

Sono or metà '800 i fenomeni termici e quelli meccanici erano considerati come completamente separati gli uni dagli altri. In particolare si pensava che il concetto di energia avesse a che fare solamente con le meccaniche e che il principio di conservazione dell'energia valesse solo in particolari sistemi meccanici. A metà dell'800 alcuni esperimenti mostravano che ad un sistema può essere aggiunta o sottratta energia sia in forma meccanica (come lavoro) sia in forma termica (come calore). Ci si riuscì così che l'energia termica è equivalente ad un'altra forma di energia che in particolare condizioni può essere trasformata in energia meccanica e viceversa. In queste nuove attive il principio di conservazione dell'energia diventa una legge universale valida per qualsiasi sistema fisico.

Ora studieremo meglio il concetto di energia termica, di calore e il primo principio della termodinamica. Quest'ultimo ci dice che un aumento di energia in una forma deve essere sempre bilanciato da un diminuzione in un'altra forma. Questo non è un'altra che il principio di conservazione dell'energia.

### 3.1. CALORE ED ENERGIA INTERRA

Tra prima cosa dobbiamo dare una definizione precisa di energia interna e di calore.

L'ENERGIA INTERRA di un sistema è tutta l'energia appartenente al sistema quando questo è stazionario (esiste un trasla né ruota). L'energia interna quindi comprende l'energia potenziale dovuta alle forze tra le molecole o atomi, l'energia vibrazionale delle molecole stesse, e l'energia critica associata ai movimenti attivi delle molecole stesse.  
(Sotto l'energia corrispondente ad uno scrollo delle molecole è detta energia termica, mentre l'energia dovuta alle forze tra le molecole è detta energia di legame.)

E' importante notare che l'energia critica dovuta ad una traslazione o rotazione di tutto il corpo (o sistema) non fa parte dell'energia interna.

Il CALORE è definito come l'energia (spesso indicata con la lettera Q) che si trasmette attraverso le pareti di un sistema a causa di una differenza di temperatura tra il sistema stesso e l'ambiente adiacente.

E' bene sottolineare che il concetto di calore in fisica è strettamente legato ad un trasferimento di energia tra due sistemi (a causa di una differenza di temperatura tra il sistema stesso e l'ambiente adiacente).

Il calore in termodinamica è l'analogo del lavoro in meccanica. Il lavoro può essere fatto da o su un sistema per conservare l'energia meccanica, però non esiste il concetto di "lavoro di un sistema". Sia il lavoro sia il calore sono metodi per trasferire

II. 11

energia tra un sistema e l'ambiente adattato.

### Unità di calore

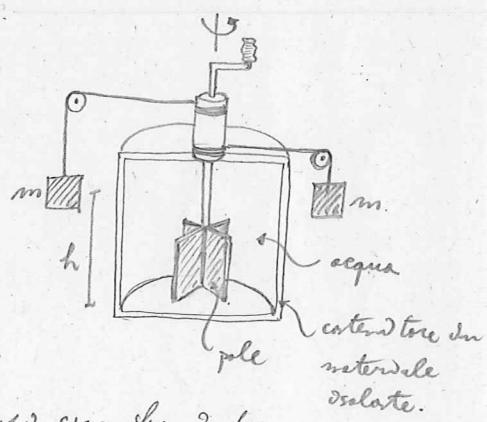
Dovendo che si comprendesse che calore ed energia sono concetti collegati tra di loro, i fisici definiscono il calore in termini di misura della temperatura prodotta in un corpo. L'unità di calore fu chiamata CALORIA (cal), definita come la quantità di calore necessaria per fare aumentare la temperatura di 1 g di acqua da 14.5°C a 15.5°C.

N.B. Si noti che Caloria, con la C maiuscola e simbolo Cal, usata per indicare il contenuto di energia chimica degli alimenti, è in realtà una chilocaloria:  $1 \text{ Cal} = 1000 \text{ cal}$ .

Una volta che la relazione tra calore ed energia divenne chiara, non si fu più bisogno di uscire un'unità di misura differente per il calore. Il joule, già usato per indicare le altre forme di energia, fu adottato anch'esso come misura del calore. Vediamo ora di sapere come convertire le calorie in joule.

### L'equivalente meccanico del calore

La determinazione delle relazioni tra calore ed energia meccanica fu attuata da Joule (1818-1889) tramite un semplice esperimento che ora discuteremo. Il sistema di cui vediamo è formato da un astilettore in intervallo rotante immerso in acqua. Nel cestino c'è contenuto un mulinello a pale collegato a due pesi di massa m. Quando i pesi cadono per effetto della gravità mettono in rotazione le pale che a loro volta trasmettono la loro energia all'acqua.



Se i due blocchi di massa m cadono per una distanza h, allora essi perdono una energia potenziale gravitazionale (ammontare di 1 corpo sarà spento dopo aver percorso la distanza h.)

$$E = 2mg h.$$

Questa energia varrà trasferita dalle pale all'acqua determinando un aumento della temperatura del liquido. Joule trovò che l'aumento di temperatura è proporzionale all'energia E e che la costante di proporzionalità è data da

$$4.186 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{°C}},$$

cioè 4.186 J di energia meccanica fanno aumentare di 1°C la temperatura di 1 g di acqua. Questo ottendendo che la caloria è collegata al joule dalla relazione

$$1 \text{ cal} = 4.186 \text{ J}.$$

Questa relazione è nota come equivalente meccanico del calore. Attualmente questa relazione è intitolata come definizione della caloria.

### 3.2 CALORE SPECIFICO E CALORI MOTRIZI

Quando del calore è trasferito ad un sistema e non ne ha un aumento delle sue energie interne né potenziale (non ne ha una trasmissione di forze, che considereremo successivamente) allora la temperatura del sistema aumenta. La quantità di calore necessaria per far aumentare la temperatura di una data massa di una sostanza di  $1^{\circ}\text{C}$  varia con la sostanza. Per esempio per aumentare di  $1^{\circ}\text{C}$  la temperatura di un kg di acqua sono necessari 4186 J, ma per fare lo stesso con 1 kg di rame basterà solo 387 J.

E' bene ricordare che, sebbene nel seguito parleremo di scambi di calore, lo stesso effetto di innalzamento o abbassamento di temperatura può essere ottenuto tramite trasferimento di altre forme di energia (ad es. energia meccanica).

La CAPACITÀ TERMICA C di un particolare corpo è definita come la quantità di energia necessaria per far aumentare la sua temperatura di  $1^{\circ}\text{C}$ . Da questa definizione vediamo subito come se l'energia di produzione di un cambio di temperatura ST allora

$$Q = C \cdot \Delta T$$

Il CALORE SPECIFICO c di una sostanza è la capacità termica per unità di massa. È quindi definito come la quantità di energia necessaria per far aumentare di  $1^{\circ}\text{C}$  un'unità di massa della sostanza. Possiamo scrivere in formula

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

Vediamo subito che il calore specifico è legato alla capacità termica da

$$\lambda = \frac{C}{m}$$

Il calore specifico ci dice quanto una sostanza è sensibile termicamente ad un'aggiunta o sottrazione di energia. Quanto più il calore specifico è elevato, tanto più energia è necessaria per far aumentare della stessa temperatura una data quantità di sostanza.

Nella seguente tabella avremo degli esempi di calori specifici per alcune sostanze comuni

#### Calore specifico a $25^{\circ}\text{C}$ e a pressione atmosferica

sostanza	calore specifico $\text{J/kg} \cdot ^{\circ}\text{C}$
alluminio	900
Rame	387
Oro	123
Ferro	458
Piombo	128
Legno	1700
Vetro	837
Ghiaccio ( $-5^{\circ}\text{C}$ )	2030
Alecol etilico	2100
Mercurio	140
Acqua ( $15^{\circ}\text{C}$ )	4186

Vediamo da questa tabella come i calori specifici siano differenti diversi per sostanza diverse. Una cosa da notare, che discuteremo anche in seguito, è il fatto che l'acqua ha un calore specifico significativamente più alto delle altre sostanze nella lista.

Modo le definizioni di calore specifico possono esprimere l'energia trasferita, o, tra un sistema di massa  $m$  e l'ambiente per una variazione di temperatura  $\Delta T$  come

$$Q = m c \Delta T.$$

Per esempio l'energia per aumentare la temperatura di 0.5 kg di acqua da  $3^{\circ}\text{C}$  è data da

$$Q = (0.5 \text{ kg}) \cdot (4186 \text{ J/kg} \cdot ^{\circ}\text{C}) \cdot (3.0 ^{\circ}\text{C}) = 6280 \text{ J}.$$

Si tenga presente che quando la temperatura aumenta  $\Delta T$  e  $c$  sono positivi, e in conseguenza l'energia entra nel sistema. Quando la temperatura diminuisce  $\Delta T$  e  $c$  sono negativi e l'energia esce dal sistema.

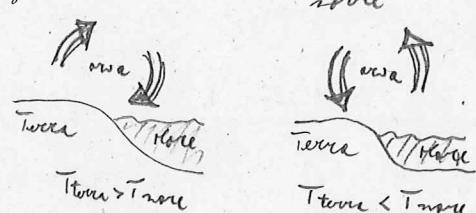
Quando si misurano i calori specifici, si trova che i valori dipendono dalle condizioni generali. In genere le misure fatte a pressione costante differiscono da quelle fatte a volume costante. Queste differenze sono piccole e trascurabili per i solidi e i liquidi, sono invece importanti per i gas.

Come abbiamo visto nella tabella dei calori specifici l'acqua ha il calore specifico più elevato tra le sostanze comuni. Questo significa che l'acqua richiede più energia, in confronto con altre sostanze, per avere la stessa variazione di temperatura. Questo fatto ha conseguenze notevoli per ragioni poste vicino a grandi masse d'acqua, per esempio al mare. Quando la temperatura di una grande massa d'acqua diminuisce durante l'inverno, l'acqua trasferisce energia all'aria, la quale trasporta l'energia verso la terra se i venti sono favorevoli. In questo modo le case costiere hanno un clima più mitigato in inverno. In estate, al contrario, l'acqua assorbe grandi quantità di energia dall'aria per aumentare la propria temperatura, quindi rende la temperatura dell'aria meno elevata.

c'è anche un altro effetto analogo che si verifica durante il giorno e la notte sui litorali.

Visto che il calore specifico dell'acqua è maggiore di quello della terra, durante il giorno il sole tede a far salire maggiormente la temperatura della terra rispetto a quella del mare. Questo fa sì che d'estate sulla terra diventa più calda e terba a solare (per la spinta di Archimede).

L'aria sulla terra che sale viene rimpicciolita dall'aria più fredda proveniente dal mare prendendo un tratta dal mare verso la terra. Viceversa, di notte la terra perde temperatura più rapidamente del mare e il flusso d'aria si invverte. In questo caso si ha una brezza dalla terra verso il mare.



Colorimetria

Vediamo ora un metodo per poter misurare sperimentalmente il calore specifico di una sostanza. Consideriamo un campione della sostanza da misura  $m_x$  riscaldato alla temperatura  $T_x$ . Ponendolo in un cestinetto pieno d'acqua da messa ma a temperatura  $T_a < T_x$ . Aspettiamo che il sistema vada all'equilibrio termico e misuriamo la temperatura finale,  $T_f$ .

Vediamo cosa succede agli scambi di calore. Osservate il sistema a temperatura più alta cederà calore all'acqua. Questo calore è dato da (qui è il calore specifico della sostanza da ragionare determinare)

$$\Delta = -l_x \cdot m_x \cdot \Delta T_x = -l_x \cdot m_x \cdot (T_f - T_x).$$

Questo stesso calore è ceduto all'acqua e quindi determina un suo aumento di temperatura secondo la formula

$$\Delta = l_a \cdot m_a \cdot \Delta T_a = l_a \cdot m_a (T_f - T_a).$$

Misegliando le due espressioni troviamo che

$$-l_x \cdot m_x (T_f - T_x) = l_a \cdot m_a (T_f - T_a)$$

$$\Rightarrow l_x = \frac{l_a m_a (T_f - T_a)}{m_x (T_x - T_f)}$$

In questo modo possiamo determinare il calore specifico  $l_x$  della sostanza.

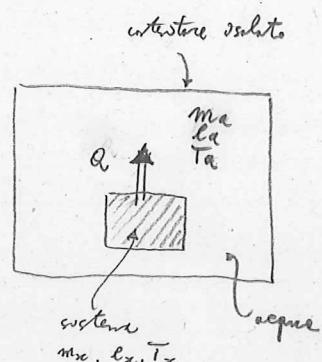
La tecnica descritta prima è detta colorimetria e lo strumento che permette di fare queste misure è detto colorimetro.

3.3. CALORE LATENTE E TRANSIZIONI DI FASE

Soltanente quando dell'acqua (ad es. sotto forma di calore) viene trasferita ad un corpo la sua temperatura aumenta. Non sono tuttavia delle sostanze in cui questo non succede. Questo accade quando le caratteristiche fisiche di una sostanza cambiano da una forma ad un'altra nel fenomeno comunemente chiamato TRANSIZIONI DI FASE (o cambiamento di fase).

Tipici esempi di transizioni di fase sono da solido a liquido (fusione) e da liquido a gas (abilizzazione); un altro esempio sono i cambiamenti nella struttura cristallina di un solido. Uno degli esempi concreti più comuni è quello dell'acqua, che studieremo più in dettaglio nel seguito, che passa dallo stato liquido allo stato di ghiaccio o neveviva (congelamento e fusione) o dallo stato liquido a quello gassoso o neveviva (abilizzaz e liquefazione).

Durante un cambiamento di fase l'energia interna di una sostanza varia, questa è la ragione per la quale la sostanza assorbe (o rilascia) energia sotto variazione di sua temperatura.



Vediamo ora di determinare quantitativamente l'energia necessaria per una trasferenza di calore. Come si può容易mente vedere la quantità di energia scambiata da un sistema durante una trasferenza di calore sarà proporzionale alla massa del sistema. Si capisce ciò visto perché se l'energia scambiata da due sistemi uguali durante una trasferenza di calore è basata sul doppio di quella scambiata da un solo sistema. Ponendo quindi ancora la seguente formula per legare l'energia scambiata durante una trasferenza di calore alla massa m di una sostanza avremo:

$$Q = m L ,$$

dove L è detto CALORE LATENTE della sostanza e dipende dal tipo di trasferimento di calore così come dalla proprietà della sostanza.

Il calore latente può essere interpretato come la quantità di energia scambiata da un sistema di massa m di una sostanza durante la trasferenza di calore, la quale è direttamente proporzionale all'energia divisa per massa (ad es. J/kg).

E' importante sottolineare che in una trasferenza da uno stato che esiste normalmente a temperatura più bassa (ad esempio lo stato solido) a quello che esiste a temperatura più elevata (ad esempio lo stato liquido) al sistema assorbe energia, quando si interpreta come l'energia che deve essere trasferita al sistema per avere la trasferenza di calore. Al contrario, ponendo dello stato che esiste a temperatura più elevata a quello che esiste a temperatura più bassa al sistema emette energia e si interpreta come l'energia emessa durante la trasferenza di calore.

E' chiaro che l'energia emessa durante una trasferenza di calore in un certo verso è esattamente uguale a quella assorbita dalla stessa trasferenza di calore nel verso opposto.

Vediamo ora un po' di nomenclatura usata comune:

- calore latente di fusione è il termine usato quando la fase cambia da solido a liquido (es. ghiaccio  $\rightarrow$  acqua liquida);

- calore latente di vaporizzazione è il termine usato quando il cambiamento è da liquido a gas (es. acqua liquida  $\rightarrow$  vapore).

Ovviamente esistono anche i processi inversi, i cui calori latenti sono uguali a quelli dei processi sopra considerati:

- calore latente di solidificazione per il passaggio da liquido a solido, è uguale al calore latente di fusione;

- calore latente di condensazione per il passaggio da gas a liquido, è uguale al calore latente di vaporizzazione.

Per dare un'idea dei calori latenti per le trasformazioni di fase del sistema carbone  
riportiamo di seguito alcuni esempi:

II.16

### calori latenti di fusione e vaporizzazione

sostanza	ptto di fusione (°C)	calore lat. fusione $L_f$ (J/kg)	ptto di subliz. (°C)	calore lat. subliz. $L_v$ (J/kg)
Elio	-269.65	$5.23 \times 10^3$	-268.93	$2.08 \times 10^4$
Aceto	-203.97	$2.55 \times 10^4$	-135.81	$2.01 \times 10^5$
Ossigeno	-218.73	$1.38 \times 10^4$	-182.97	$2.13 \times 10^5$
Aqua	0.00	$3.33 \times 10^5$	100.00	$2.26 \times 10^6$
Piombo	327.3	$2.45 \times 10^4$	1750	$8.70 \times 10^5$
Cefo	118.0	$3.81 \times 10^4$	444.60	$3.26 \times 10^5$
Alluminio	660.0	$3.34 \times 10^5$	2450	$1.14 \times 10^7$
Rame	1083	$1.34 \times 10^5$	1187	$5.06 \times 10^6$

Come si può vedere i calori latenti di diverse sostanze variano notevolmente, così come le temperature di fusione e di sublimazione.

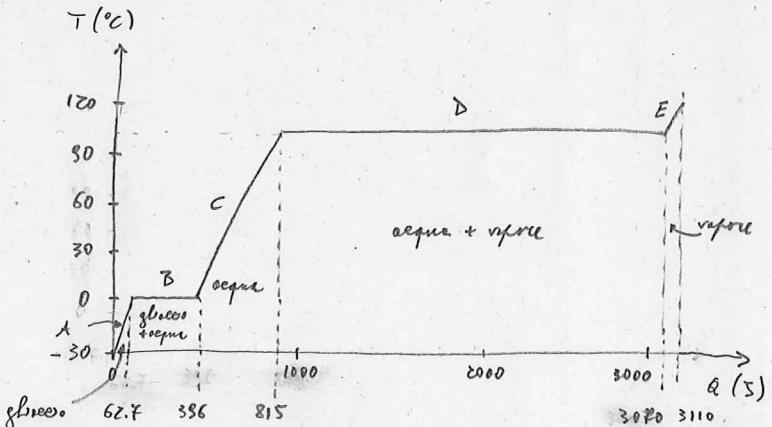
Consideriamo come esempio, l'energia necessaria per consentire un sistema costituito da  $2\text{kg}$  di ghiaccio a temperatura  $-30^\circ\text{C}$  un vapore alla temperatura  $120^\circ\text{C}$ .

Il grafico mostra cosa accade al sistema quando somministravamo dell'acqua. Vediamo i vari passi:

- PARTE A La temperatura del ghiaccio varia da  $-30^\circ\text{C}$  a  $0^\circ\text{C}$ . Poiché il calore specifico del ghiaccio è  $2080\text{ J/kg}\cdot^\circ\text{C}$ , poniamo calcolare la quantità di energia necessaria:  

$$Q_1 = m \cdot c_g \cdot \Delta T = (1 \cdot 10^{-3}\text{ kg}) (2080\text{ J/kg}\cdot^\circ\text{C}) (30^\circ\text{C})$$
  

$$= 62.4\text{ J.}$$



- PARTE B Quando il ghiaccio arriva a  $T=0^\circ\text{C}$  si forma una miscela di ghiaccio e acqua che rimane a questa temperatura, subendo controllata fornita energia, sino a quando il ghiaccio non è completamente fuso in acqua. L'energia necessaria per fondere 1 kg di ghiaccio è

$$Q_2 = m \cdot L_f = (1 \cdot 10^{-3}\text{ kg}) \cdot (3.33 \times 10^5\text{ J/kg}) = 333\text{ J.}$$

- PARTE C Tra  $0^\circ\text{C}$  e  $100^\circ\text{C}$  non accade nulla di particolare, l'acqua liquida continua ad aumentare la sua temperatura. L'escala che deve essere fornita all'acqua è data da

$$Q_3 = m \cdot c_a \cdot \Delta T = (1 \cdot 10^{-3}\text{ kg}) \cdot (4.18 \cdot 10^3\text{ J/kg}\cdot^\circ\text{C}) (100^\circ\text{C}) = 418\text{ J.}$$

- PARTE D A  $100^\circ\text{C}$  avviene un'altra transizione di fase e l'acqua liquida si trasforma in vapore.

Come per la parte B, si forma una miscela di acqua e vapore di cui la temperatura costante fino a che tutta l'acqua non si è trasformata in vapore a  $100^\circ\text{C}$ . L'energia necessaria è

$$Q_4 = m \cdot L_v = (1 \cdot 10^{-3}\text{ kg}) \cdot (2.26 \times 10^6\text{ J/kg}) = 2260\text{ J.}$$

PARTO E In questo tratto di avvio sarebbe fornita energia al vapore sesta di avvenire transizione di fase, quindi la temperatura del vapore varia da  $100^{\circ}\text{C}$  a  $120^{\circ}\text{C}$ . L'energia richiesta è

$$Q_e = m \cdot \lambda_5 \cdot \Delta T = (1 \cdot 10^{-3} \text{ kg}) (2.01 \cdot 10^3 \text{ J/kg}^{\circ}\text{C}) (20^{\circ}\text{C}) = 40.2 \text{ J.}$$

Mettendo tutto insieme vediamo che la quantità di energia totale che è necessaria per far passare  $\text{kg}$  di ghiaccio a  $T= -30^{\circ}\text{C}$  a un guscio di vapore a  $T=120^{\circ}\text{C}$  è data da

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_e = 3114.3 \text{ J.}$$

E' interessante notare che gran parte di questa energia è necessaria per far passare l'acqua liquida a vapore a  $100^{\circ}\text{C}$ . Mentre gli altri stadi del processo di abbanno descrivono una quantità sensibilmente minore di energia.

#### Le transizioni di fase del punto di vista microscopico

Le transizioni di fase possono essere comprese in termini delle modifiche di configurazione delle molecole, quando dell'energia viene fornita o sottratta da un sistema. Consideriamo prima il cambiamento di fase da liquido a gas. Le molecole di un liquido sono unite le une alle altre e le forze tra di esse sono più intense di quelle tra le molecole del gas, che caso più raro tra di loro. Però per far passare un liquido allo stato gassoso, si deve compiere del lavoro, a livello molecolare, contro queste forze attrattive per separare le molecole.

Il calore latente di vaporizzazione è la quantità di energia che si deve fornire al liquido per ottenerlo.

Vediamo ora cosa succede nella transizione solido a liquido. In un solido le molecole fanno forza le une rispetto alle altre a causa delle forze interzona (o forze) tra molecole vicine. Le molecole, comunque, hanno ancora un certo grado di libertà che permette loro di muoversi attorno alla loro posizione. Quanto dell'energia (ad es. del calore) viene fornito al solido l'espansione di queste interazioni aumenta, fino al punto in cui le interazioni sono abbastanza forti da permettere alle molecole di ridurre le forze che le tengono in posto fissato. A questo punto le molecole diventano libere di spostarsi le une rispetto alle altre in modo casuale e il materiale versa nella fase liquida, cioè in una fase in cui le molecole sono disordinate. Il calore latente di fusione è la quantità di energia che si deve fornire al solido per ottenere che le molecole possano spostarsi disordinatamente.

La distanza tra le molecole diventa molto più grande nella fase gassosa che in quella liquida o solida. Quindi per raggiungere le forze gassose da quelle liquide dobbiamo separare le molecole molto di più che per andare dalla fase solida a quella liquida. Per questa ragione non è sorprendente che i calori latenti di vaporizzazione siano molto maggiori dei calori latenti di fusione (questo può essere visto esplicitamente nella tabella data in precedenza).

### 3.4. TRASFORMAZIONI TERMODYNAMICHE

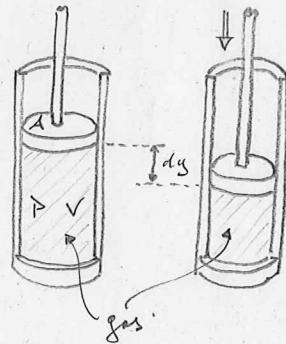
In termодинамica lo stato di un sistema viene descritto con delle quante (o variables) come la pressione, la temperatura, il volumen e l'energia interna. Queste variables sono dette VARIABILI DI STATO del sistema. Il numero di variables di stato necessarie per specificare completamente lo stato termодинамico di un sistema dipende dalla natura del sistema stesso. Per un sistema omogeneo, come un gas che contiene un solo tipo di molecola, generalmente sono necessarie solo due variables di stato, come la pressione e il volumen.

E' importante notare che uno stato macroscopico di un sistema isolato può essere specificato solo se il sistema è in equilibrio termico interno. Nel caso di un gas in un contenitore, l'equilibrio termico interno include che ogni parte del contenitore ha alla stessa pressione e alla stessa temperatura.

Esiste anche una seconda categoria di variables termодинамiche, che non specificano lo stato di un sistema, bensì il trasferimento di energia tra sistemi diversi. Per esempio il colore è una variable di questo tipo, in quanto specifica l'energia di visc scambiata dal sistema. Bisogna notare che queste variables che specificano un trasferimento di energia sono legate a componenti dello stato del sistema.

Ora ci occuperemo di un'altra variable legata al trasferimento di energia, ovvero il LAVORO. Il concetto di lavoro è stato già introdotto nella meccanica e nella dinamica dei fluidi. Ora ci occuperemo del lavoro fatto su un sistema deformabile, in particolare un gas.

Supponiamo un gas contenuto in un cilindro con un pistone mobile. In una situazione di equilibrio, il gas occupa un volume  $V$  ed esercita una pressione  $P$  sulle pareti del cilindro e sul pistone. Se al pistone fa un'azione si allunga la forza di pressione sul pistone è  $F = P \cdot A$ . Per la legge di Newton (o di azione e reazione), la forza esercitata dal pistone sul gas è uguale e opposta.



Supponiamo ora che il pistone venga spinto verso il basso e comprimendo il gas in modo quasi statico, cioè abbastanza lentamente per permettere al sistema di rimanere estremamente in equilibrio termico durante tutta la compressione.

Il lavoro fatto dal pistone sul gas è dato da

$$L_p = F \cdot dy = \underbrace{P \cdot A \cdot dy}_{= V_{\text{INIZIALE}} - V_{\text{FINALE}} = -dV} = -P \cdot dV$$

dove  $dV$  è la variazione di volume del gas:

$$dV = V_{\text{FINALE}} - V_{\text{INIZIALE}}$$

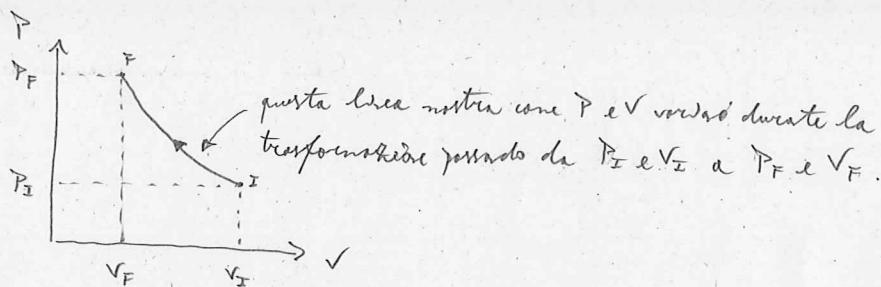
Quindi il lavoro fatto dal gas sul pistone è l'opposto di quello fatto dal pistone sul gas, cioè

lavori  
fatti dal  
gas sul  
pistone.  $\rightarrow$   
 $L_g = -L_p = P \cdot dV$

Come si può vedere da questa formula il lavoro fatto dal gas è positivo se il gas si espnde ( $dV > 0$ ), mentre è negativo se il gas è compresso ( $dV < 0$ ).

La formula che abbiamo derivato ci aiuta solamente se la pressione del gas è costante durante la trasformazione di espansione o di compressione. In caso contrario le forze esercitate dal gas varieranno durante la trasformazione e doveremo tener conto di questa variazione per calcolare il lavoro. Se la pressione non è costante durante la trasformazione possiamo tuttavia usare l'equazione prima derivata spostando la trasformazione in piccoli intervalli per i quali dunque  $dV$  è piccolo e sufficiente da poter trascurare la variazione della pressione. Per trovare il lavoro totale doveremo poi sommare (o negli integrali) singoli intervalli.

Se la pressione e il volume sono noti ad ogni istante della trasformazione, lo stato del gas può essere rappresentato in forma grafica mediante il DIAGRAMMA PV, ovvero un grafico in cui si riportano come  $P$  e  $V$  variano durante la trasformazione. Un esempio di diagramma PV è il seguente:

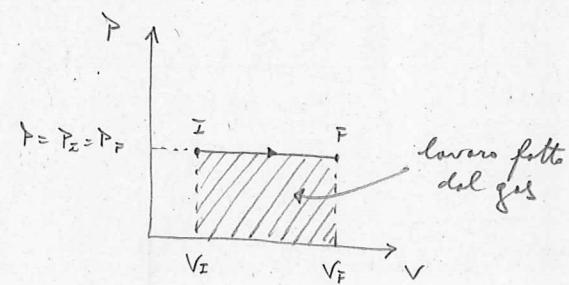


Il diagramma PV può essere utilizzato per calcolare il lavoro fatto da un gas durante una trasformazione qualsiasi statica. Partiamo dal caso in cui la pressione è costante durante la trasformazione, che corrisponde al diagramma seguente:

Abbiamo visto che il lavoro fatto dal gas in questo caso è dato da

$$L_g = P \cdot \Delta V = P \cdot (V_F - V_I)$$

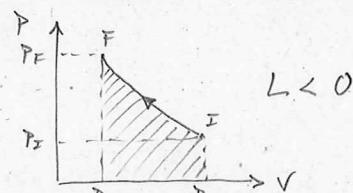
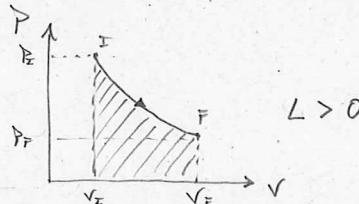
ma questo non è nient'altro che l'area sotto la curva nel diagramma PV.



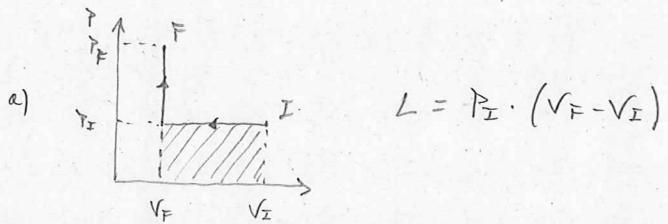
Questo risultato si generalizza per trasformazioni arbitrarie nel piano PV, cioè:

Il lavoro fatto dal gas durante una trasformazione qualsiasi statica è pari all'area sotto la corrispondente curva nel diagramma PV.

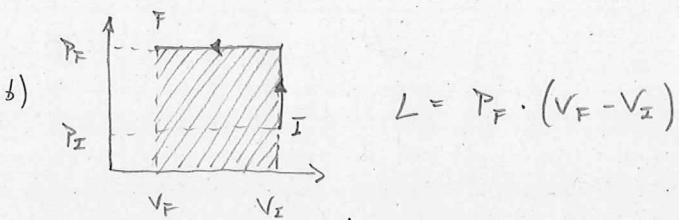
Esseggi notare che se il volume aumenta allora il lavoro fatto dal gas ha segno positivo, mentre se il gas diminuisce di volume il lavoro è negativo. Se non c'è variazione del volume il lavoro è zero.



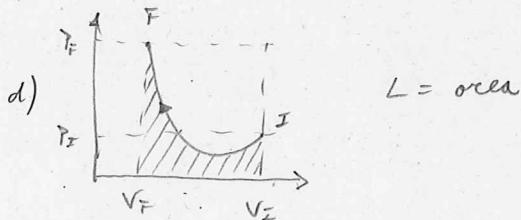
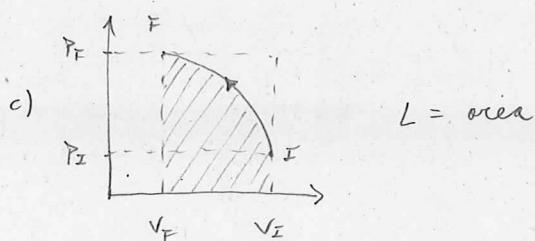
E' importante notare che il lavoro fatto dal gas durante una trasformazione dipende da come la pressione e il volume variano durante la trasformazione. Vediamo alcuni esempi:



compressione a pressione costante seguita da cambiamento di pressione a volume costante (quest'ultimo può avvenire attorno verso la temperatura a volume costante).



cambiamento di pressione e volume costante seguito da compressione a pressione costante.



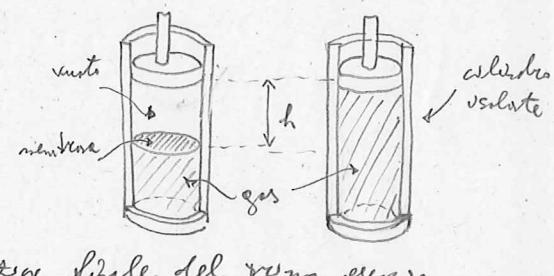
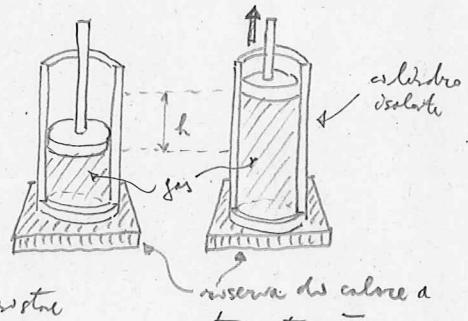
E' importante sottolineare che il lavoro fatto dal gas e anche il calore assorbito o ceduto dal gas durante una trasformazione dipendono ovviamente da come la trasformazione procede. Abbiamo già visto questo con i diagrammi PV precedenti. Ora vediamo un ulteriore esempio.

Nel primo caso, consideriamo un gas in un cilindro con pistone in equilibrio con una sorgente di calore a temperatura  $T$ .

La sorgente è immaginata grande abbastanza da poter scambiare grande quantità di calore senza varcare la sua temperatura.

Spostiamo gradualmente il pistone in modo che il gas rimanga sempre in equilibrio.

In questo caso il gas esercita una pressione sul pistone ed essa dà luogo ad un lavoro sul pistone stesso. La temperatura del gas è costante durante la trasformazione. Vedremo in seguito che per ottenere che il gas deve assorbire calore della sorgente.



Nel secondo caso il pistone è fisso nella stessa posizione finale del primo caso, ma il gas è intitolato lentamente nel volume iniziale del caso precedente tramite una sottile membrana.

Ad un certo punto rompono la membrana e il gas si espande riportando il resto iniziale e tornando nella stessa configurazione finale del primo esempio.

Questo tipo di processo è detto espansione libera. Sperimentalmente si vede che la temperatura del gas prima e dopo un'espansione libera è uguale. Quindi siamo arrivati ad uno stato finale del sistema esattamente uguale a quello del caso precedente.

Nell'espansione libera, però, il gas durante l'espansione non esercita nessuna pressione sul pistone (il pistone è fisso e interalmente non toccato dal gas). Quindi il gas non compie lavoro. Inoltre il gas è in un equilibrio isolante, quindi non scambia calore.

Vediamo quindi come il lavoro e il calore scambiati dipendono direttamente da come la trasformazione procede e non solo dagli stessi simboli e simboli.

Un'altra cosa da notare è che l'espansione libera non può essere rappresentata come una curva nel diagramma PV. Infatti la trasformazione non è mai stabile. Il gas durante l'espansione libera non è in equilibrio e la sua pressione varia nel suo percorso mentre il gas avanza il volume interalmente vuoto.

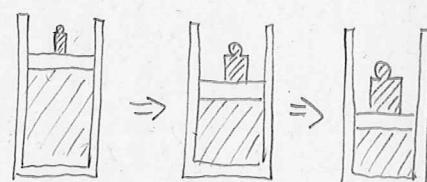
### Trasformazioni reversibili e irreversibili

Abbiamo visto in precedenza diversi esempi di trasformazioni. Alcune, che abbiano potuto rappresentare nel diagramma PV avranno la caratteristica di essere quasi-stabili, ovvero di avere sufficientemente poco da permettere al sistema di essere sempre in equilibrio. Trasformazioni di questo tipo saranno dette reversibili in quanto i cambiamenti fatti per ridurre la trasformazione possono essere "invertiti" in modo da realizzare la trasformazione all'indirizzo opposto la stessa sarebbe stata ottenuta.

Per fare un esempio di trasformazione reversibile pensiamo ad un compressore che scambie di calore (isodinamica adiabatica). Questa trasformazione può essere realizzata con un cilindro isolante con pistone aggiungendo a poco a poco dei gas sul pistone.

Dovremo sepoltere dello stato finale e rimuovere gas a poco a poco, ponendo per ogni stato attuale e otterremo un'espansione che sarà esattamente l'inverso della compressione.

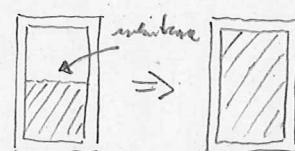
Per questa ragione un processo del genere è detto reversibile.



Note. Processi esattamente reversibili dovranno essere in perfetto equilibrio in ogni istante, ma questo richiederebbe un processo infinitamente lento e non realistabile. Quindi i processi reali non sono mai esattamente reversibili, ma possono esserlo approssimativamente tali se sono abbastanza "lenti".

Trasformazioni "veloci" in cui il sistema non attraversa stati non in equilibrio saranno dette IRREVERSIBILI in quanto non possono essere realizzate nel verso opposto. Essendo non in equilibrio queste trasformazioni non possono essere rappresentate nel diagramma PV.

Un simile esempio di trasformazione irreversibile è l'espansione libera. Una volta che le membrane separatrici è stata rompresa e il gas ha raggiunto tutto il contenitore non si può più riportarlo indietro esplodendo.



II. 22

redistribuendo la mensura. Per riportare il gas nel volume occupato inizialmente (e alle stesse temperature) avremmo bisogno di una compressione e del scambio di calore, cioè una trasformazione completamente diversa dall'espansione libera. Durante l'espansione libera il gas non è un equilibrio, quindi il diagramma PV non può essere usato per rappresentare gli stati intermedi della trasformazione.

### 3.5 LE PRIME LEGGE DELLA THERMODYNAMICA

Il primo principio (o prima legge) della termodinamica ci dice quali siano le conseguenze della conservazione dell'energia in un processo termodinamico. Abbiamo visto che in una trasformazione termodinamica un sistema può scambiare lavoro e calore con l'ambiente esterno o con altri sistemi. Un sistema è dunque caratterizzato da una energia interna (che chiameremo  $U$ , da non confondersi col potenziale gravitazionale), che corrisponde all'energia di interazione tra le sue molecole e all'energia cinetica dei vari movimenti delle molecole stesse (es. moto di rotazione).

Il primo principio della termodinamica afferma che la variazione di energia interna  $\Delta U$  di un sistema è uguale alla differenza tra il calore assorbito dal sistema  $Q$  e il lavoro fatto dal sistema  $W$ , in formula:

$$\Delta U = Q - W \quad (*)$$

Si può facilmente capire come questo principio corrisponda esattamente alla legge di conservazione dell'energia: l'energia ceduta ad un sistema (cioè al calore assorbito meno al lavoro compiuto dal sistema) viene "immagazzinata" dal sistema stesso sotto forma di energia interna.

Note: è importante notare che abbiamo definito  $W$  come il lavoro fatto dal sistema. Per queste regole  $W$  ha il segno  $-$  in (\*). Se avessimo definito  $W$  come il lavoro fatto sul sistema avremmo dovuto cambiare al segno in (\*). Bisogna anche notare che con la nostra definizione:

- $W > 0 \Rightarrow$  il sistema cinge il lavoro verso l'estero
- $W < 0 \Rightarrow$  il sistema cinge un lavoro "negativo" verso l'estero, ovvero è l'estero che cinge un lavoro sul sistema pari a  $-W$ .

Consideriamo ora due esempi di applicazioni del primo principio della termodinamica.

#### i) sistema isolato

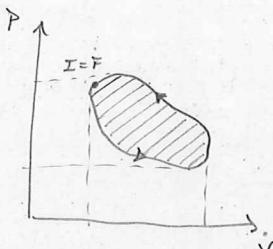
Consideriamo un sistema isolato che non interagisce con l'ambiente esterno. In questo caso non c'è né scambio di calore, né scambio di lavoro, quindi  $Q=W=0$ . Dal primo principio concludevamo che allora  $\Delta U=0$ , cioè l'energia interna di un sistema isolato resta costante.

### ii) trasformazione adiabica

consideriamo ora una trasformazione di invata e termica nello stesso stato del sistema. In questo caso la variazione di energia interna è chiaramente zero, quindi il lavoro preservato ci dice che il calore assorbito dal sistema è uguale al lavoro fatto dal sistema, ovvero

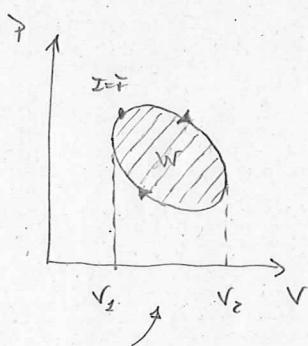
$$\Delta V = 0 \quad \text{e} \quad Q = W.$$

Nel caso di trasformazioni reversibili su un gas, una trasformazione adiabica è rappresentabile come un cammino chiuso nel diagramma PV, ad es.

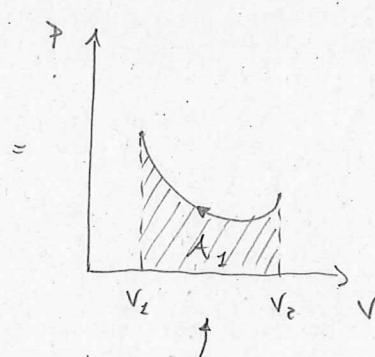


Il lavoro compiuto dal sistema e il calore assorbito sono uguali all'area racchiusa dalla curva. Bisogna ricordare che se il ciclo è percorso in verso orario il lavoro compiuto e il calore assorbito sono positivi  $Q=W>0$ ; invece se il ciclo è percorso in verso antiorario il lavoro compiuto e il calore assorbito sono negativi  $Q=W<0$  (ovvero il lavoro è compiuto sul sistema e il calore è rilasciato dal sistema).

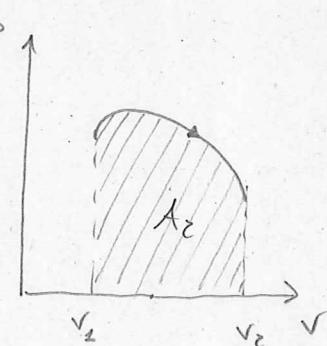
Per capire l'origine di questa regola basta gestire il ciclo in due parti, una di espansione e una di compressione:



lavoro in verso orario



compressione: lavoro fatto sul sistema, pur all'area sotto la curva  $A_1$ .



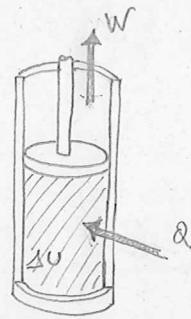
espansione: lavoro fatto dal sistema, pur all'area sotto la curva  $A_2$

Vediamo che  $A_2 > A_1$ , quindi il lavoro fatto dal sistema durante l'espansione è maggiore di quello fatto durante la compressione. Quindi il lavoro netto fatto dal sistema è positivo ( $W = A_2 - A_1 > 0$ ) e dunque  $Q = W > 0$ .

Se si fosse considerato il ciclo percorso in senso opposto, le sarebbe stato il lavoro fatto sul sistema (compressione) mentre si sarebbe stato il lavoro fatto dal sistema (espansione), quindi avremmo trovato che un ciclo in senso antiorario il sistema compie lavoro negativo (cioè il lavoro è fatto sul sistema e non dal sistema) e  $W=Q<0$ .

Ora applicheremo il primo principio della termodinamica alle trasformazioni di un gas ideale.

Per visualizzare i processi che discuteremo si può considerare un gas in un cilindro con pistone, assumendo che possa essere fatto lavoro del sistema e che possa scambiare calore con l'estero.



### 1) TRASFORMAZIONE ADIABATICA

Si dice adiabatica una trasformazione in cui non c'è scambio di calore, cioè  $Q=0$ . Una trasformazione adiabatica può essere ottenuta isolando il sistema termicamente oppure facendo avvenire la trasformazione rapidamente, in modo che non ci sia tempo per scambiare calore. Bisogna notare, però, che in questo secondo caso la trasformazione sarà probabilmente non in quasi equilibrio e quindi non reversibile.

Applicando il primo principio della termodinamica ad una trasformazione adiabatica troviamo che

$$\Delta V = -W.$$

Nel caso in cui un gas si espanda adiabaticamente allora esso compie lavoro ( $W \geq 0$ ), quindi l'energia interna del gas diminuisce ( $\Delta U \leq 0$ ) e il gas si raffredda. Viceversa in una compressione adiabatica il gas si riscalda ( $W < 0$ ,  $\Delta U > 0$ ).

Notate che per l'espansione adiabatica abbiamo scritto  $W \geq 0$ , ammettendo anch'esso la possibilità che il lavoro fatto dal sistema in espansione sia zero. Questo si verifica (caso che avevamo già discusso) nell'espansione isoterma durante la quale  $Q=W=0$ . In questo caso l'energia interna del gas rimane costante ( $\Delta U=0$ ) e la sua temperatura non varia.

### 2) TRASFORMAZIONE ISOBARICA (a pressione costante)

Un processo che avviene a pressione costante è detto isobaro. Per esempio nel nostro sistema di cilindro con pistone si può ottenere una trasformazione isobara permettendo al pistone di spostarsi liberamente, mettendo qualche sforzo alla pressione esterna costante. In una trasformazione isobara lavoro e calore scambiati dal sistema sono tipicamente diversi da zero. In una trasformazione reversibile al lavoro fatto dal gas è dato semplicemente da

$$W = P \cdot (V_f - V_i) = P \cdot \Delta V.$$

### 3) TRASFORMAZIONE ISOCORICA (a volume costante)

Una trasformazione che avviene a volume costante è detta isocorica. In questa trasformazione il lavoro è chiaramente nullo:  $W=0$ . Quindi si ottiene dal primo principio

$$\Delta U = Q.$$

Dunque si dice che se del calore viene assorbito da un sistema, mantenendo il volume costante, tutto il calore si trasforma in energia interna del sistema.

## 4) TRASFORMAZIONE ISOTERMA (a temperatura costante)

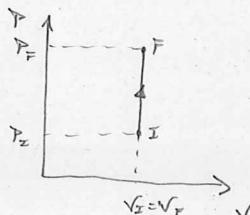
II. 25

Una trasformazione che avviene a temperatura costante è detta isoterna. Nel caso di un gas ideale (come discuteremo in seguito) l'origine della forza è solo funzione della temperatura, quindi se la temperatura non varia l'origine della forza del gas rimane costante:  $\Delta V = 0$ . Questo ci dice che per un gas ideale in una trasformazione isoterna

$$\underline{W = Q}.$$

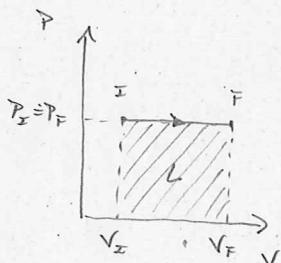
Vediamo ora come le trasformazioni che ottengono definito prima si rappresentino nel diagramma  $PV$ , nel caso in cui il sistema considerato sia un gas perfetto e la trasformazione sia reversibile.

Proviamo dalla trasformazione isotropa (a volume costante)



Vediamo che la trasformazione corrisponde ad un segmento verticale, in quanto  $V$  è costante. Il lavoro, cioè lavoro, è l'area sotto la curva, che in questo caso è uguale a zero.

Consideriamo ora una trasformazione isobara (a pressione costante)

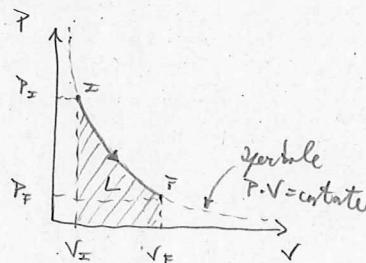


la trasformazione corrisponde ad un segmento orizzontale in quanto  $P$  è costante. Il lavoro è uguale a  $L = P \cdot (V_F - V_I)$  dove  $P = P_I = P_F$ .

Vediamo ora una trasformazione esterna (a temperatura costante). In questo caso la rappresentazione nel diagramma  $PV$  è più complicata. Per capirlo ricordiamo che per un gas ideale

$$P \cdot V = nRT,$$

quando in una trasformazione esterna  $P \cdot V = \text{costante}$ . Sul diagramma  $PV$  questa relazione corrisponde ad una iperbole



Il lavoro può essere calcolato con un studio ed è dato da

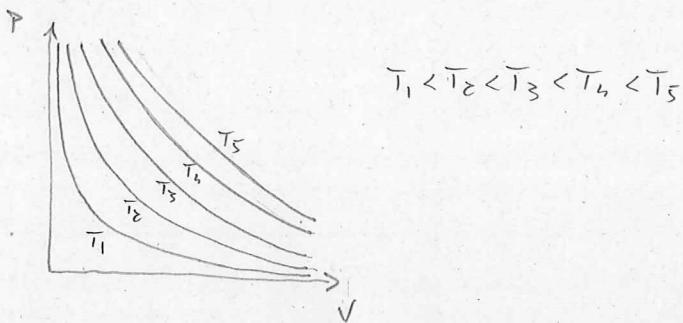
$$L = nRT \cdot \log \frac{V_F}{V_I}$$

$$= P_I \cdot V_I \cdot \log \frac{V_F}{V_I}$$

$$= P_F \cdot V_F \cdot \log \frac{V_F}{V_I}$$

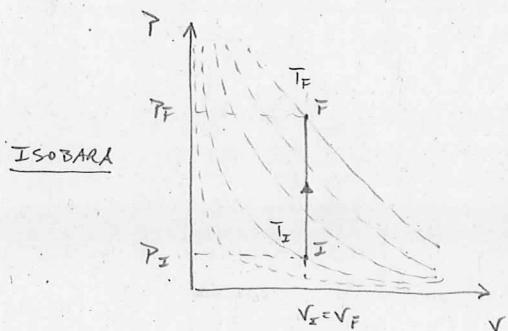
NOTA: log denota qui il logaritmo in base e (spesso indicato anche con ln), e non il logaritmo in base 10.

L'equazione dei gas perfetti  $PV = nRT$  ci fa capire come collegare il volume nel diagramma PV alla temperatura. Abbiamo visto che punti con la stessa  $T$  sono posti lungo una isoterma:



$$T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5$$

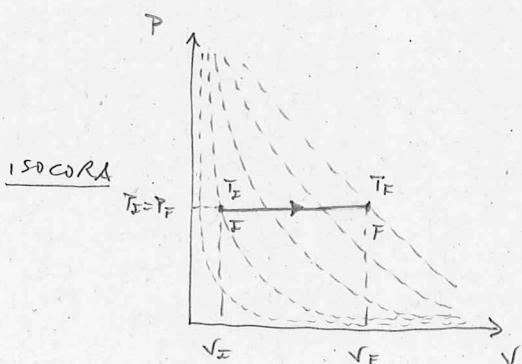
Vediamo quindi di avere trasformazione isoterma o variazione di temperatura del gas reale



$$P_I \cdot V_I = nR T_I$$

$$P_F \cdot V_F = nR T_F$$

$$\Rightarrow \frac{T_F}{T_I} = \frac{P_F}{P_I} \cdot \left( \frac{V_F}{V_I} \right) = \left( \frac{nR}{nR} \right) \frac{T_F}{T_I} \Rightarrow \frac{T_F}{T_I} = \frac{P_F}{P_I}$$

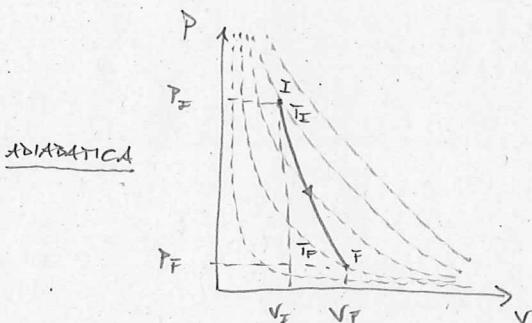


$$P_I \cdot V_I = nR T_I$$

$$P_F \cdot V_F = nR T_F$$

$$\Rightarrow \left( \frac{P_F}{P_I} \right) \frac{V_F}{V_I} = \left( \frac{nR}{nR} \right) \frac{T_F}{T_I} \Rightarrow \frac{T_F}{T_I} = \frac{V_F}{V_I}$$

Una trasformazione adiabatica dà una curva più complessa con variazione di temperatura



Vediamo che in una espansione adiabatica riceviamo che la temperatura finale è minore di quella iniziale  $T_F < T_I$

questo deriva dal fatto che il sistema compie un lavoro  $L > 0$ , ma non c'è scambio di calore ( $Q=0$ ) quindi

$$\Delta U = -L < 0,$$

essendo l'energia interna del sistema diminuita e, di conseguenza, la temperatura è minore.

## Il processo di ebollizione

II.27

sappiamo che  $1g$  di acqua vaporizza dissipando la pressione atmosferica ( $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ). Il suo volume passa da  $V_I = 1 \text{ cm}^3$  a  $V_F = 1671 \text{ cm}^3$ . Calcolare il lavoro fatto dal sistema e il cambio nelle sue energie interne. Per semplicità supponere che il vapor non si miscili con l'aria e sufficientemente si espanda a pressione atmosferica.

Soluzione: la temperatura durante una transizione di fase non varia, quindi  $T_I = T_F (= 100^\circ\text{C})$ .

Il processo è isoborico, quindi il lavoro fatto dal sistema (fatto dell'espansione del vapore) è

$$L = P \cdot (V_F - V_I) = (1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}) \cdot (1671 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 - 1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3)$$
$$= 168 \text{ J.}$$

Come abbiamo studiato in precedenza, durante una transizione di fase dobbiamo fornire al sistema una quantità di calore legata al calore latente di vaporizzazione  $L_v$ .

$$Q = L_v \cdot m = (1 \cdot 10^{-3} \text{ kg}) \cdot (2,26 \cdot 10^5 \text{ J/kg}) = 2260 \text{ J.}$$

Per il primo principio della termodinamica la variazione di energia interna del sistema è

$$\Delta U = Q - L = 2260 \text{ J} - 168 \text{ J} = 2092 \text{ J.}$$

Saiamo che la maggior parte dell'energia fornita al sistema sotto forma di calore entra nel sistema e l'energia interna del sistema è solo una piccola frazione viene trasferita in lavoro fatto dal sistema.