grandezza di scambio. Le dimensioni da assegnare alla grandezza calore possono essere ricavate dalla (5.32). Da questa eguaglianza si ricava infatti:

$$Q = C_m(T_f - T_i) \quad (5.36)$$

dalla quale esprimendo ogni grandezza con le proprie unità di misura (cioè C_m in J/K e la differenza di temperatura in K) si vede che la quantità di calore Q ha le stesse dimensioni di un'energia. Anche in questo caso è bene ricordare quanto si è detto a proposito del lavoro: l'omogeneità in termini dimensionali non deve trarre in inganno in quanto l'energia interna è una proprietà del sistema mentre il calore non lo è. Se è infatti possibile affermare che un corpo, ovvero un sistema termodinamico, possiede un quantum di energia interna non è invece possibile affermare che esso possiede un quantum di calore.

Dalla definizione di capacità termica si osserva che ogni quota di calore Q ceduta o ricevuta da un corpo ne deve far variare la temperatura. Tuttavia se la massa del corpo è molto grande rispetto alla quantità di calore scambiato, la differenza di temperatura generata dallo scambio si può considerare infinitesima. Vi sono poi corpi di capacità termica talmente grande che lo scambio di una qualsivoglia quota di calore non ne modifica apprezzabilmente la temperatura.

In termodinamica si definiscono sorgenti quei corpi di massa talmente grande da poter cedere od assorbire una qualsiasi quota di calore senza che la loro temperatura subisca variazioni.

Dalla definizione di calore data in precedenza è evidente che lo scambio di calore tra sistema ed ambiente avviene solo se la superficie di contatto è diatermica (cioè permette lo scambio di calore) e se tra essi esiste una differenza di temperatura. Tuttavia se tale differenza ha un valore finito la trasformazione che il sistema subisce non è quasistatica e non può essere studiata con i metodi della Termodinamica Classica. Perché la trasformazione sia quasistatica la differenza di temperatura dev'essere infinitesima: in tal caso la temperatura del sistema è uniforme e la sua variazione è infinitamente lenta. In questo caso anche il flusso di calore è infinitamente lento e si può valutare in funzione delle grandezze di stato del sistema.

Qualsiasi trasformazione quasistatica prodotta attraverso il contatto diatermico tra un sistema e una sorgente di calore è necessariamente isoterma.

Per descrivere una trasformazione quasistatica reversibile che implichi variazione di temperatura, come le trasformazioni isobare e isocore utili a definire le suddette capacità termiche del sistema, è pertanto necessario supporre che il sistema sia posto successivamente in contatto con infinite sorgenti di calore le cui temperature differiscano l'una dall'altra di una differenza infinitesima. Il calore Q_p scambiato, per esempio, durante una trasformazione isobara quasistatica reversibile si potrà valutare mediante l'equazione:

$$Q_p = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT = m \int_{T_i}^{T_f} c_p dT \quad (5.37)$$

e, assumendo che il calore specifico permanga costante nell'intervallo tra T_i e T_f si otterrà:

$$Q_p = m c_p (T_i - T_f) \quad (5.38)$$

Considerazioni analoghe valgono per le trasformazioni reversibili degli altri tipi. Si osservi tuttavia che, come conseguenza della diversità tra i valori del calore specifico, per passare dal medesimo stato iniziale i al medesimo stato finale f con trasformazioni reversibili diverse saranno necessarie quantità di calore diverse.

Esempio

Si calcoli il calore Q necessario a riscaldare una massa $m = 100$ kg di aria dalla temperatura iniziale $T_i = 280$ K a quella finale $T_f = 300$ K. Si considerino due trasformazioni: a) a pressione costante, b) a volume costante. Ricordando che per l'aria $c_p = 1,01$ kJ/(kg K), $c_v = 0,72$ kJ/(kg K) si ha:

caso a)	$Q_p = m c_p (T_f - T_i) = 1010$ kJ
caso b)	$Q_v = m c_v (T_f - T_i) = 720$ kJ

Bibliografia

- E. Fermi, *Termodinamica*, Editore Boringhieri, Torino, 1982.
- M. Bragadin, G. Rossi, *Meccanica - Termodinamica*, CEDAM, Padova, 1994.
- A. Cavallini, L. Mattarolo, *Termodinamica Applicata*, CLEUP Editore, 1988, Padova.
- G. Alfano, V. Betta, *Fisica Tecnica - Termodinamica applicata*, Principi d'impianti termici, Liguori Editore, Napoli, 1984.
- M. W. Zemansky, *Calore e Termodinamica*, Nicola Zanichelli S.p.A., Bologna, 1970.