

Appunti di FISICA TECNICA

Capitolo 1 - La termodinamica

Generalità e definizioni	2
Sistemi termodinamici.....	2
Equilibrio termodinamico.....	3
Proprietà e stato di un sistema	4
Sistemi semplici: diagrammi di stato e superfici di stato	5
Trasformazioni termodinamiche	5
<i>Trasferimenti di energia: calore e lavoro</i>	5
<i>Simbologia e convezioni di segno per lavoro e calore</i>	8
Trasformazioni quasi statiche	8
Lavoro di variazione di volume per trasformazioni quasi statiche	10
<i>Piano di Clapeyron: v,p</i>	11
Trasformazioni reversibili ed irreversibili	13
1° principio della termodinamica per sistemi chiusi	14
Energia interna ed enunciato del 1° principio	14
Esempio numerico.....	15
<i>Significato fisico dell'energia interna</i>	16
Entalpia	16
Capacità termica e calore specifico.....	17
<i>Calore specifico a volume costante ed a pressione costante</i>	18
Alcune particolari trasformazioni	19
<i>Trasformazione adiabatica</i>	20
Esempio numerico.....	20
<i>Trasformazione a volume costante</i>	21
<i>Trasformazione a pressione costante</i>	22
<i>Trasformazione a temperatura costante</i>	23
<i>Trasformazione ad energia interna costante</i>	23
<i>Trasformazione di sistema isolato</i>	23
<i>Trasformazione politropica</i>	24
Esempio numerico.....	25
<i>Trasformazione ciclica</i>	25
Ciclo diretto: rendimento	26
Esempio numerico.....	27
Esempio numerico.....	28
Ciclo inverso: coefficiente di effetto utile e coefficiente di prestazione	28
Esempio numerico.....	29
Limiti del primo principio della termodinamica.....	30
2° principio della termodinamica per sistemi chiusi	31
Enunciati assiomatici del 1° e del 2° principio	31
<i>Calcolo della variazione di entropia</i>	33

Esempio	34
Esempio numerico: lavoro di elica	35
Verso delle trasformazioni - Enunciato di Clausius	36
Esempio numerico.....	37
Esempio numerico.....	37
Rendimento massimo di una macchina motrice ed enunciato di Kelvin-Planck	38
Esempio numerico.....	41
Piano entropico	42
Relazioni termodinamiche	44
<i>Coefficienti elastici</i>	44
<i>Energia libera ed entalpia libera</i>	45
<i>Equazioni di Maxwell</i>	46
<i>Equazioni dell'entropia</i>	47
<i>Equazioni dell'energia</i>	49
<i>Relazioni tra calori specifici: differenza e rapporto</i>	50
<i>Coefficiente di Joule-Thomson</i>	52
Unità di misura e fattori di conversione.....	53

Generalità e definizioni

SISTEMI TERMODINAMICI

(pag.15) Cominciamo dalla definizione di *termodinamica*: la **termodinamica** è la scienza che si occupa delle modificazioni subite da un sistema a seguito del trasferimento di energia. Questo trasferimento di energia può consistere in una somministrazione al sistema oppure in una sottrazione dal sistema e avviene, principalmente, sotto forma di *lavoro* e di *calore*. Le modificazioni che il sistema subisce sono misurabili attraverso le variazioni di alcune *grandezze caratteristiche* o alcune *proprietà* del sistema.

La termodinamica descrive i sistemi da un punto di vista **macroscopico**, nel senso che esamina il sistema nel suo complesso, disinteressandosi di quello che avviene a livello atomico o molecolare. Ovviamente, esiste uno stretto legame tra *grandezze macroscopiche* (temperatura, pressione, volume, ecc.) e *grandezze microscopiche*, ma la termodinamica utilizza solo le prime.

Cosa si intende, adesso, per *sistema*? In termodinamica, un **sistema** è una definita quantità di materia, oppure una definita porzione di spazio, su cui si intende operare. Tale sistema è delimitato da **superfici** (o pareti o confini): tutto ciò che è esterno al sistema, ed è in grado di interagire con esso, prende il nome di **ambiente**.

I sistemi possono essere di due tipi:

- un sistema è **chiuso** se è delimitato da superfici impermeabili al passaggio di **MATERIA**: in altre parole, un sistema chiuso non può scambiare materia con l'ambiente, ma solo energia;
- un sistema è invece **aperto** se i suoi confini sono permeabili, sia pure parzialmente, al passaggio di materia.

E' chiaro, da queste definizioni, che *un sistema chiuso è caratterizzato dalla costanza della sua massa*, mentre non è vero il contrario, nel senso che un sistema avente massa costante non necessariamente è chiuso: infatti, come si vedrà in seguito, potrebbe anche trattarsi di un *sistema aperto in regime permanente*, ossia di un sistema nel quale, istante per istante, la massa entrante è perfettamente uguale a quella uscente.

Un altro tipo di sistema è quello *isolato*: *un sistema si dice **isolato** quando, oltre ad essere chiuso, non effettua scambi di energia con l'esterno*.

Da notare che ci sono dei sistemi particolari i cui confini sono permeabili solo ad alcune forme di energia ed impermeabili ad altre: per esempio, i *sistemi adiabatici*.

Facciamo infine osservare che le pareti che delimitano un sistema chiuso possono o meno essere rigide, nel senso che possono o meno consentire qualsiasi variazione di volume e di forma (ma non di massa, come detto prima).

Per concludere, è possibile classificare i sistemi anche in un altro modo:

- un sistema è **omogeneo** se è costituito da una sola fase;
- un sistema è **eterogeneo** se è costituito da più fasi.

Se, in uno stesso sistema, omogeneo o eterogeneo che sia, sono presenti più specie chimiche, ciascuna di queste specie prende il nome di **componente** del sistema. Per esempio, una miscela di azoto ed ossigeno allo stato gassoso è un esempio di sistema omogeneo (1 sola fase) a 2 componenti, mentre invece una miscela di acqua e ghiaccio è un sistema eterogeneo (2 fasi) ad un solo componente.

EQUILIBRIO TERMODINAMICO

(pag. 17) Nel seguito, ci occuperemo sempre di sistemi chiusi. A proposito di questi sistemi è importante il concetto di *equilibrio*: *un sistema chiuso è **in equilibrio** quando le sue condizioni rimangono indefinitamente invariate in ASSENZA di variazioni delle condizioni dell'ambiente*.

Supponiamo allora che il sistema si trovi in equilibrio e supponiamo che si verifichi una piccola variazione delle condizioni dell'ambiente; questa variazione determina una perturbazione (sempre piccola) sul sistema: se il sistema torna in equilibrio, si parla di **equilibrio stabile**, mentre, se non vi ritorna, si parla di **equilibrio instabile**.

Un sistema chiuso che si trovi in equilibrio stabile si dice che è in **equilibrio termodinamico**. Questo particolare equilibrio comporta, in particolare, 3 distinti equilibri:

- l'**equilibrio meccanico**, che corrisponde all'assenza di forze non equilibrate all'interno del sistema oppure, nel caso di pareti non rigide, tra il sistema e l'ambiente;
- l'**equilibrio chimico**, che corrisponde all'assenza di reazioni chimiche o spostamenti di materia all'interno del sistema;
- l'**equilibrio termico**, che si verifica quando non ci sono differenze di temperatura all'interno del sistema oppure, quando le pareti non sono adiabatiche, tra il sistema e l'ambiente.

PROPRIETÀ E STATO DI UN SISTEMA

(pag. 18) In definitiva, *un sistema chiuso in equilibrio termodinamico non presenta, al suo interno, gradienti di temperatura, pressione, composizione, potenziale elettrico e così via*. Esso sarà caratterizzato da tutta una serie di grandezze come la massa, il volume, la temperatura, la pressione, la viscosità, l'indice di rifrazione, la conducibilità termica ed elettrica ed altro ancora. Tutte queste caratteristiche vengono dette **proprietà interne** (o **termostatiche**) del sistema: sono cioè caratteristiche della materia in un sistema chiuso in equilibrio termodinamico.

A queste proprietà vanno affiancate le **proprietà meccaniche** (o **esterne**), le quali determinano, nello spazio e nel tempo, la posizione del sistema rispetto ad un opportuno sistema di riferimento: si pensi, ad esempio, alla quota ed alla velocità oppure all'energia potenziale e quella cinetica.

Un'altra classificazione delle proprietà di un sistema è la seguente:

- si dicono **proprietà estensive** quelle che dipendono dalla massa del sistema: volume, massa, peso, energia di tutti i tipi e così via;
- sono invece **proprietà intensive** del sistema quelle indipendenti dalla massa del sistema: pressione, temperatura, indice di rifrazione, conducibilità elettrica e così via.

Sulle proprietà estensive sono importanti due osservazioni:

- in primo luogo, vale per ciascuna di esse la *proprietà additiva*: ad esempio, il volume complessivo di un sistema è la somma dei volumi dei singoli componenti;
- in secondo luogo, trattandosi di proprietà legate alla massa, è possibile definire, per ciascuna di esse, la corrispondente **grandezza specifica**, riferita cioè all'unità di massa, di peso o di volume.

E' chiaro, quindi, che le **grandezze estensive specifiche** sono indipendenti dalla massa e quindi sono intensive. Per esempio, si parlerà di *volume* V (o anche *volume totale*, per essere più chiari), riferendosi ad un generico sistema di massa m , mentre si parlerà di *volume specifico* v riferendosi all'unità di massa dello stesso sistema: il legame tra le due grandezze (la prima estensiva e la seconda intensiva) è chiaramente rappresentato dalla relazione $v = V/m$.

Premesse queste considerazioni, possiamo affermare che *un sistema (chiuso) in equilibrio termodinamico può essere descritto, in ogni istante, mediante le sue proprietà, interne ed esterne, le quali definiscono lo **stato** del sistema*. Le sole **proprietà interne** definiscono invece lo **stato termodinamico** del sistema.

Si comprende, ovviamente, come ogni proprietà del sistema possa avere 1 unico valore in ciascuno stato: si parla, per questo motivo, di *funzioni di stato* o anche di **grandezze di stato**.

Un'altra osservazione importante è la seguente: le osservazioni sperimentali hanno mostrato che esistono delle precise relazioni funzionali tra tutte le proprietà interne di un sistema, il che significa che *non è mai necessario specificare il valore di tutte le proprietà interne di un sistema per individuarne lo stato*. Lo stesso non accade, invece, per le proprietà esterne, che non sono funzionalmente collegate l'una all'altra.

Le equazioni funzionali che legano tra di loro due o più proprietà interne di un sistema prendono il nome di **equazioni di stato** o anche **equazioni caratteristiche**. E' bene sottolineare che tali equazioni non si deducono da leggi termodinamiche, bensì da indagini sperimentali oppure da teorie molecolari sulle singole sostanze (si pensi alla teoria cinetica dei gas). Non sempre tali equazioni sono esprimibili in forma analitica semplice, per cui spesso risulta necessaria una rappresentazione grafica o tabellare.

SISTEMI SEMPLICI: DIAGRAMMI DI STATO E SUPERFICI DI STATO

(pag. 21) In questa prima parte del nostro studio, faremo riferimento ai cosiddetti **sistemi semplici**: si tratta di sistemi chiusi per i quali si possono trascurare gli effetti gravitazionali, cinetici, superficiali, elettrici e magnetici. Per individuare lo stato termodinamico (solo variabili interne) di un sistema semplice, sono necessarie e sufficienti 2 proprietà interne intensive indipendenti tra loro e la composizione chimica. Note queste, per determinare una qualsiasi grandezza interna estensiva è sufficiente conoscere la massa del sistema.

Da quanto detto, si capisce che, se abbiamo a che fare con un sistema semplice ad un solo componente (quindi conosciamo la composizione chimica), potremo rappresentare il suo stato termodinamico, individuato da una coppia di proprietà interne intensive indipendenti, come un punto su un piano cartesiano avente sui due assi proprio le due proprietà: un diagramma di questo tipo prende il nome di **diagramma di stato**.

Inoltre, sempre per un sistema semplice ad 1 componente, considerando che una equazione di stato è una relazione funzionale tra 3 proprietà intensive, potremo rappresentarla in un sistema cartesiano a 3 dimensioni (ciascuna corrispondente ad una delle 3 proprietà), ottenendo una superficie che prende il nome di **superficie di stato**: tutti e soli i punti di tale superficie rappresentano possibili stati di esistenza del sistema in equilibrio.

TRASFORMAZIONI TERMODINAMICHE

(pag. 21) Prende il nome di *trasformazione termodinamica* (o *processo termodinamico*) di un sistema, o semplicemente **trasformazione**, una qualsiasi modificazione che comporti la variazione di almeno una delle sue proprietà interne. A seconda che tale variazione sia infinitesima oppure finita avremo una **trasformazione infinitesima** oppure **finita**.

E' bene distinguere una trasformazione da un semplice fenomeno fisico: per esempio, un sistema semplice costituito da un fluido che cambia posizione nello spazio senza altre conseguenze, rappresenta un fenomeno fisico ma non certo una trasformazione: infatti, se il fluido cambia posizione, verosimilmente cambia la sua energia potenziale (legata alla quota), ma questa è una proprietà esterna del sistema. Lo stesso dicasi se il sistema in esame cambia forma ma rimane invariato in volume.

Una particolare trasformazione è il cosiddetto **ciclo**: si tratta di una trasformazione finita che riporta il sistema nello stesso stato da cui è partito.

Trasferimenti di energia: calore e lavoro

All'energia che, durante una qualsiasi trasformazione, attraversa le superfici del sistema si dà il nome di *calore* oppure di *lavoro*:

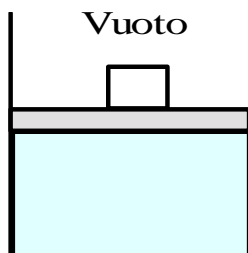
- si parla di **calore** quando l'energia è trasferita in conseguenza di una differenza di temperatura esistente tra il sistema e l'ambiente;
- in caso contrario, se cioè il flusso di energia non deriva da una differenza di temperatura, si parla di **lavoro**.

In base a queste ultime definizioni, è possibile parlare di calore e di lavoro solo in presenza di un flusso di energia tra sistema ed ambiente; non ha invece senso parlare di calore e lavoro per un sistema che si trovi in un definito stato termodinamico (sono cioè errate espressioni del tipo *calore di*

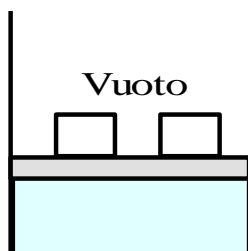
un sistema oppure lavoro di un sistema). In altre parole, il calore ed il lavoro non sono proprietà di stato del sistema.

Un tipo di lavoro che si incontrerà spesso è quello legato allo spostamento di una o più pareti del sistema in seguito ad una alterazione dell'equilibrio meccanico: si parla in questo caso di *lavoro (meccanico) di variazione di volume* ed esso risulta ovviamente pari al lavoro compiuto dalle forze esterne agenti sulle pareti che si spostano.

Facciamo un esempio concreto: consideriamo un sistema costituito da un fluido contenuto in un cilindro; inizialmente, supponiamo che la pressione del fluido equilibri la pressione delle forze esterne (forza peso), per cui il sistema è in equilibrio termodinamico:



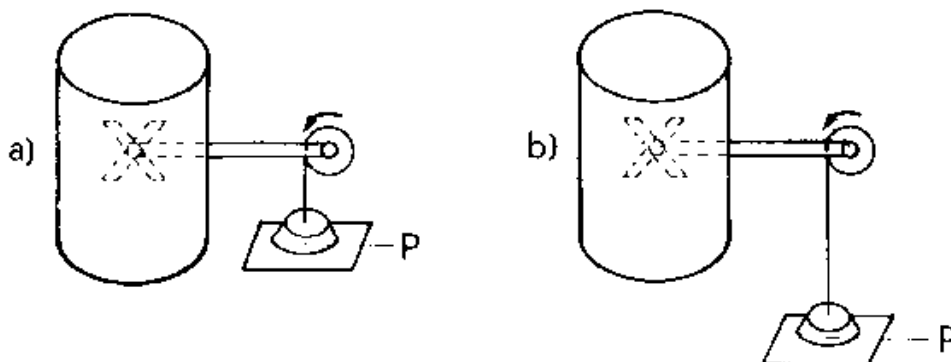
Supponiamo adesso di aumentare la forza peso esterna: l'equilibrio iniziale subisce una perturbazione ed il sistema subisce una trasformazione che lo porta in un nuovo stato di equilibrio:



Durante la trasformazione, c'è della energia che si trasferisce dall'ambiente al sistema: questa energia, supponendo nulli gli attriti, corrisponde al lavoro delle forze esterne¹, lavoro che produce una diminuzione del volume di fluido. Se, al contrario, ci fosse stato un aumento del volume di fluido, il lavoro di variazione di volume avrebbe comportato un trasferimento di energia dal sistema all'ambiente.

Un altro tipo di lavoro molto importante è quello legato alla rotazione di una o più pareti del sistema, in seguito ad alterazione dell'equilibrio meccanico: questo tipo di lavoro è detto **lavoro meccanico di elica**. Per capire bene di che si tratta, facciamo riferimento alla figura seguente:

¹ Non essendoci differenze di temperatura, l'energia non può che essere lavoro in base alle definizioni date in precedenza

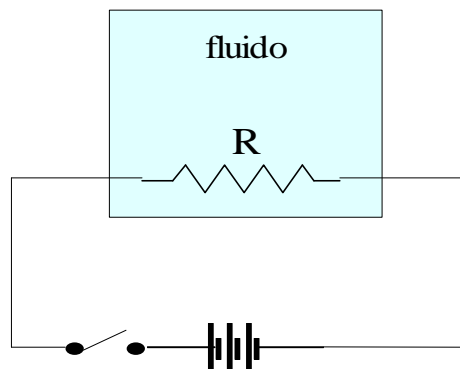


Il sistema in esame è costituito dal fluido contenuto nel recipiente. Inizialmente (figura a), si suppone che il sistema sia in equilibrio termodinamico, che quindi implica l'equilibrio meccanico. Successivamente, spostando verso il basso il piano di sostegno del peso P, l'equilibrio iniziale viene a mancare: il filo si svolge, l'albero e le palette ruotano. Successivamente, quando il sostegno viene nuovamente bloccato, l'equilibrio termodinamico si ripristina.

Durante la trasformazione, a causa degli attriti tra le superfici in rotazione ed il fluido, c'è dell'energia che si trasmette dall'ambiente al sistema: tale energia, in assenza di attriti meccanici nella puleggia, corrisponde esattamente alla diminuzione di energia potenziale² del peso P.

Una cosa importante da notare è che il lavoro di elica, per un sistema chiuso, può comportare trasferimento di energia in una sola direzione, ossia dall'ambiente al sistema, e mai viceversa³.

I due esempi appena esaminati (lavoro di variazione di volume e lavoro di elica) prevedono dunque una alterazione dell'equilibrio meccanico del sistema. In altri casi, l'equilibrio che viene alterato può essere, ad esempio, quello elettrico oppure quello magnetico: in questi casi, in presenza di trasferimento di energia tra ambiente e sistema, si parlerà, rispettivamente, di **lavoro elettrico** oppure di **lavoro magnetico**. Un esempio di lavoro elettrico si ha per il sistema della figura seguente:



Il sistema è costituito da ciò che è contenuto nel recipiente e quindi dal fluido e dal tratto di resistore indicato con R. Quando viene chiuso l'interruttore, passa corrente nella resistenza, il che altera l'equilibrio elettrico, trasferendo energia dall'ambiente al sistema: infatti la resistenza si scalda, per *effetto Joule*, e cede calore al fluido (per *convezione*, come si vedrà in seguito).

² Ricordiamo che l'energia potenziale è proporzionale alla massa, alla forza di gravità ed alla quota rispetto ad un riferimento.

³ E' bene ricordare che questo vale solo per un sistema chiuso in quanto vedremo che esistono appositi **sistemi aperti** (pensiamo alle **turbine**) nei quali un fluido in movimento serve a mettere in rotazione delle eliche e quindi a produrre energia meccanica da convertire, successivamente, in altre forme di energia.

Si osservi che, se si considera solo il fluido come sistema di interesse, non si può parlare di lavoro bensì di calore, in quanto l'energia si trasmette, in questo caso, per differenza di temperatura tra il resistore (che adesso costituisce l'ambiente) ed il sistema e non più per differenza di potenziale elettrico.

Un'altra osservazione riguarda il fatto che il trasferimento di energia, anche in questo esempio, non può mai avvenire dal sistema all'ambiente ma solo dall'ambiente al sistema, visto che il sistema contiene solo elementi puramente passivi. Diverso sarebbe invece il caso in cui il sistema comprendesse un condensatore, il quale può ricevere energia quando si carica e cederla quando si scarica.

Simbologia e convenzioni di segno per lavoro e calore

(pag. 25) Il calore ed il lavoro si indicano, rispettivamente, con i simboli **Q** ed **L** e le loro dimensioni sono ovviamente quelle dell'energia: nel Sistema Internazionale, essi si misurano in *Joule* (simbolo: **J**), mentre nel Sistema Tecnico si misurano in *chilocalorie* (simbolo: **kcal**)⁴.

Inoltre, nonostante il calore ed il lavoro non siano proprietà di stato, ha comunque senso considerare la quantità di calore scambiata per unità di massa (o di peso) del sistema ed il lavoro compiuto per unità di massa (o di peso) del sistema.

Ancora, *per i bilanci di energia di un sistema è sempre necessario dare un segno al valore numerico del calore e del lavoro, a seconda della direzione del loro flusso*; ci sono allora due diverse convenzioni per il lavoro e per il calore:

- *il calore è positivo se l'energia è somministrata al sistema, mentre è negativo in caso contrario;*
- *il lavoro è positivo se l'energia è somministrata all'ambiente, mentre è negativo in caso contrario.*

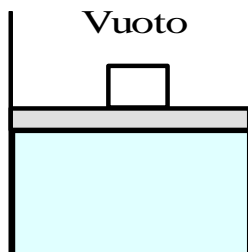
TRASFORMAZIONI QUASI STATICHE

(pag. 25) *Se si vuole individuare una trasformazione finita, è necessario conoscere, oltre allo stato iniziale e quello finale, anche tutti gli infiniti stati intermedi per i quali il sistema passa e quindi tutti i valori che definiscono ciascuno stato.*

Consideriamo allora un sistema in equilibrio termodinamico; se si modifica, di una quantità infinitesima, qualcuna delle proprietà dell'ambiente in modo da alterare l'equilibrio tra l'ambiente stesso ed il sistema, quest'ultimo subirà una trasformazione infinitesima che lo porterà in una nuova condizione di equilibrio. Allora, se realizziamo una trasformazione finita mediante una successione di trasformazioni infinitesime, otteniamo una cosiddetta **trasformazione quasi statica**: essa è dunque caratterizzata dal fatto che, *in ogni istante, il sistema si trova, a meno di infinitesimi, in condizione di equilibrio termodinamico.*

Facciamo un esempio. Consideriamo un sistema chiuso cilindro-pistone contenente fluido in condizioni di equilibrio ad una certa pressione e temperatura;

⁴ E' opportuno ricordare fin da ora il fattore di conversione tra Joule e caloria: 1 J equivale a **0.2388** calorie.



Vogliamo raddoppiare la pressione del fluido mantenendo invariata la temperatura: possiamo farlo mettendo il sistema in contatto con una **sorgente** che sia alla sua stessa temperatura ed applicando istantaneamente sul pistone un peso adeguato. In tal modo, il sistema si porta nelle condizioni finali di equilibrio desiderate, ma attraverso una trasformazione durante la quale esso non è mai in equilibrio. La trasformazione non è dunque quasi statica.

Potremmo però procedere in altro modo: sempre ponendo il sistema in contatto con la sorgente che lo mantiene a temperatura costante, possiamo incrementare successivamente il peso applicato sul pistone di una quantità infinitesima ed aspettare, ad ogni aumento, il raggiungimento dell'equilibrio. In tal modo, la trasformazione è costituita da una successione di stati di equilibrio ed è quindi quasi statica: in particolare, si tratta di una *trasformazione isoterma*. Non era invece isoterma la trasformazione precedente: infatti, in quel caso, durante la trasformazione non si poteva definire lo stato termodinamico, per cui non si poteva parlare di proprietà interne e, in particolare, di temperatura.

Consideriamo un altro esempio. Consideriamo un sistema chiuso, a pareti rigide e fisse, contenente un fluido ad una certa pressione ed alla temperatura T_0 . Vogliamo portare questa temperatura al valore T . Un primo modo di procedere è quello di porre in contatto il sistema con una sorgente a temperatura T ed aspettare il raggiungimento dell'equilibrio: si ottiene una trasformazione che non è quasi statica. Al contrario, se vogliamo ottenere una trasformazione quasi statica, possiamo procedere in quest'altro modo: prima poniamo in contatto il sistema con una sorgente a temperatura T_0+dT ed aspettiamo il raggiungimento dell'equilibrio; poi prendiamo un'altra sorgente avente una temperatura superiore di dT a quella della prima sorgente e aspettiamo ancora una volta l'equilibrio e così via fino alla temperatura T . In tal modo, con l'ausilio (teorico) di infinite sorgenti, utilizziamo infinite trasformazioni infinitesime ottenendo una trasformazione quasi statica. In particolare, questo è il caso di una trasformazione a *volume specifico costante*.

Appare evidente che *una trasformazione quasi statica può essere rappresentata graficamente, in un opportuno diagramma di stato, come una linea che congiunge i successivi stati di equilibrio attraverso i quali passa il sistema*. Lo stesso non è invece possibile per una trasformazione che non sia quasi statica, proprio perché essa non passa attraverso stati di equilibrio.

Oltre a questo, è possibile individuare una relazione funzionale che lega, in una trasformazione quasi statica, le proprietà interne degli stati successivi attraverso i quali passa il sistema: tale relazione prende il nome di **equazione della trasformazione**.

Abbiamo detto che lo stato di un sistema semplice⁵ ad un solo componente può essere completamente descritto da 2 sole grandezze interne intensive del sistema stesso; consideriamo allora tre grandezze interne intensive x, y, z del suddetto sistema: da quanto detto, una di esse dipenderà sicuramente dalle altre due, il che significa che esisterà una equazione di stato del tipo $f(x, y, z) = 0$. Se il sistema subisce una trasformazione quasi statica, le tre grandezze sono collegate tra loro anche dall'equazione della trasformazione, che sarà del tipo $g(x, y, z) = 0$. Anche questa equazione può essere rappresentata, come la precedente, in uno spazio cartesiano a 3 dimensioni: si ottiene la

⁵ Ricordiamo che un sistema si dice **semplice** quando sono trascurabili gli effetti gravitazionali, cinetici, superficiali, elettrici e magnetici

superficie della trasformazione. L'intersezione tra questa superficie e quella di stato prende il nome di **linea caratteristica della trasformazione** per il particolare sistema considerato. Analiticamente, si tratta del sistema tra l'equazione di stato e l'equazione della trasformazione.

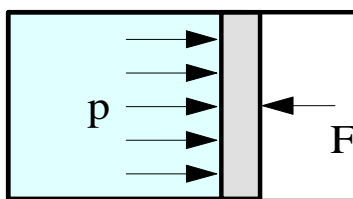
Facciamo anche qui un esempio. Consideriamo una trasformazione a temperatura costante T_1 : essa sarà rappresentata, in uno spazio cartesiano p, v, T , da un piano parallelo al piano p, v e avente equazione $T = T_1$. Supponiamo inoltre che tale trasformazione interessi un sistema per il quale l'equazione di stato tra le 3 grandezze p, v, T sia

$$\frac{pv}{T} = C_1$$

Questa equazione è rappresentata, nello spazio p, v, T , da un paraboloido iperbolico. Allora, la linea caratteristica della trasformazione sarà l'intersezione tra la superficie $T = T_1$ e la superficie $\frac{pv}{T} = C_1$: analiticamente, il sistema di queste due equazioni conduce evidentemente all'unica equazione $pv = C_1 T_1 = \text{cost}$, la quale rappresenta una iperbole equilatera.

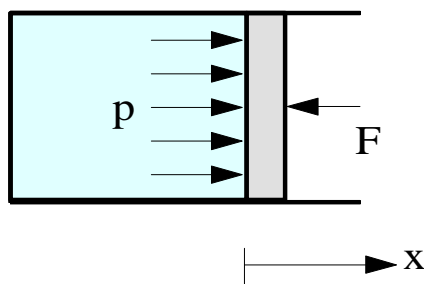
LAVORO DI VARIAZIONE DI VOLUME PER TRASFORMAZIONI QUASI STATICHE

(pag. 28) Consideriamo, adesso, un sistema costituito da un fluido contenuto in un cilindro:



Indichiamo con p la pressione esercitata dal fluido sul pistone, con A l'area del pistone e con F la risultante di tutte le possibili forze (incluso un eventuale attrito) applicate sul pistone. Se il sistema subisce una trasformazione quasi statica, in ogni istante sussiste certamente la relazione di equilibrio $pA = F$, visto che la pressione non è altro che forza per unità di superficie e, in ogni stato di equilibrio attraverso il quale passa il sistema, sussiste appunto equilibrio tra la forza esercitata dal liquido e quella esercitata dall'esterno.

Supponiamo adesso che, in conseguenza di una trasformazione quasi statica infinitesima, il pistone si sposti di dx verso destra:



A seguito di questa trasformazione, ci sarà un flusso di energia che si trasferisce DAL fluido AL pistone: si tratta del lavoro infinitesimo δL della trasformazione, che sarà uguale e di segno opposto al lavoro compiuto dalla forza F : tale lavoro vale dunque $\delta L = +Fdx$, dove il segno è positivo in quanto

si tratta di lavoro che il sistema fornisce all'ambiente. Considerando che $pA = F$, possiamo anche scrivere che $\delta L = pAdx$. Ma Adx rappresenta l'aumento infinitesimo dV di volume compiuto dal sistema, per cui il lavoro infinitesimo diventa

$$\delta L = pdV$$

Questa relazione, ottenuta in un caso particolare, vale in realtà in generale per il lavoro di un qualunque sistema chiuso sottoposto ad una variazione di volume in una trasformazione quasi statica.

Si tratta di una relazione relativa ad una trasformazione infinitesima: allora, è possibile generalizzare il discorso dicendo che, per una trasformazione quasi statica finita che porti il sistema dal volume iniziale V_I al volume finale V_F , il **lavoro relativo alla variazione di volume** sarà dato da

$$L = \int_{V_I}^{V_F} pdV$$

Osserviamo che le ultime due relazioni possono essere facilmente riscritte in funzione del *volume specifico* anziché del volume totale: tenendo conto che i due volumi sono semplicemente legati dalla relazione $V = mv$, dove m è la massa del sistema, si ha che

$$\delta L = pmdv$$

$$L = m \int_{v_I}^{v_F} pdv$$

Da queste due ultime relazioni è anche possibile ricavare le espressioni per il cosiddetto **lavoro specifico**, ossia il lavoro per unità di massa:

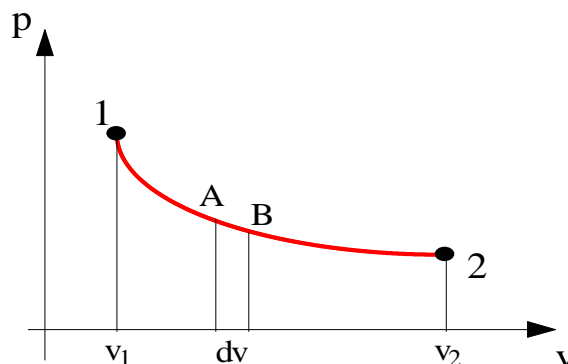
$$\delta \ell = p dv$$

$$\ell = \int_{v_I}^{v_F} p dv$$

Piano di Clapeyron: v, p

(pag. 31) Le ultime due relazioni ottenute hanno una rappresentazione grafica molto semplice nel diagramma di stato avente in ascisse il volume specifico e in ordinate la pressione: tale diagramma prende il nome di **piano di Clapeyron**.

Supponiamo che il sistema parta dallo stato iniziale 1 e giunga, attraverso una trasformazione quasi statica, nello stato finale 2:



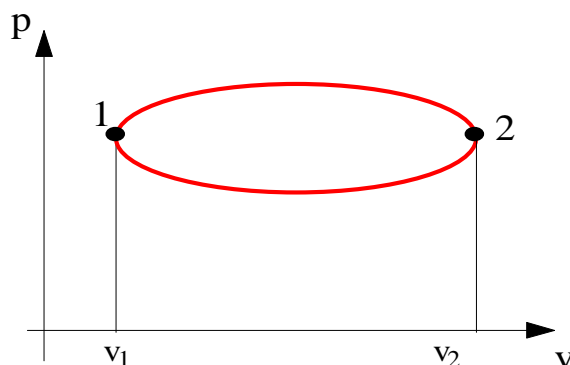
La linea che congiunge i due stati è quella rappresentativa della trasformazione. Se il tratto AB rappresenta un tratto infinitesimo della trasformazione, è evidente, in base alla relazione $\delta\ell = pdv$, che il lavoro specifico infinitesimo compiuto dal sistema in tale tratto non è altro che l'area compresa tra il segmento AB, le sue ordinate estreme e l'asse delle ascisse. In base, invece, alla relazione

$$\ell = \int_{v_I}^{v_F} pdv$$

il lavoro specifico relativo a tutta la trasformazione è dato dall'area sottesa dall'intera curva 1-2. Si osserva inoltre, in base alla suddetta relazione, che il lavoro risulterà positivo se la trasformazione è percorsa nel verso 1→2, cioè in corrispondenza di un aumento di volume, mentre sarà negativo in caso contrario.

Naturalmente, questo è un caso semplice di trasformazione, ma possono esserci casi in cui il volume del sistema prima aumenta e poi diminuisce in modo comunque complesso: in casi come questi, ai fini della valutazione grafica del lavoro, può convenire suddividere la trasformazione in più parti, ciascuna caratterizzata da un lavoro sempre dello stesso segno, in modo poi da fare la somma algebrica (tenendo quindi conto dei segni) delle varie quantità ottenute.

Infine, consideriamo il caso di una trasformazione ciclica quasi statica come quella indicata nella figura seguente:



Da quanto detto, è evidente che *il lavoro specifico risulterà positivo o negativo a seconda che la trasformazione venga percorsa in senso orario o antiorario*; per quanto riguarda, invece, il suo valore assoluto, si tratterà semplicemente dell'area racchiusa dalla linea della trasformazione.

TRASFORMAZIONI REVERSIBILI ED IRREVERSIBILI

(pag. 33) Partiamo subito dalla definizione: *una trasformazione si definisce reversibile se essa, partendo da uno stato di equilibrio termodinamico, si svolge in modo tale che il sistema e l'ambiente possano sempre essere riportati nei rispettivi stati iniziali, ripercorrendo la stessa trasformazione senza che ne rimanga traccia alcuna.*

Questa definizione comporta due conseguenze fondamentali:

- la prima è che una trasformazione reversibile passa attraverso una successione di stati di equilibrio, il che significa che si tratta di una trasformazione quasi statica;
- la seconda è che una trasformazione reversibile può, durante la trasformazione inversa, far passare il sistema e l'ambiente attraverso gli stessi stati incontrati nella trasformazione diretta, mediante operazioni uguali ed opposte; gli scambi di energia meccanica e termica della trasformazione diretta sono uguali ed opposti a quelli della trasformazione inversa.

In definitiva, una trasformazione reversibile, una volta percorsa nei due versi, non determina alcun cambiamento nel sistema e nell'ambiente.

Una prima causa di non reversibilità per una trasformazione è dunque la non-quasi staticità; altre cause importanti sono gli attriti in generale, i quali comportano sempre la conversione in energia interna di altre forme di energia.

Gli attriti sono comunque parte dei cosiddetti **effetti dissipativi esterni**, che si distinguono da **effetti dissipativi interni**, come quelli dovuti alla viscosità ed all'inerzia del sistema. Possiamo allora affermare che *è reversibile una qualsiasi trasformazione che sia quasi statica e presenti effetti dissipativi, sia interni sia esterni, nulli.* Se sono nulli solo gli effetti dissipativi interni, allora si può parlare di **trasformazione internamente reversibile**.

Considerando che, in una trasformazione quasi statica, gli effetti dissipativi interni sono generalmente trascurabili rispetto all'energia che il sistema scambia con l'ambiente, una trasformazione quasi statica sarà quasi sempre considerata, comunque, internamente reversibile.

Per concludere, sottolineiamo che *una trasformazione reversibile non è assolutamente realizzabile nella realtà, per cui si tratta di pura astrazione.* Essa è utile, per esempio, per conoscere il valore massimo del lavoro ottenibile in una trasformazione caratterizzata da lavoro positivo oppure il valore minimo per il lavoro da spendere in una trasformazione con lavoro negativo.

1° principio della termodinamica per sistemi chiusi

ENERGIA INTERNA ED ENUNCIATO DEL 1° PRINCIPIO

(pag. 40) Consideriamo un sistema chiuso che, partendo da uno stato iniziale 1 di equilibrio termodinamico, subisca una trasformazione che lo porta in uno stato finale 2 anch'esso di equilibrio termodinamico; una volta definita questa trasformazione, è possibile calcolare il calore Q ed il lavoro L che il sistema ha scambiato con l'ambiente ed è successivamente possibile calcolare la quantità $Q-L$. Se, adesso, facessimo passare lo stesso sistema dallo stato 2 allo stato 1, secondo percorsi diversi, troveremmo per Q ed L valori in generali differenti, in quanto essi dipendono dal particolare percorso seguito; ciò che invece rimane sempre costante è la quantità $Q-L$. Sperimentando, inoltre, con lo stesso sistema, ma con stati termodinamici iniziali e finali diversi, si trovano, in generale, valori diversi di $Q-L$, ma si osserva che tale quantità risulta comunque univocamente determinata una volta fissati il sistema e proprio la coppia stato iniziale - stato finale.

Sfruttando questi risultati sperimentali e ricordando quanto detto a proposito delle funzioni (o grandezze) di stato di un sistema, si deduce che *esiste una funzione di stato del sistema il cui valore nello stato finale, diminuito del valore nello stato iniziale, è pari proprio alla differenza $Q-L$* : questa particolare funzione di stato prende il nome di **energia interna** del sistema e viene indicata con il simbolo **U**. Possiamo dunque scrivere, analiticamente, che sussiste la relazione

$$\Delta U = U_{\text{FIN}} - U_{\text{IN}} = Q - L$$

Questa relazione non è altro che la formulazione analitica del **primo principio della termodinamica**.

Nel caso di una trasformazione infinitesima, la relazione da considerare è

$$dU = \delta Q - \delta L$$

Queste due relazioni valgono per qualunque tipo di trasformazione che porti il sistema da uno stato di equilibrio ad un altro; valgono, quindi, anche per le trasformazioni irreversibili, purché per Q ed L si intendano le energie effettivamente scambiate dal sistema.

Si osservi, inoltre, che quando il sistema scambia energia con l'ambiente, lo fa o sotto forma di calore (differenza di temperatura) o sotto forma di lavoro, ma, una volta che lo scambio è avvenuto, non c'è più modo di sapere sotto quale forma è avvenuto, in quanto l'unico risultato è la variazione dell'energia interna.

Se il sistema considerato ha 1 solo componente, possiamo indicare con $u = U/m$ la sua **energia interna specifica** (cioè l'energia interna per unità di massa), e quindi le due ultime relazioni possono essere scritte nella forma

$$\Delta u = u_{\text{FIN}} - u_{\text{IN}} = q - \ell$$

$$du = \delta q - \delta \ell$$

Non è possibile calcolare il valore assoluto dell'energia interna in un determinato stato termodinamico, ma, come vedremo in seguito, questo non è un problema, in quanto ciò che ha interesse nelle applicazioni sono solamente le differenze di energia interna. Per questo motivo, si fissa arbitrariamente uno **stato termodinamico di riferimento**, al quale si assegna un valore convenzionale dell'energia interna (per esempio 0, ma può essere un valore qualsiasi), e rispetto ad esso si valuta l'energia interna degli altri stati termodinamici.

Un primo semplice caso di applicazione del primo principio della termodinamica è quello di una trasformazione quasi statica, finita, in cui il sistema (chiuso) compie o subisce lavoro a seguito di una variazione di volume: ricordando l'espressione del lavoro per una siffatta trasformazione, possiamo scrivere il primo principio nella forma

$$\Delta U = Q - \int_{V_i}^{V_f} p dV$$

La corrispondente espressione, nel caso di una trasformazione infinitesima, è invece

$$dU = \delta Q - p dV$$

In termini specifici (cioè con riferimento all'unità di massa), infine, le ultime due relazioni diventano

$$\Delta u = q - \int_{v_i}^{v_f} p dv \quad du = \delta q - p dV$$

Nel Sistema Internazionale, l'energia interna U si misura generalmente in *chiloJoule* (simbolo: **kJ**), mentre l'energia interna specifica si misura in *chiloJoule/chilogrammo* (simbolo: **kJ/kg**); nel Sistema Tecnico, infine, le unità di misura sono, rispettivamente, *chilocalorie* (simbolo: **kcal**) e *chilocalorie/chilopond* (simbolo: **kcal/kp**).

Esempio numerico

Facciamo un esempio numerico molto semplice di applicazione del primo principio della termodinamica.

Supponiamo di avere un sistema che, ricevendo una quantità di calore di 15 kcal, si espande compiendo un lavoro di 3000 kpm. Vogliamo calcolare la variazione di energia interna.

Ci basta applicare il primo principio nella forma

$$\Delta U = U_{\text{FIN}} - U_{\text{IN}} = Q - L$$

(nell'ipotesi che il sistema sia in quiete, per cui le variazioni di energia cinetica e potenziale sono nulle). Volendo esprimere tutto in kcal, dobbiamo convertire il lavoro da kpm a kcal e lo facciamo mediante l'opportuno coefficiente di conversione:

$$1 \text{ kpm} = 1 \text{ kcal} \cdot 2.342 \cdot 10^{-3} \longrightarrow 3000 \text{ kpm} = 3000 \text{ kcal} \cdot 2.342 \cdot 10^{-3} = 7.026 \text{ kcal}$$

Possiamo dunque scrivere che

$$\Delta U = U_{\text{FIN}} - U_{\text{IN}} = Q - L = 15 \text{ kcal} - 7 \text{ kcal} = 8 \text{ kcal}$$

Significato fisico dell'energia interna

(pag. 42) Le particelle elementari che costituiscono qualunque elemento di materia possiedono energia sotto varie forme: ci sono forme che si manifestano a livello macroscopico, come l'energia cinetica o quella potenziale associate al movimento o alla presenza di un campo gravitazionale, e forme che invece non sono normalmente manifeste perché possedute dalle particelle a livello microscopico. Quindi, possiamo affermare che *l'energia totale E di un corpo è somma delle energia possedute a livello macroscopico (ossia energia cinetica E_C ed energia potenziale E_P) e delle energia a livello microscopico (cioè appunto ciò che abbiamo definito energia interna U)*:

$$E = E_C + E_P + U$$

Ovviamente, per facilitare l'introduzione del concetto di energia interna, nel paragrafo precedente ci siamo implicitamente riferiti ad un **sistema termodinamico in quiete**, per il quale, cioè, i termini E_C ed E_P sono costanti e risulta perciò $\Delta E_C = 0$ e $\Delta E_P = 0$. Volendo invece dare una espressione ancora più generale per il 1° principio della termodinamica, possiamo scriverlo nella forma

$$\Delta E = E_{\text{FIN}} - E_{\text{IN}} = \Delta E_C + \Delta E_P + \Delta U = Q - L$$

Un caso particolare di applicazione del 1° principio è quello di un *sistema isolato*, ossia di un sistema chiuso (che cioè non scambia materia) che non scambia nemmeno energia con l'ambiente ($Q=0$ e $L=0$): in questo caso, abbiamo semplicemente che $\Delta E=0$.

Ad ogni modo, *finché considereremo sistemi chiusi, faremo sempre riferimento a sistemi in quiete, per cui la relazione da usare è quella introdotta nel paragrafo precedente.*

ENTALPIA

(pag. 44) In termodinamica, risulta comodo introdurre una particolare grandezza, detta **entalpia**, definita semplicemente dalla relazione

$$H = U + pV$$

In base a questa relazione, si deducono due importanti osservazioni a proposito dell'entalpia:

- la prima è che l'entalpia è una grandezza interna del sistema, visto che nella sua espressione compaiono solo grandezze interne;
- la seconda è che si tratta di una grandezza estensiva (dipendente cioè dalla massa del sistema), per cui, per un sistema ad 1 solo componente, ha senso considerare anche l' **entalpia specifica** che sarà evidentemente definita come

$$h = \frac{H}{m} = u + pv$$

Anche per l'entalpia, come per l'energia interna, si fissa arbitrariamente uno **stato termodinamico di riferimento** cui associare un valore convenzionale dell'entalpia stessa. Tuttavia, proprio perché H è legata ad U dalla relazione $H = U + pV$, è evidente che, fissato uno stato

di riferimento per una delle due grandezze, risulta automaticamente fissato il valore dell'altra grandezza in quello stesso stato.

Osserviamo inoltre che l'entalpia, al contrario dell'energia interna, non ha alcun particolare significato fisico: il suo impiego risulta tuttavia molto utile in molte applicazioni.

Se, adesso, consideriamo un sistema chiuso per il quale il lavoro sia solo quello relativo a variazioni di volume, possiamo scrivere il primo principio della termodinamica in funzione proprio dell'entalpia: infatti, avendo detto che l'entalpia specifica è $h = u + pv$, possiamo differenziare e scrivere, per una trasformazione infinitesima, che

$$dh = du + pdv + vdp$$

Ma il primo principio, per una trasformazione con solo lavoro di variazione di volume, dice che $du = \delta q - pdv$, per cui, sostituendo, la relazione di prima diventa

$$dh = \delta q + vdp$$

Concludiamo il discorso dicendo che l'entalpia si misura nelle stesse unità adottate per l'energia interna.

CAPACITÀ TERMICA E CALORE SPECIFICO

(pag. 45) Consideriamo un sistema chiuso che subisca una trasformazione quasi statica, infinitesima, a partire da un certo stato di equilibrio termodinamico; sia δQ la quantità infinitesima di calore scambiata dal sistema e sia dT la conseguente variazione di temperatura del sistema: si definisce **capacità termica** in quello stato e per la trasformazione considerata, il rapporto

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

La capacità termica è evidentemente una grandezza estensiva, per cui ha senso definire una **capacità termica specifica** (detta più spesso, anche se impropriamente, **calore specifico**), che sarà evidentemente

$$c = \frac{\delta q}{dT}$$

La capacità termica ed il calore specifico possono assumere qualsiasi valore da $-\infty$ a $+\infty$. I valori negativi si hanno quando la variazione di temperatura del sistema non dipende solo dalla quantità di calore scambiata, ma anche dal lavoro compiuto: per esempio, è possibile avere un aumento di temperatura ($dT > 0$) conseguente ad una somministrazione di energia meccanica e, contemporaneamente, una sottrazione di energia termica ($\delta q < 0$): in questo caso, risulta $\delta q < 0$ e $dT > 0$, da cui consegue che $c < 0$.

(richiami da Chimica) Quando ad un campione di materia viene fornita energia sotto forma di calore, ad esempio ponendo il campione a contatto con un corpo più caldo, si osserva in genere un aumento della temperatura del campione stesso. Se, nel corso del processo di trasferimento dell'energia, non avvengono trasformazioni chimiche o cambiamenti di fase entro il campione, si trova che l'aumento di temperatura è proporzionale alla quantità di calore fornito. Indicando allora con q il calore fornito e con ΔT l'aumento di temperatura, risulta $q = C\Delta T$, dove la costante C è la **capacità termica** del campione. Questa capacità termica, anche se può essere considerata costante entro limiti non troppo estesi della temperatura, non è in realtà indipendente da quest'ultima, per cui essa è più esattamente definita come il rapporto tra la quantità infinitesima di calore trasferito δq e la corrispondente variazione infinitesima di temperatura dT : $C = \delta Q/dT$.

Calore specifico a volume costante ed a pressione costante

(pag. 46) Consideriamo un sistema chiuso ad 1 solo componente: per tale sistema, esisterà senz'altro una equazione di stato che collega le grandezze u, T, v ; è possibile allora considerare la funzione $u = u(T, v)$. Il differenziale totale di questa funzione è

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_{v=\text{cost}} dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_{T=\text{cost}} dv$$

Il primo principio ci dice inoltre che $du = \delta q - pdv$, per cui quella diventa

$$\delta q = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_{v=\text{cost}} dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_{T=\text{cost}} dv + pdv = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_{v=\text{cost}} dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_{T=\text{cost}} + p \right] dv$$

Se dividiamo per dT ambo i membri di quest'ultima relazione e ricordando che $c = \frac{\delta q}{dT}$ è il calore specifico, otteniamo

$$c = \frac{\delta q}{dT} = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_{v=\text{cost}} + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_{T=\text{cost}} + p \right] \frac{dv}{dT}$$

Questa equazione è valida per una qualunque trasformazione quasi statica⁶ che comporti una variazione di volume specifico dv ed una variazione di temperatura dT .

E' possibile poi considerare un caso particolare: infatti, se la trasformazione avviene a volume specifico costante (cioè $dv=0$), si ha che

$$c_v = \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_{v=\text{cost}} = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_{v=\text{cost}}$$

dove alla quantità c_v si dà il nome di **calore specifico a volume costante**.

Con un discorso assolutamente analogo è possibile pervenire all'espressione del cosiddetto *calore specifico a pressione costante*. Si parte, in questo caso, da una equazione di stato nella forma $h = h(p, T)$. Il differenziale totale di questa funzione di stato è

⁶ una trasformazione che passa cioè attraverso infiniti stati di equilibrio

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_{T=\text{cost}} dp + \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_{p=\text{cost}} dT$$

Il primo principio, in termini di entalpia, dice che $dh = \delta q + v dp$, per cui quella diventa

$$\delta q = \left[\left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_{T=\text{cost}} - v \right] dp + \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_{p=\text{cost}} dT$$

Dividendo per dT ambo i membri di quest'ultima relazione, otteniamo infine

$$c = \frac{\delta q}{dT} = \left[\left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_{T=\text{cost}} - v \right] \frac{dp}{dT} + \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_{p=\text{cost}}$$

Questa equazione è valida per una qualunque trasformazione quasi statica che comporti una variazione di pressione dp ed una variazione di temperatura dT . Nel caso particolare di trasformazione a pressione costante ($dp=0$), si ha che

$$c_p = \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_{p=\text{cost}} = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_{p=\text{cost}}$$

dove c_p è appunto il **calore specifico a pressione costante**.

E' bene osservare due cose a proposito dei due calori specifici appena introdotti:

- nella definizione di c_v , si è usato il primo principio nella forma $du = \delta q - p dv$, che è valida nella doppia ipotesi che sia nullo ogni tipo di lavoro diverso da quello di compressione ed espansione e che sia costante il volume specifico; di conseguenza, il nome corretto per c_v sarebbe *calore specifico di una trasformazione a volume specifico costante ed in assenza di lavoro*;
- lo stesso vale per c_p , che quindi sarebbe un *calore specifico di una trasformazione a pressione costante ed in assenza di lavoro diverso da quello di compressione o espansione*;

Entrambi questi calori specifici sono delle proprietà interne (ovviamente specifiche) del sistema. In base alle definizioni, essi si misurano in **kJ/kgK** nel Sistema Internazionale oppure in **kcal/kgK** nel Sistema tecnico.

ALCUNE PARTICOLARI TRASFORMAZIONI

(pag. 48) Vogliamo adesso esaminare in maggiore dettaglio alcune particolari trasformazioni che un sistema chiuso può compiere. In tutti i casi, considereremo le seguenti ipotesi:

- lo stato di partenza sarà indicato con 1, mentre quello di arrivo con 2;
- il lavoro sarà esclusivamente lavoro meccanico di espansione o di compressione;
- l'energia potenziale esterna e l'energia cinetica esterna del sistema saranno sempre costanti.

Trasformazione adiabatica

Una **trasformazione adiabatica** è caratterizzata dal fatto che il sistema non scambia calore con l'ambiente: ciò significa che $Q_{1,2} = 0$ e quindi che il primo principio della termodinamica assume la formulazione $\Delta U_{1,2} = -L_{1,2}$. In base a questa relazione, *l'energia meccanica somministrata (o sottratta) al sistema, in una trasformazione adiabatica, si ritrova interamente come incremento (o diminuzione) di energia interna del sistema stesso.*

Se la trasformazione è finita e quasi statica, possiamo calcolare più esplicitamente il lavoro e scrivere quindi che

$$\Delta U_{1,2} = -L_{1,2} = -\int_1^2 p dV$$

Una trasformazione adiabatica quasi statica è rappresentabile anche nel piano di Clapeyron, però il suo andamento dipende strettamente dall'equazione di stato del sistema.

Ovviamente, ricordando che il calore specifico è stato definito come $c = \frac{\delta q}{dT}$, in una trasformazione adiabatica non può che risultare $c=0$.

Fisicamente, una trasformazione adiabatica si può pensare realizzata in un sistema delimitato da pareti che siano dei perfetti isolanti.

Esempio numerico

(pag. 61) Consideriamo un sistema pistone-cilindro che si trova in equilibrio termodinamico alla pressione atmosferica. Improvvisamente, sul pistone viene posato un peso di 85.3 kp. Il sistema raggiunge una nuova situazione di equilibrio con un abbassamento del pistone di 20.2 cm. L'area della superficie del pistone è di 160 m². Supponendo che non ci siano attriti tra pistone e cilindro e supponendo anche l'adiabaticità del sistema, vogliamo calcolare la variazione di energia interna del sistema.

Possiamo applicare il primo principio della termodinamica nella forma $\Delta U = U_{FIN} - U_{IN} = Q - L$, che però in questo caso si semplifica⁷: infatti, data l'adiabaticità, il sistema non scambia calore, per cui $Q=0$ e quindi

$$\Delta U = -L$$

Il lavoro subito dal sistema ($L < 0$) è pari al lavoro della forza peso che ha abbassato il pistone di 20.2 cm

$$L = \int_{V_{in}}^{V_{FIN}} p dV = \frac{F}{A} \Delta V = \frac{F}{A} (A \cdot \Delta x) = F \Delta x$$

Convertendo il kp in Newton, abbiamo che

$$1 \text{ kp} = 1 \text{ N} \cdot 9.807 \longrightarrow 85.3 \text{ kp} = 85.3 \text{ kcal} \cdot 9.807 = 836.54 \text{ N}$$

⁷ In realtà, sappiamo bene che la relazione $\Delta U = Q - L$ è già semplificata, in quanto si ritengono nulle le variazioni di energia potenziale e di energia cinetica.

Questa è dunque la forza (costante) agente sul pistone, la quale produce uno spostamento $\Delta x = 20.2 \text{ cm} = 0.202 \text{ m}$, per cui il lavoro compiuto è $L = F\Delta x = 169 \text{ kcal}$. Di conseguenza, la variazione di energia interna del sistema è pari a -169 kcal .

Trasformazione a volume costante

(pag. 49) Una **trasformazione a volume costante** si può pensare realizzata in un sistema delimitato da pareti rigide e fisse. Chiaramente, dato che risulta nullo il lavoro connesso a variazioni di volume, il primo principio assume la formulazione $\Delta U_{1,2} = Q_{1,2}$, in base alla quale *l'energia termica somministrata (o sottratta) al sistema si ritrova interamente come incremento (o diminuzione) di energia interna del sistema.*

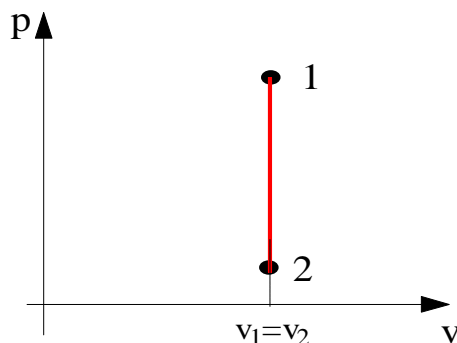
Una cosa interessante, in una trasformazione di questo tipo, è la seguente: in generale, il calcolo del calore scambiato in una trasformazione necessita della conoscenza della trasformazione stessa, stato per stato, e questo è possibile solo se la trasformazione è quasi statica; al contrario, quando il volume rimane costante, il calore scambiato è pari alla variazione $\Delta U_{1,2}$ dell'energia interna e quindi il suo calcolo necessita solo della conoscenza dello stato iniziale e dello stato finale. Di conseguenza, $Q_{1,2}$ si può calcolare anche lungo una trasformazione che non sia quella in esame, a patto che siano gli stessi lo stato di partenza e quello di arrivo. Allora, se la trasformazione considerata, pur essendo a volume costante, non è quasi statica, il calcolo di $Q_{1,2}$ può essere fatto lungo una qualsiasi trasformazione, sempre a volume costante, ma quasi statica, avente gli stessi stati iniziale e finale.

Ricordando allora che il calore specifico a volume costante è stato definito come $c_v = \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_{v=\text{cost}}$, possiamo scrivere che

$$Q_{1,2} = m \int_{T_1}^{T_2} c_v dT$$

dove è necessario considerare la massa m del sistema in quanto $Q_{1,2}$ è relativo all'intera massa del sistema mentre c_v fa riferimento all'unità di massa.

Se la trasformazione a volume costante avviene in modo quasi statico, è anche a volume specifico costante e quindi può essere rappresentata nel piano di Clapeyron con una retta parallela all'asse delle ordinate:



Si osserva che l'area sottesa dalla curva 1-2 è nulla, a conferma del fatto che è nullo il lavoro compiuto o subito dal sistema.

Trasformazione a pressione costante

(pag. 50) Una **trasformazione a pressione costante** (brevemente **isobara**) si può pensare realizzata in un sistema pistone-cilindro mantenendo invariate, durante la trasformazione, le forze agenti sul pistone. Come equazione della trasformazione si può usare indifferentemente l'espressione $dp = 0$ oppure l'espressione $p = \text{cost}$.

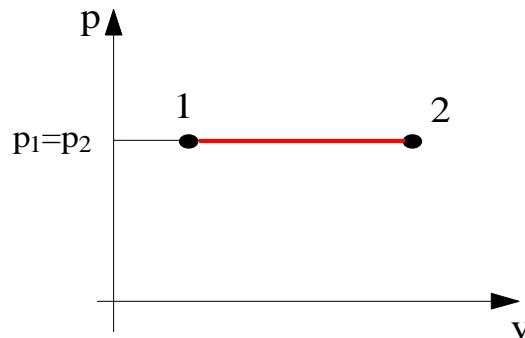
Affinché sia $p = \text{cost}$ durante la trasformazione, quest'ultima deve essere necessariamente quasi statica, per cui, per il calcolo del lavoro di variazione di volume, si può usare l'espressione

$$L_{1,2} = m \int_{v_1}^{v_2} p dv$$

da cui scaturisce evidentemente che

$$L_{1,2} = mp \int_{v_1}^{v_2} dv = mp(v_2 - v_1)$$

Nel piano di Clapeyron, questa trasformazione è ovviamente rappresentata da un segmento parallelo all'asse delle ordinate:



Se consideriamo adesso il primo principio della termodinamica, espresso in termini dell'entalpia e per una trasformazione infinitesima, abbiamo che $dh = \delta q + v dp$: essendo $dp=0$, questa diventa $dh = \delta q$ e quindi, per una trasformazione finita, abbiamo che $\Delta H_{1,2} = Q_{1,2}$: in base a questa relazione, l'energia termica somministrata (o sottratta) al sistema, durante una trasformazione isobara, si ritrova interamente come incremento (o diminuzione) di entalpia del sistema stesso.

Anche qui vale lo stesso discorso fatto per la trasformazione a volume costante: a pressione costante, il calcolo del calore scambiato, essendo quest'ultimo pari alla variazione di una grandezza di stato, necessita solo della conoscenza dello stato iniziale e dello stato finale: ricordando che il calore specifico a pressione costante è stato definito come $c_p = \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_{p=\text{cost}}$, possiamo scrivere che

$$Q_{1,2} = m \int_{T_1}^{T_2} c_p dT$$

Trasformazione a temperatura costante

(pag. 51) Una **trasformazione a temperatura costante** (brevemente **isoterma**) è una trasformazione certamente quasi statica e si può pensare realizzata in un sistema pistone-cilindro in equilibrio termico con una sorgente. Essa è definita dall'equazione $dT = 0$ ed è rappresentabile nel piano di Clapeyron, anche se il suo andamento dipende dall'equazione di stato $f(p, v, T) = 0$ che caratterizza il sistema.

Osserviamo, inoltre, che, in base alla definizione $c = \frac{\delta q}{dT}$, il calore specifico di una trasformazione isoterma vale $+\infty$ o $-\infty$ a seconda che il calore q scambiato dal sistema sia positivo (energia somministrata al sistema) o negativo (energia somministrata dal sistema all'ambiente).

Trasformazione ad energia interna costante

(pag. 52) Anche una trasformazione ad energia interna costante è senz'altro quasi statica. Essa è chiaramente definita dall'equazione $du = 0$. Se consideriamo il primo principio della termodinamica nella forma $du = \delta q - p dv$, osserviamo che una tale trasformazione si può ottenere in un sistema per il quale ogni elemento infinitesimo di trasformazione risulti caratterizzato da

$$dq = mpdv$$

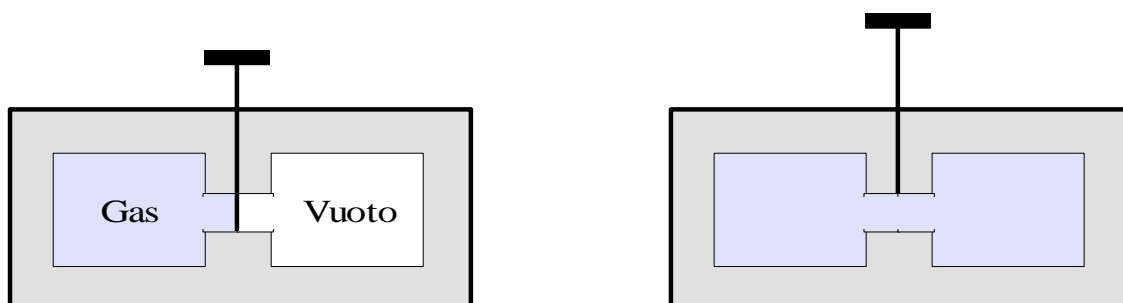
il che equivale a dire che si ha una somministrazione (sottrazione) di energia termica uguale alla contemporanea sottrazione (somministrazione) di energia meccanica connessa alla variazione di volume. In poche parole, tutta l'energia deve essere convertita da calore in lavoro (meccanico) o, viceversa, da lavoro in calore: in termini finiti, ciò significa che deve risultare $Q_{1,2} = L_{1,2}$.

Anche questo tipo di trasformazione è rappresentabile nel piano di Clapeyron, ma il suo andamento dipende ancora una volta dall'equazione di stato $f(p, v, u) = 0$ del sistema.

Trasformazione di sistema isolato

(pag. 52) Abbiamo già detto che un sistema si dice **isolato** quando, in ogni istante, risulta nullo lo scambio di ogni tipo di energia tra il sistema stesso e l'ambiente: ciò significa che $Q_{1,2} = L_{1,2} = 0$ e quindi, dal primo principio, che $U_1 = U_2 = \text{cost}$.

Un esempio di trasformazione in un sistema isolato è quello illustrato nella figura seguente:



Un recipiente contiene del gas ed è in connessione, mediante un rubinetto, con un recipiente in cui è stato prodotto il vuoto; aprendo il rubinetto, il gas si espande liberamente nel vuoto, raggiungendo una nuova condizione di equilibrio termodinamico; essendo le pareti adiabatiche, nonché rigide e fisse, il sistema è isolato.

Trasformazione politropica

(pag. 53) Una trasformazione si dice **politropica** se, nel piano di Clapeyron, la linea della trasformazione ha equazione del tipo

$$pv^n = \text{costante}$$

dove n , detto **esponente della politropica**, è un numero che può assumere qualunque valore tra $+\infty$ e $-\infty$.

Dato che quella equazione definisce la trasformazione in ogni suo punto, deduciamo che si tratta ancora una volta di una trasformazione quasi statica.

Il valore dell'esponente n determina il tipo di curva rappresentativa della trasformazione:

- quando $0 < n < +\infty$, la politropica è rappresentata da una iperbole;
- quando $-\infty < n < 0$, la politropica è rappresentata da una curva passante per l'origine degli assi;
- quando $n=0$, si ottiene evidentemente una isobara;
- quando $n=+\infty$ o $n=-\infty$, si ottiene invece una trasformazione a volume specifico costante.

Dato che le politropiche sono trasformazioni quasi statiche, il lavoro di variazione di volume è ancora una volta calcolabile mediante la relazione

$$L_{1,2} = m \int_{v_1}^{v_2} p dv$$

Possiamo però fare qualche passaggio in più. Infatti, se l'equazione di una generica politropica è $pv^n = \text{costante}$, deve sicuramente risultare

$$pv^n = p_1 v_1^n = p_2 v_2^n$$

da cui segue che $p = p_1 v_1^n \frac{1}{v^n}$ e quindi, sostituendo nell'espressione del lavoro, si ottiene

$$L_{1,2} = m \int_{v_1}^{v_2} p_1 v_1^n \frac{1}{v^n} dv = m p_1 v_1^n \int_{v_1}^{v_2} \frac{1}{v^n} dv$$

Quell'integrale può essere calcolato facilmente, ma è necessario distinguere due casi:

- quando $n \neq 1$, si ha che $L_{1,2} = m p_1 v_1^n \frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{v^{n-1}} \right]_{v_1}^{v_2} = m p_1 v_1 \frac{1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{n-1} \right]$

- quando, invece, $n=1$, si ha che $L_{1,2} = mp_1 v_1 \ln \frac{v_2}{v_1} \xleftarrow{\text{oppure}} L_{1,2} = mp_1 v_1 \ln \frac{p_2}{p_1}$

Esempio numerico

(pag. 61) Consideriamo un sistema di 4.57 kg che subisce una trasformazione politropica di esponente 1.35. Lo stato iniziale è caratterizzato da $p_1=3.54 \text{ atm}$ e $v_1=0.242 \text{ m}^3/\text{kg}$, mentre lo stato finale è caratterizzato da $p_2=1.88 \text{ atm}$. Vogliamo calcolare il volume specifico finale ed il lavoro compiuto nella trasformazione.

Per calcolare il volume specifico finale, ci basta ricordare che, per una generica politropica di esponente n , vale la relazione

$$pv^n = p_1 v_1^n = p_2 v_2^n$$

dalla quale possiamo ricavare che

$$v_2^n = \frac{p_1}{p_2} v_1^n = 0.277 \longrightarrow v_2 = 0.386 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

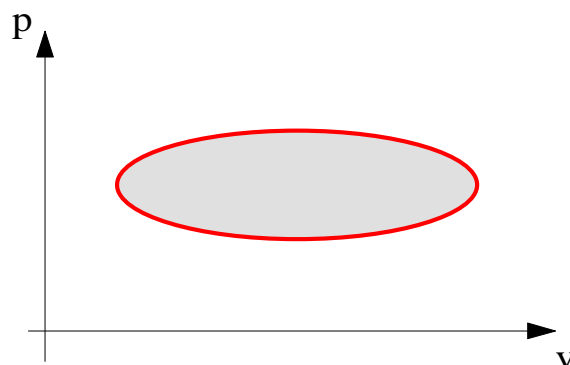
Noto il volume specifico finale è immediato il calcolo del lavoro; bisogna stare però attenti alle unità di misura: infatti, dobbiamo usare, per tutte le grandezze coinvolte, le unità di misura del SI, il che significa usare il kg per la massa, il Pa(=N/m²) per la pressione e il m³ per il volume:

$$L_{1,2} = mp_1 v_1 \frac{1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{n-1} \right] = 4.57 \cdot (3.54 \cdot 1.013 \cdot 10^5) \cdot 0.147 \cdot \frac{1}{0.35} \cdot \left[1 - \left(\frac{0.242}{0.386} \right)^{0.35} \right] = 1 \cdot 10^5 \text{ kJ}$$

Il segno positivo ci dice che il sistema ha ricevuto energia dall'ambiente.

Trasformazione ciclica

(pag. 55) Come già detto in precedenza, una **trasformazione ciclica** è tale da riportare il sistema nello stesso stato da cui era partito. La conseguenza più immediata di questo, essendo l'energia interna una funzione di stato, è che $\Delta U=0$ e quindi che $Q=L$, dove Q ed L sono, rispettivamente, la somma delle quantità di energia termica e la somma delle quantità di energia meccanica scambiate lungo il ciclo. In altre parole, l'energia termica complessivamente scambiata è pari all'energia meccanica complessivamente scambiata.



Nel caso in cui la trasformazione ciclica sia quasi statica, il lavoro è calcolabile con la formula

$$L = \oint pdV$$

dove il simbolo \oint sta ad indicare l'integrale esteso a tutto il ciclo. Da un punto di vista grafico, sappiamo già che, nel piano di Clapeyron, il *lavoro specifico* $\ell = \oint pdv$ non è altro che l'area racchiusa dalla linea della trasformazione ed è positivo o negativo a seconda che il verso di percorrenza di tale linea sia orario (si parla in questo caso di **ciclo diretto**) oppure antiorario (**ciclo inverso**): nel ciclo diretto, essendo $\ell > 0$, il sistema cede complessivamente energia meccanica all'ambiente, mentre nel ciclo inverso, essendo $\ell < 0$, il sistema acquista complessivamente energia meccanica dall'ambiente.

Ciclo diretto: rendimento

(pag. 56) Consideriamo dapprima un ciclo diretto: in questo caso, essendo $\ell > 0$, il sistema cede lavoro e tale lavoro, essendo $q = \ell$, è esattamente pari al calore ricevuto dall'ambiente, per cui, durante un ciclo, si ha semplicemente una trasformazione di energia termica in energia meccanica (da qui si comprende come tali cicli trovino applicazione nelle *macchine termiche motrici* o *impianti termici motori*).

A questo proposito, si definisce **rendimento** di un ciclo diretto il rapporto tra il lavoro complessivo del ciclo e la somma di tutte le quantità di energia termica assorbite durante il ciclo. Supponiamo allora di poter scomporre il ciclo in un numero K di trasformazioni, la generica delle quali sarà indicata con k . Sia I il numero di trasformazioni lungo le quali il sistema assorbe calore (con i generica trasformazione delle I) e sia J il numero di trasformazioni lungo le quali il sistema cede calore (con j generica trasformazione delle J). Indicato con A il numero di eventuali trasformazioni adiabatiche, durante le quali il sistema non scambia calore con l'ambiente, sarà ovviamente $A + I + J = K$. Con queste posizioni, il rendimento del ciclo, indicato con η , si definisce mediante la relazione

$$\eta = \frac{\sum_k L_k}{\sum_I Q_i}$$

Al numeratore abbiamo dunque il lavoro complessivo (compiuto o subito) del sistema durante l'intero ciclo, mentre al denominatore abbiamo solo il calore assorbito dal sistema durante il ciclo. D'altra parte, essendo $Q=L$ per definizione di ciclo, possiamo anche scrivere che

$$\sum_k L_k = \sum_I Q_i + \sum_J Q_j$$

per cui, sostituendo nell'espressione di η , otteniamo

$$\eta = \frac{\sum_I Q_i + \sum_J Q_j}{\sum_I Q_i}$$

Questa relazione mostra chiaramente che il rendimento termodinamico è compreso tra un valore minimo =0 ed un valore massimo =1. In realtà, vedremo più avanti che il limite teorico massimo per η non è 1, bensì il valore del rendimento del cosiddetto *ciclo di Carnot*.

Si tenga inoltre presente, in base alle convenzioni precedentemente stabilite, che le Q_i sono positive (in quanto si tratta di calore assorbito dal sistema) e le Q_j sono negative (calore ceduto dal sistema).

Lo scopo della tecnologia, in base all'espressione ricavata per η , è sempre quello di ridurre quanto più possibile il calore assorbito dalla macchina: osserviamo però che tale calore non potrà mai essere nullo in quanto, come si vedrà in seguito, questo violerebbe il secondo principio della termodinamica.

Esempio numerico

(pag. 62) Consideriamo 12.5 kg di un fluido che evolvono secondo un ciclo diretto. Tale ciclo è tale per cui il sistema riceve una quantità di calore pari a 750 kJ/kg e cede una quantità di calore pari a 560 kJ/kg. Vogliamo determinare il rendimento termodinamico del ciclo e l'energia meccanica ceduta in 20 cicli.

Per quanto riguarda il rendimento, possiamo applicare direttamente la relazione

$$\eta = \frac{\sum_I Q_i + \sum_J Q_j}{\sum_I Q_i} = \frac{\sum_I Q_i - \sum_J |Q_j|}{\sum_I Q_i}$$

dove I sono le trasformazioni in cui il sistema assorbe calore e J quelle in cui il sistema cede calore. In base ai dati della traccia⁸, ci basta dunque porre $\sum_I Q_i = 750 \cdot m$ e $\sum_J Q_j = -560 \cdot m$, da cui si ottiene che il rendimento è $\eta = 0.2533$.

Per quanto riguarda l'energia meccanica scambiata in un ciclo, essa è pari, in base al primo principio della termodinamica, alla quantità di calore complessivamente scambiata nello stesso ciclo. Possiamo dunque scrivere, in base ai dati della traccia, che il lavoro specifico scambiato, pari al calore specifico scambiato, vale

$$\ell_{\text{ciclo}} = \frac{L_{\text{ciclo}}}{m} = \sum_I \frac{Q_i}{m} + \sum_J \frac{Q_j}{m} = 190 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Il segno positivo indica che si tratta di energia ceduta dal sistema all'ambiente. Moltiplicando per 20 si ottiene il valore relativo a 20 cicli; moltiplicando poi per la massa del sistema si ottiene il lavoro non più riferito all'unità di massa:

$$L_{20} = 190 \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right) \cdot 20 \cdot 12.5 (\text{kg}) = 47.5 \cdot 10^3 (\text{kJ})$$

⁸ Si noti che la traccia fornisce i valori del calore specifico assorbito e ceduto dal sistema: il fatto che si tratti di calore specifico e non di calore non conta molto nel calcolo del rendimento, in quanto il rendimento si ottiene come rapporto di quantità aventi le stesse dimensioni. Bisogna invece tenerne conto nel calcolo successivo del lavoro scambiato durante il ciclo.

Esempio numerico

(pag. 62) In un ciclo diretto vengono scambiata le seguenti quantità di calore: + 356 kcal, +428 kcal, -520 kcal, +83.4 kcal. Vogliamo determinare il lavoro complessivamente scambiato nel ciclo ed il rendimento termodinamico.

La risoluzione è immediata:

$$\eta = \frac{L_{\text{tot}}}{Q_{\text{ass}}} = \frac{\sum_I Q_i + \sum_J Q_j}{\sum_I Q_i} = \frac{\sum_I Q_i - \sum_J |Q_j|}{\sum_I Q_i} = \frac{(356 + 428 + 83.4) - 520}{(356 + 428 + 83.4)} = 0.4$$

Il numeratore del rendimento è il lavoro complessivamente scambiato nel ciclo, pari al calore complessivamente scambiato.

Ciclo inverso: coefficiente di effetto utile e coefficiente di prestazione

(pag. 57) Consideriamo adesso un **ciclo inverso**: avendo detto che, in questo caso, risulta $\ell < 0$, il sistema riceve energia meccanica dall'ambiente e tale energia, essendo sempre $q = \ell$, è esattamente pari al calore che successivamente il sistema cede all'ambiente. Quindi, in un ciclo inverso, si ha una trasformazione di energia meccanica in energia termica.

Spesso, nelle applicazioni in cui si usano cicli inversi, ha importanza conoscere o le quantità di calore ricevute dal sistema (*macchine frigorifere o impianti frigoriferi*) oppure le quantità di calore cedute dal sistema (come nelle *pompe di calore*).

Nel caso di ciclo inverso per una macchina frigorifera, *si definisce **coefficiente di effetto utile** il rapporto tra la somma di tutte le quantità di calore assorbite ed il valore assoluto del lavoro complessivo del ciclo.* Analiticamente, adottando la stessa simbologia del paragrafo precedente, il coefficiente di effetto utile, indicato con ε , risulta essere definito dalla relazione

$$\varepsilon = \frac{\sum_I Q_i}{\left| \sum_k L_k \right|}$$

In pratica, si tratta dell'inverso del rendimento di un ciclo diretto, con l'aggiunta del valore assoluto a denominatore per ottenere una quantità positiva. Ricordando anche che

$$\sum_k L_k = \sum_I Q_i + \sum_J Q_j$$

possiamo anche scrivere che

$$\varepsilon = \frac{\sum_I Q_i}{\left| \sum_I Q_i + \sum_J Q_j \right|}$$

Nel caso, invece, di ciclo inverso per una pompa di calore, si definisce **coefficiente di prestazione** (o anche rapporto di moltiplicazione termica) il rapporto tra la somma di tutte le quantità di calore cedute dal sistema ed il lavoro complessivo del ciclo. Analiticamente, questo parametro è dunque definito mediante la relazione

$$r = \frac{\sum_j Q_j}{\sum_k L_k}$$

o anche, esplicitando ancora una volta il denominatore, dalla relazione

$$r = \frac{\sum_j Q_j}{\sum_i Q_i + \sum_j Q_j}$$

Si nota subito che, a differenza del rendimento, sia il coefficiente ε sia il coefficiente r possono assumere valori maggiori di 1: in particolare, si osserva che $0 < \varepsilon < \infty$ e $1 < r < \infty$.

Come ultima considerazione, osserviamo che nelle tre definizioni appena fornite compaiono solo grandezze estensive, per cui per ciascuno dei tre coefficienti è possibile ricavare il corrispondente valore specifico (cioè riferito all'unità di massa): basta dividere per la massa del sistema considerato.

Esempio numerico

(pag. 62) In un ciclo frigorifero, vengono sottratte all'ambiente 742 kcal. Il ciclo richiede una somministrazione di energia meccanica pari a 0.25 kWh. Vogliamo calcolare il coefficiente di effetto utile e la quantità di calore ceduta dal sistema all'ambiente.

Possiamo direttamente applicare la definizione del coefficiente di effetto utile:

$$\varepsilon = \frac{Q_{\text{ass}}}{|L_{\text{tot}}|} = \frac{742 \text{ (kcal)}}{0.25 \text{ (kWh)}} = \frac{742 \text{ (kcal)}}{0.25 \cdot 859.8 \text{ (kcal)}} = 3.452$$

Per quanto riguarda il calore ceduto dal sistema all'ambiente, ci basta considerare che, in base al primo principio, il lavoro complessivo scambiato dal sistema è pari al calore complessivamente scambiato, per cui

$$L_{\text{tot}} = Q_{\text{tot}} = Q_{\text{ced}} + Q_{\text{ass}} \longrightarrow Q_{\text{ced}} = L_{\text{tot}} - Q_{\text{ass}} = (-0.25 \cdot 859.8) - 742 = -956 \text{ (kcal)}$$

Il segno negativo di Q_{ced} ci conferma che si tratta di calore ceduto dal sistema all'ambiente.

LIMITI DEL PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

(pag.59) Concludiamo il discorso sul primo principio della termodinamica evidenziando i suoi principali limiti.

In generale, si è visto che questo principio non rappresenta altro che un bilancio di energia: esso indica infatti che, in una qualsiasi trasformazione, la somma algebrica delle energie scambiate dal sistema è pari alla variazione dell'energia interna del sistema stesso. Tuttavia, tale principio non dà soluzione ai seguenti due problemi:

- 1) in primo luogo, *esso non individua il verso nel quale avvengono le trasformazioni spontanee*: per esempio, supponiamo di avere due corpi, a diversa temperatura, posti in contatto; il primo principio afferma che è possibile un passaggio di calore sia dal corpo più caldo a quello più freddo sia in verso opposto, quando invece l'esperienza mostra chiaramente che questa seconda evenienza non è possibile;
- 2) in secondo luogo, *esso non stabilisce eventuali limitazioni alla conversione del calore in lavoro*: il primo principio non pone alcuna restrizione alla possibilità di convertire con continuità lavoro in calore o calore in lavoro, mentre l'esperienza mostra che il secondo processo non avviene mai con rendimento unitario;
- 3) in terzo luogo, *esso non prevede, per un sistema in condizioni di non equilibrio termodinamico, quale sarà la condizione di equilibrio termodinamico finale tra tutte quelle compatibili con il suo enunciato*.

Vedremo tra poco che tutti e tre questi problemi trovano risposta nel secondo principio della termodinamica.

2° principio della termodinamica per sistemi chiusi

ENUNCIATI ASSIOMATICI DEL 1° E DEL 2° PRINCIPIO

(pag. 65) Adesso intendiamo fornire una impostazione di tipo assiomatico⁹ sia del 1° sia del 2° principio della termodinamica.

1° assioma - Per ogni sistema in equilibrio termodinamico, è definibile una proprietà interna estensiva, detta **energia interna** (simbolo: **U**); per un *sistema chiuso* (che cioè non scambia materia con l'ambiente) che sia anche in quiete, le variazioni di questa proprietà sono date dalle relazioni

$$\Delta U = U_{\text{FIN}} - U_{\text{IN}} = Q - L$$

$$dU = \delta Q - \delta L$$

Se il sistema considerato presenta 1 solo componente, tali due relazioni possono essere fornite in termini specifici (cioè con riferimento all'unità di massa):

$$\Delta u = u_{\text{FIN}} - u_{\text{IN}} = q - \ell$$

$$du = \delta q - \delta \ell$$

2° assioma - In seguito a qualsiasi trasformazione, l'energia totale E ($E = E_c + E_p + U$) di ogni *sistema isolato* (che cioè non scambia né materia né energia con l'esterno) rimane costante: in termini analitici, risulta cioè che $E_{\text{SIST ISOL}} = \text{costante}$ ovvero $\boxed{\Delta E_{\text{SIST ISOL}} = 0}$. Se il sistema è in quiete, l'energia totale è $E = U$ (pari cioè all'energia interna) e quindi la proposizione di prima diventa $\Delta U_{\text{SIST ISOL}} = 0$.

3° assioma - Per ogni sistema in condizioni di equilibrio termodinamico, è definibile una proprietà interna estensiva, detta **entropia** (simbolo: **S**); per *trasformazioni reversibili*, le variazioni di questa proprietà sono date dalle relazioni

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

$$\Delta S = S_{\text{FIN}} - S_{\text{IN}} = \int_{\text{IN}}^{\text{FIN}} \frac{\delta Q}{T}$$

dove T è la *temperatura assoluta* (misurata cioè in gradi Kelvin).

⁹ Ricordiamo che un *assioma* è una proposizione evidente di per sé, che non ha bisogno di dimostrazione

Se il sistema considerato presenta 1 solo componente, le due relazioni precedenti possono essere fornite in termini specifici:

$$ds = \frac{\delta q}{T}$$

$$\Delta s = s_{\text{FIN}} - s_{\text{IN}} = \int_{\text{IN}}^{\text{FIN}} \frac{\delta q}{T}$$

Dalla relazione $ds = \frac{\delta Q}{T}$ si deduce che l'entropia S si misura in **kJ/K** nel Sistema Internazionale e in **kcal/K** nel Sistema Tecnico; l' **entropia specifica**, invece, si misura, rispettivamente, in **kJ/kgK** nel e in **kcal/kgK**.

Osserviamo inoltre che, in tali unità di misura, il grado Kelvin non è sostituibile con il grado centigrado, in quanto non sono presenti, nelle definizioni, delle differenze di temperatura.

4° assioma - In seguito a qualsiasi trasformazione, la variazione ΔS di entropia di un *sistema isolato* è positiva e tende a 0 per le trasformazioni che tendono ad essere reversibili:

$$\Delta S_{\text{SIST ISOL}} \geq 0$$

La variazione ΔS di entropia prende spesso il nome di **produzione di entropia** o anche *produzione entropica* in quanto, come dice l'ultimo assioma, si tratta di una quantità, per un sistema isolato, a valori sempre NON negativi.

Questi dunque sono i 4 assiomi attraverso i quali vengono espressi il primo ed il secondo principio della termodinamica.

Facciamo osservare che tali assiomi sono stati riferiti solo a sistemi isolati: questo fatto, come si vedrà in seguito, non costituisce alcuna limitazione alla generalità dei due principi, in quanto è evidente che un qualunque sistema, unito al suo ambiente, costituisce senz'altro un sistema isolato. Possiamo cioè scrivere, riprendendo il 4° assioma e considerando che l'entropia è una grandezza estensiva per la quale vale la proprietà additiva, che

$$\Delta S_{\text{SIST ISOL}} = \Delta S_{\text{SIST} + \text{AMB}} = \Delta S_{\text{SIST}} + \Delta S_{\text{AMB}} \geq 0$$

oppure anche, con riferimento ad una generica trasformazione tra uno stato iniziale ed uno stato finale, che

$$\Delta S_{\text{SIST}} + \Delta S_{\text{AMB}} = (S_{2,\text{SIST}} - S_{1,\text{SIST}}) + (S_{2,\text{AMB}} - S_{1,\text{AMB}}) \geq 0$$

Cerchiamo di capire cosa dicono queste ultime due relazioni. Il 4° assioma dice che, se la trasformazione considerata è reversibile, risulta $\Delta S_{\text{SIST ISOL}} = 0$, il che equivale a dire che $\Delta S_{\text{SIST}} = -\Delta S_{\text{AMB}}$: possiamo cioè affermare che per una qualunque trasformazione reversibile, la variazione di entropia dell'ambiente è uguale ed opposta alla variazione di entropia del sistema.

Se, invece, la trasformazione considerata è irreversibile, allora quelle due relazioni stabiliscono che le variazioni di entropia dell'ambiente e del sistema sono sempre

tali che la loro somma algebrica (ossia la variazione complessiva di entropia) risulti positiva. Ovviamente, questo fatto non esclude che o l'ambiente o il sistema abbia una variazione negativa di entropia: se, ad esempio, risulta $\Delta S_{\text{SIST}} < 0$, allora dovrà necessariamente risultare $\Delta S_{\text{AMB}} > |\Delta S_{\text{SIST}}| > 0$, in modo che la somma algebrica delle due variazioni risulti comunque positiva.

Calcolo della variazione di entropia

(pag. 68) La possibilità di calcolare le variazioni di entropia durante le trasformazioni viene fornita dal 3° assioma, in base al quale, come si è visto, per un trasformazione reversibile, sussistono le seguenti relazioni:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad \xrightarrow{\text{in termini specifici}} \quad ds = \frac{\delta q}{T}$$

$$\Delta S = S_{\text{FIN}} - S_{\text{IN}} = \int_{\text{IN}}^{\text{FIN}} \frac{\delta Q}{T} \quad \xrightarrow{\text{in termini specifici}} \quad \Delta s = s_{\text{FIN}} - s_{\text{IN}} = \int_{\text{IN}}^{\text{FIN}} \frac{\delta q}{T}$$

Queste relazioni sono valide per una qualsiasi trasformazione reversibile, ma questo non costituisce una limitazione, in quanto anche l'entropia è una grandezza di stato, che cioè dipende solo dallo stato iniziale e da quello finale della trasformazione e non dalla trasformazione stessa: di conseguenza, *conoscendo stato iniziale e stato finale della trasformazione reale, il corrispondente dS è calcolabile sostituendo al processo reale un qualsiasi processo fittizio reversibile, anche completamente diverso da quello reale, che però abbia lo stesso stato iniziale e lo stesso stato finale*. Una volta individuata questa trasformazione fittizia, basta applicare le relazioni sopracitate e si ottiene il ΔS ricercato.

Se il sistema considerato è semplice (cioè è chiuso e sono trascurabili gli effetti gravitazionali, cinetici, vibrazionali e così via), è conveniente, per il calcolo del ΔS , la scelta di una trasformazione con lavoro SOLO di variazione di volume: in questo caso, considerando che il primo principio è esprimibile, in forma infinitesima ed in termini specifici, come $du = \delta q - \delta \ell = du = \delta q - p dv$, basta dividere per T per ottenere che

$$\frac{du}{T} = \frac{\delta q}{T} - p \frac{dv}{T} = ds - p \frac{dv}{T} \longrightarrow \boxed{ds = \frac{du}{T} + p \frac{dv}{T}}$$

L'equazione così ottenuta prende il nome di **1° equazione di Gibbs**.

Se poi consideriamo la definizione $h = u + pv$ dell'*entalpia specifica*, possiamo scrivere, differenziando, che $dh = du + pdv + vdp$ e quindi, dividendo ancora una volta per T , otteniamo che

$$\frac{dh}{T} = \frac{du}{T} + p \frac{dv}{T} + v \frac{dp}{T} = ds + v \frac{dp}{T} \longrightarrow \boxed{ds = \frac{dh}{T} - v \frac{dp}{T}}$$

Questa seconda equazione prende il nome di **2° equazione di Gibbs**.

Tali due equazioni consentono il calcolo del ΔS , tramite integrazione, a patto di conoscere le relazioni funzionali tra le grandezze che compaiono nei secondi membri.

Esempio

(pag. 70) Facciamo subito un esempio concreto di calcolo di variazione di entropia. Consideriamo perciò il caso di una **sorgente termica**¹⁰, alla temperatura T , che scambia una quantità di calore Q . Lo stato finale della sorgente è chiaramente caratterizzato da $T_{\text{FIN}} = T_{\text{IN}} = T$ e, in base al primo principio $\Delta u = q - \ell$, essendo $\ell = pdv = 0$, da $u_{\text{FIN}} = u_{\text{IN}} + \frac{Q}{m}$. Possiamo allora usare la prima equazione di Gibbs per il calcolo del ΔS :

$$ds = \frac{du}{T} + p \frac{dv}{T} = \frac{du}{T} \longrightarrow dS = m \frac{du}{T} \longrightarrow \Delta S = \int_{\text{IN}}^{\text{FIN}} m \frac{du}{T} = \frac{m}{T} \int_{\text{IN}}^{\text{FIN}} du = \frac{m}{T} \Delta u = \frac{\Delta U}{T} = \frac{Q}{T}$$

La variazione di entropia è dunque pari al rapporto tra il calore scambiato dalla sorgente e la temperatura della sorgente stessa. Evidentemente, il ΔS sarà allora positivo o negativo a seconda della direzione del flusso di calore Q .

E' interessante osservare che la relazione $ds = \frac{\delta q}{T}$ non vale solo per le trasformazioni reversibili, come affermato dal 3° assioma, ma anche per le trasformazioni internamente reversibili (che, ricordiamo, sono quasi statiche ed hanno effetti dissipativi interni nulli). Infatti, se la trasformazione è internamente reversibile, gli eventuali effetti dissipativi saranno solo esterni al sistema (quindi interni all'ambiente); la variazione di entropia del sistema, essendo funzione solo dello stato iniziale e di quello finale, è la stessa che si avrebbe in caso di effetti dissipativi esterni nulli, ossia nel caso di completa reversibilità.

Un tipo di trasformazione particolarmente importante è quella *adiabatica*, che è caratterizzata da $\delta Q=0$: evidentemente, se $\delta Q=0$ e se la trasformazione è reversibile o internamente reversibile, risulta $dS=0$ e quindi $S_{\text{FIN}} = S_{\text{IN}}$. Possiamo dunque affermare che ogni trasformazione adiabatica internamente reversibile è isoentropica. Questo risultato sarà molto utile in seguito.

Al contrario, se la trasformazione adiabatica è irreversibile, ci accorgiamo facilmente che risulterà sempre $S_{\text{FIN}} > S_{\text{IN}}$: infatti, un sistema che sia sottoposto ad un simile processo, per definizione non scambia calore con l'ambiente, con il quale invece può scambiare solo lavoro; supponiamo allora che questo lavoro venga scambiato con un *serbatoio di energia meccanica* (ossia un sistema chiuso ed adiabatico, ad entropia costante, in grado di scambiare una qualsiasi quantità di energia meccanica): l'insieme del sistema e del serbatoio costituisce un sistema certamente isolato, per il quale risulta perciò (4° postulato) che

$$\Delta S_{\text{SIST ISOL}} = \Delta S_{\text{SIST}} + \Delta S_{\text{SERB}} = (S_{\text{F,SIST}} - S_{\text{I,SIST}}) + (S_{\text{2,SERB}} - S_{\text{1,SERB}}) > 0$$

Ma un serbatoio di energia meccanica è, per definizione, tale che $\Delta S_{\text{SERB}} = 0$, per cui risulta $S_{\text{F,SIST}} > S_{\text{I,SIST}}$ come anticipato.

¹⁰ Ricordiamo che per **sorgente termica** si intende un sistema chiuso, a pareti rigide e fisse, che non scambia lavoro ed è in grado di scambiare una qualsiasi quantità di calore senza che vari la sua temperatura. Esempi di sorgenti termiche possono essere l'atmosfera oppure l'acqua del mare.

In conclusione, possiamo affermare che per una generica trasformazione adiabatica, risulta sempre $\Delta S \geq 0$, dove il segno di uguaglianza vale per le sole trasformazioni reversibili o almeno internamente reversibili.

Esempio numerico: lavoro di elica

(n° 3 pag. 95) Consideriamo un contenitore a pareti rigide, fisse e adiabatiche, contenente 0.202 kg di un fluido alla temperatura di 60°C. Per mezzo di un agitatore sono somministrati al fluido 3.2 kJ. Vogliamo calcolare la variazione di entropia del fluido, ritenendo che per esso risulti $c_v = \text{cost} = 0.71 \text{ kJ/kgK}$.

Questo è un classico problema in cui un sistema riceve, dall'ambiente, dell'energia sotto forma di **lavoro di elica**. Il sistema non scambia calore con l'ambiente, per cui, in base al primo principio della termodinamica, possiamo scrivere che

$$\Delta U = Q - L = -L \xrightarrow{\text{in termini specifici}} \Delta u = -\frac{L}{m} = -\frac{-3.2 \text{ kJ}}{0.202 \text{ kg}} = 15.8 \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right)$$

Ricordiamo che il segno negativo per il lavoro di elica deriva dal fatto che si tratta di energia che il sistema riceve dall'ambiente: abbiamo infatti osservato in precedenza che, per i sistemi chiusi, il lavoro di elica può essere solo subito dal sistema.

Vediamo adesso a cosa ci serve la conoscenza della variazione di energia interna specifica.

Dovendo calcolare la variazione di entropia del sistema, possiamo applicare la 1° equazione di Gibbs, in base alla quale

$$ds = \frac{du}{T} + p \frac{dv}{T}$$

Dato che non abbiamo variazioni di volume ($dv=0$), possiamo scrivere che $ds = \frac{du}{T}$, da cui deduciamo che la variazione totale di entropia del sistema è

$$\Delta S = \int_{\text{in}}^{\text{fin}} m \frac{du}{T} = m \int_{\text{in}}^{\text{fin}} \frac{du}{T}$$

Ci serve a questo punto una espressione di du in funzione della temperatura. Questa espressione, come si vedrà più avanti, è la seguente:

$$du = c_v dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v=\text{cost}} - p \right] dv$$

Questa relazione, apparentemente complicata, è in realtà semplificata, in questo caso, dal fatto che $dv=0$: da qui consegue che $du = c_v dT$ e quindi, tornando all'espressione di ΔS , che

$$\Delta S = m \int_{\text{in}}^{\text{fin}} \frac{c_v dT}{T}$$

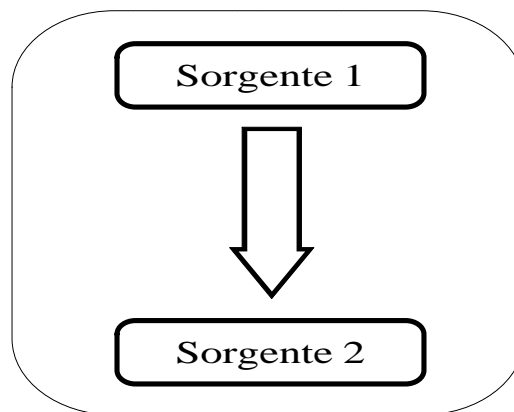
In generale, quell'integrale può non essere semplice da calcolare, data la dipendenza di c_v dalla temperatura. Tuttavia, la traccia ci consente di ritenere c_v costante, per cui l'integrazione diventa immediata:

$$\Delta S = mc_v \ln \frac{T_f}{T_i}$$

In questa espressione, l'unica incognita è la temperatura finale del fluido (quella iniziale è di 60°C): d'altra parte, essendo $du = c_v dT$ ed essendo $c_v = \text{cost}$, possiamo immediatamente scrivere che $\Delta u = c_v \Delta T$: da qui, dato che conosciamo Du , possiamo calcolare la temperatura finale, che risulta essere $T_f = 355 \text{ K}$. Nota questa informazione, possiamo finalmente calcolare la variazione di entropia: risulta $\Delta S = 0.093 \text{ kJ}$.

VERSO DELLE TRASFORMAZIONI - ENUNCIATO DI CLAUSIUS

(pag. 72) Consideriamo il caso di due sorgenti S_1 ed S_2 , rispettivamente alle temperature T_1 e T_2 con $T_1 \neq T_2$, che scambiano una quantità di calore $|Q|$:



Supponiamo, in particolare, che questo calore venga ceduto dalla sorgente 1 alla sorgente 2: dato che lo scambio di temperatura avviene a seguito di una differenza di temperatura non infinitesima, sicuramente la trasformazione non è quasi statica e quindi è irreversibile.

In base all'esempio visto nel paragrafo precedente, possiamo immediatamente calcolare la variazione di entropia delle due sorgenti: la sorgente 1 cede calore, per cui risulta $\Delta S_1 = -\frac{|Q|}{T_1}$, mentre

la sorgente 2 acquista calore, per cui risulta $\Delta S_2 = +\frac{|Q|}{T_2}$.

Se consideriamo il sistema isolato costituito dalle due sorgenti, possiamo inoltre scrivere che la sua variazione di entropia (vale la proprietà additiva) è

$$\Delta S_{1+2} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -\frac{|Q|}{T_1} + \frac{|Q|}{T_2} = |Q| \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

D'altra parte, il 4° assioma ci dice che, per una trasformazione irreversibile, deve essere $\Delta S_{1+2} > 0$, il che accade, in base all'ultima relazione, solo se $T_1 > T_2$: abbiamo dunque dimostrato che *il calore può fluire spontaneamente solo da una sorgente a temperatura più elevata verso una sorgente a temperatura inferiore.*

Il passaggio inverso non è possibile in quanto violerebbe il 2° principio (e, in particolare, il 4° assioma). Questo non è altro che il **postulato di Clausius**, in base al quale *in natura avvengono spontaneamente solo i processi che comportano un aumento di entropia, mentre non avvengono spontaneamente quelli che comporterebbero una diminuzione di entropia.*

Esempio numerico

(n° 1 pag. 94) Un sistema isolato è costituito da due sorgenti termiche rispettivamente a 85.2°C e 25.4°C. Vogliamo calcolare la variazione complessiva di entropia conseguente ad uno scambio di energia termica di 45kJ.

In primo luogo, in base all'enunciato di Clausius, è chiaro che il passaggio di calore avviene dalla sorgente 1, a temperatura 85.2°C, alla sorgente 2, a temperatura 25.4°C. La sorgente 1, che cede calore, subisce una variazione di entropia pari a $\Delta S_1 = -|Q|/T_1$, mentre la sorgente 2 subisce una variazione di entropia pari $\Delta S_2 = +|Q|/T_2$.

Essendo il sistema isolato, la somma di tali variazioni costituisce la variazione complessiva di entropia: ricordando che l'entropia si misura in kJ/K, dobbiamo convertire le temperature in °C in temperatura assolute, dopo di che possiamo scrivere che

$$\Delta S_{1+2} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -\frac{|Q|}{T_1} + \frac{|Q|}{T_2} = |Q| \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = 45 \cdot \left(\frac{1}{358.2} - \frac{1}{298.4} \right) = -0.02 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

Esempio numerico

(n° 2 pag. 95) Un sistema isolato è costituito da tre sorgenti termiche rispettivamente a 350°C, 400°C e 450°C. Vogliamo calcolare la variazione complessiva di entropia conseguente ad uno scambio di energia termica di 200kcal tra la sorgente a 450°C e la sorgente a 350°C nei seguenti due casi:

- nel caso che lo scambio avvenga direttamente tra le suddette due sorgenti (senza cioè interessare la terza sorgente);
- nel caso che lo scambio avvenga attraverso la sorgente 400°C (cioè prima quella a 450°C scambia 200 kcal con quella a 400°C, poi questa scambia le 200 kcal con quella a 350°C).

Il caso (a) è identico al caso precedente, per cui possiamo direttamente applicare la formula (avendo cura di esprimere le temperature in K e il calore in kJ):

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -\frac{|Q|}{T_1} + \frac{|Q|}{T_2} = |Q| \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = (200 \cdot 4.187) \cdot \left(\frac{1}{450 + 273} - \frac{1}{350 + 273} \right) = -0.186 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

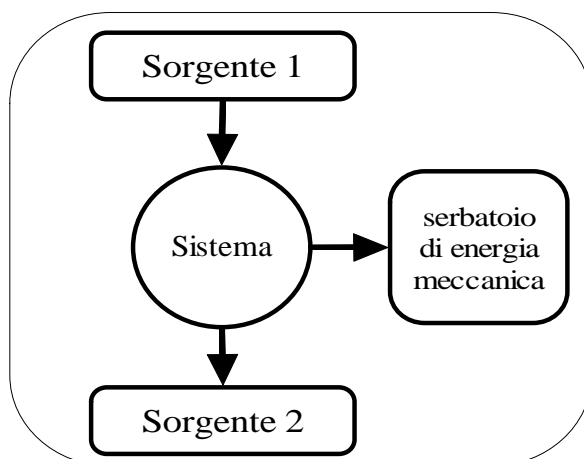
Adesso vediamo come cambiano le cose se viene interessata anche la terza sorgente: la formula da applicare è la stessa, salvo a considerare due passaggi:

$$\Delta S_{1 \rightarrow 3 \rightarrow 2} = \Delta S_{1 \rightarrow 3} + \Delta S_{3 \rightarrow 2} = \left(-\frac{|Q|}{T_1} + \frac{|Q|}{T_3} \right) + \left(-\frac{|Q|}{T_3} + \frac{|Q|}{T_2} \right) = \Delta S_{1 \rightarrow 2}$$

E' evidente che il risultato è lo stesso di prima.

RENDIMENTO MASSIMO DI UNA MACCHINA MOTRICE ED ENUNCIATO DI KELVIN-PLANCK

(pag. 74) Consideriamo lo schema di una **macchina motrice** illustrato nella figura seguente:



La macchina motrice scambia calore con le sorgenti 1 e 2 (aventi temperature, rispettivamente, T_1 e T_2 con $T_1 > T_2$) e scambia lavoro con un **serbatoio di energia meccanica** (entropia costante). Il nostro obiettivo è calcolare il rendimento massimo ottenibile dalla macchina.

In primo luogo, osserviamo che il complesso delle due sorgenti, della macchina e del serbatoio di energia meccanica costituisce un sistema certamente isolato; a tale sistema applichiamo sia il primo sia il secondo principio della termodinamica (in particolare il 4° assioma):

- in base al primo principio, se indichiamo con Q_1 la quantità totale di calore assorbita dal sistema e con Q_2 il modulo della quantità di calore ceduta durante un ciclo, possiamo scrivere che $\Delta U = 0 = Q - L$ e quindi che

$$Q = Q_1 - Q_2 = L$$

- in base, poi, al secondo principio, possiamo anche scrivere che

$$\Delta S_{\text{SIST ISOL}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_{\text{SIST}} + \Delta S_{\text{SERB}} \geq 0$$

D'altra parte, il serbatoio di energia meccanica non subisce, per definizione, variazioni di entropia ed inoltre abbiamo in precedenza visto quanto valgono le variazioni di entropia delle due sorgenti: possiamo dunque perfezionare l'ultima relazione scrivendo che

$$-\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \Delta S_{\text{SIST}} \geq 0$$

Ancora, considerando che stiamo facendo riferimento anche ad un ciclo, è chiaro che anche il sistema non subisce variazione di entropia (quest'ultima è infatti una grandezza di stato): possiamo dunque concludere che

$$-\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \geq 0 \xrightarrow{\text{da cui}} \frac{T_1 - T_2}{T_1} \geq \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

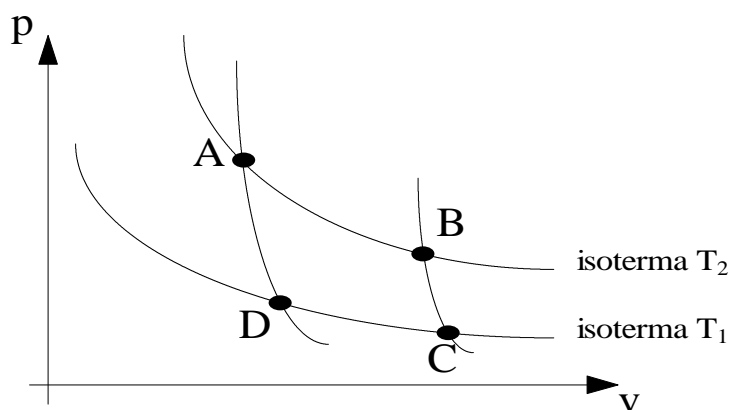
Applicando adesso la definizione di rendimento termodinamico di una macchina motrice, abbiamo che

$$\eta = \frac{(\text{lavoro complessivo})}{(\text{calore assorbito})} = \frac{L}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Vediamo di capire cosa ci dice questo risultato: il valore massimo del rendimento è

$$\eta_{\text{MAX}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

(quantità che prende il nome di **rendimento di Carnot** per motivi che tra un attimo saranno chiariti) ed è raggiungibile solo se il ciclo seguito dalle macchine operanti è di tipo reversibile (nel quale caso vale infatti il segno di uguaglianza derivante dal 4° assioma). Per ottenere tale rendimento massimo, la macchina, dovendo scambiare calore reversibilmente solo con le due sorgenti, deve necessariamente seguire un ciclo costituito da due isoterme e da due adiabatiche reversibili:



Una volta realizzato tale ciclo di Carnot, il rendimento sarà dunque massimo ed il suo valore dipenderà esclusivamente dalle temperature delle due sorgenti, mentre sarà indipendente dal tipo di macchina che opera. Di

conseguenza, $\eta_{\text{MAX}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ rappresenta il limite ideale superiore, praticamente irraggiungibile, di qualsiasi dispositivo tendente a convertire energia termica in energia meccanica.

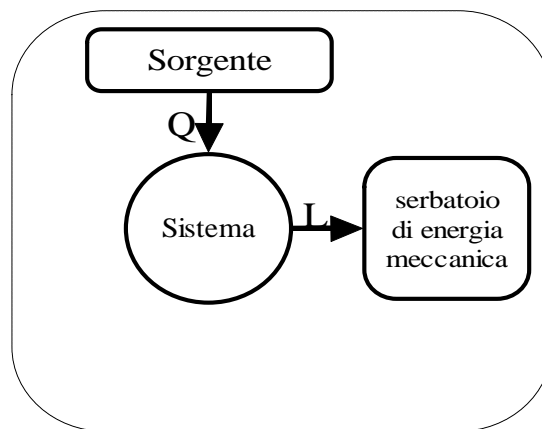
Abbiamo dunque ottenuto qualcosa in più di quanto avevamo detto in precedenza quando abbiamo introdotto il concetto di rendimento: infatti, in quel caso abbiamo osservato che il valore massimo teorico di η era 1, mentre adesso abbiamo appurato che il valore massimo teorico è in realtà il rendimento di Carnot. Tutto ciò deriva dal secondo principio della termodinamica, che quindi penalizza drasticamente la conversione di calore in lavoro, in quanto bisogna considerare che la temperatura T_1 è, nella pratica, limitata superiormente dalle caratteristiche dei materiali costituenti le macchine, mentre la temperatura T_2 può assumere, come valore minimo, quello della temperatura ambiente.

A queste considerazioni, aggiungiamo anche il fatto che, nelle macchine reali, sono presenti molteplici cause di irreversibilità, dovute anche alla non quasi staticità degli scambi termici ed ai vari effetti dissipativi, il che limita ulteriormente il rendimento di conversione.

Quanto appena esposto consente dunque di ottenere, per via deduttiva, il **postulato di Kelvin-Planck**, il quale afferma che *non è possibile realizzare un processo ciclico il cui solo risultato sia quello di sottrarre calore da una sorgente e di convertire tale calore in lavoro; al contrario, è possibile il processo inverso, ossia la completa trasformazione di lavoro in calore*.

Possiamo verificare facilmente la veridicità di queste affermazioni.

Per realizzare una conversione integrale di calore in lavoro, potremmo pensare di utilizzare uno schema del tipo seguente:

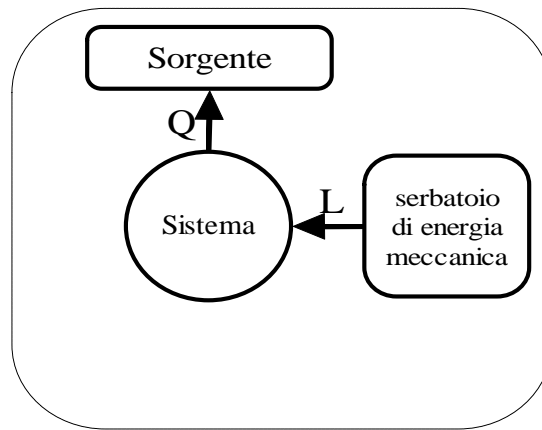


In questo caso, il sistema sottrae calore alla sorgente e lo converte completamente in lavoro: si avrebbe allora

$$\Delta S_{\text{SIST ISOL}} = \Delta S_{\text{SORG}} + \Delta S_{\text{SIST}} + \Delta S_{\text{SERB}} = -\frac{Q}{T} + 0 + 0 = -\frac{Q}{T} < 0$$

il che contrasta con il 4° assioma, in base al quale deve sempre essere $\Delta S_{\text{SIST ISOL}} \geq 0$.

Al contrario, per realizzare una conversione integrale di lavoro in calore, possiamo pensare allo schema inverso:



In questo caso, il sistema sottrae lavoro dal serbatoio e lo converte in calore da fornire alla sorgente: si ha allora che

$$\Delta S_{\text{SIST ISOL}} = \Delta S_{\text{SORG}} + \Delta S_{\text{SIST}} + \Delta S_{\text{SERB}} = \frac{Q}{T} + 0 + 0 = \frac{Q}{T} > 0$$

il che è in accordo con il 4° assioma.

Concludiamo ricordando che è possibile dimostrare l'equivalenza degli enunciati di Clausius e di Kelvin-Planck: in particolare, è possibile far vedere che, negando uno dei due enunciati, si finisce necessariamente per negare anche l'altro.

Esempio numerico

(n° 5 pag. 95) Consideriamo una macchina termica che evolve secondo un ciclo reversibile di Carnot. Supponiamo che tale ciclo consenta di ottenere un lavoro di 40 kJ. Imponendo che il rendimento del ciclo sia $\eta=0.35$ e che la temperatura della sorgente fredda sia $T_2=40^\circ\text{C}$, vogliamo calcolare la temperatura T_1 della sorgente calda, le quantità di calore scambiate e le variazioni di entropia delle due sorgenti.

Il ciclo reversibile di Carnot è stato descritto ampiamente nel paragrafo precedente, per cui passiamo direttamente all'applicazione delle formule.

Per prima cosa, ci ricordiamo che il rendimento del ciclo reversibile di Carnot è $\eta_{\text{MAX}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$, da cui quindi possiamo subito ricavare la temperatura della sorgente calda:

$$T_1 = \frac{T_2}{1 - \eta_{\text{MAX}}} = \frac{40 + 273}{1 - 0.35} = 481 \text{ K}$$

Consideriamo adesso la definizione di rendimento di un ciclo diretto:

$$\eta = \frac{(\text{lavoro complessivo})}{(\text{calore assorbito})} = \frac{L_{\text{tot}}}{Q_{\text{ass}}} = \frac{Q_{\text{ass}} - |Q_{\text{ced}}|}{Q_{\text{ass}}} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1}$$

dove $Q_{\text{ass}}=Q_1$ è il calore che la macchina assorbe dalla sorgente calda, mentre $Q_{\text{ced}}=Q_2$ è il calore che la macchina cede alla sorgente fredda.

Essendo noti il rendimento ed il lavoro totale, possiamo scrivere che

$$Q_{\text{ass}} = Q_1 = \frac{L_{\text{tot}}}{\eta} = 114 \text{ kJ} \longrightarrow |Q_{\text{ced}}| = Q_{\text{ass}} - L_{\text{tot}} = 114 - 40 = 74 \text{ kJ} \longrightarrow Q_{\text{ced}} = Q_2 = -74 \text{ kJ}$$

Infine, note le quantità di calore scambiate dalle due sorgenti, possiamo calcolare le rispettive variazioni di entropia: la sorgente 1, che cede calore alla macchina termica, subisce una variazione di entropia pari a

$$\Delta S_1 = -\frac{Q_1}{T_1} = -0.237 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

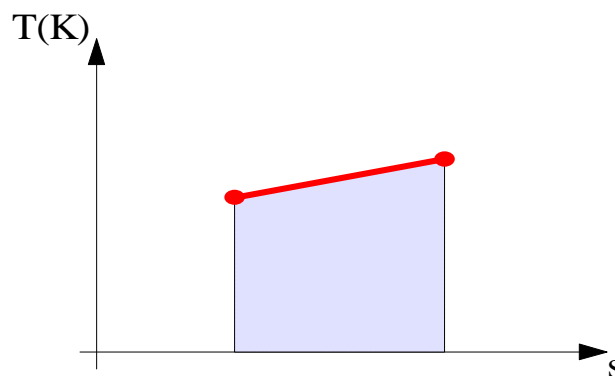
mentre la sorgente 2, che acquista calore dalla macchina, subisce una variazione di entropia pari a

$$\Delta S_2 = \frac{|Q_2|}{T_2} = 0.236 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

Ci aspettavamo che le due variazioni di entropia fossero uguali, dato che la loro somma rappresenta la variazione di entropia del sistema isolato (la macchina termica non ha variazione di entropia in quanto segue un ciclo) e tale variazione, trattandosi di un ciclo reversibile, deve essere uguale a 0.

PIANO ENTROPICO

(pag. 80) Oltre al *piano di Clapeyron* (pressione in ordinate e volume specifico in ascisse), un altro diagramma di stato molto usato nella termodinamica è quello che riporta la temperatura assoluta in ordinata e l'entropia specifica in ascissa:



A questo diagramma di stato si dà il nome di **piano di Gibbs** o meglio **piano entropico**. Vogliamo vedere quali vantaggi offra questo tipo di diagramma.

In primo luogo, una *trasformazione isoterma* è chiaramente un segmento parallelo all'asse delle ascisse; in secondo luogo, una *trasformazione isoentropica* (ad esempio una adiabatica almeno internamente reversibile) è un segmento parallelo all'asse delle ordinate.

Se si ha a che fare con una trasformazione internamente reversibile, abbiamo in precedenza visto che sussiste la relazione $ds = \frac{\delta q}{T}$, dalla quale si ricava che il calore scambiato dall'unità di massa del sistema durante la trasformazione vale

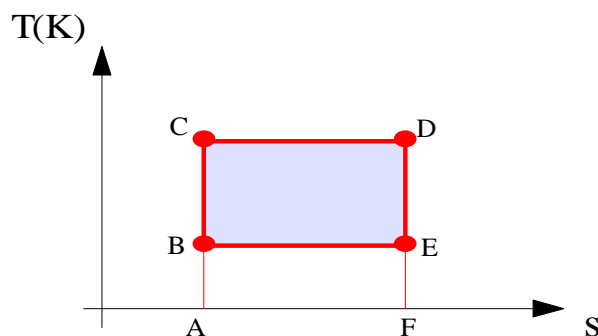
$$q = \int_{\text{IN}}^{\text{FIN}} T ds$$

In base a questa formula, l'area compresa tra la curva rappresentativa della trasformazione, l'asse delle ascisse e le ordinate estreme rappresenta proprio il calore q scambiato dall'unità di massa del sistema. Naturalmente, così come abbiamo visto per il lavoro nel piano di Clapeyron, *il calore q è assorbito dal sistema quando il verso della trasformazione è quello dell'entropia crescente, mentre è ceduto dal sistema in caso contrario.*

E' importante ricordare che questo discorso vale solo se la trasformazione in esame è reversibile o almeno internamente reversibile, in quanto solo in questo caso valgono le relazioni prima riportate. Se, invece, la trasformazione in esame dovesse essere irreversibile, sapendo che risulta sempre $\Delta S > 0$, ossia $S_{FIN} > S_{IN}$, avremmo comunque il punto finale spostato a destra rispetto al punto iniziale, indipendentemente dal tipo di processo o dal verso della trasformazione.

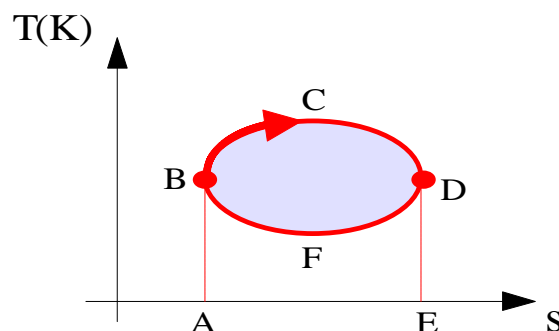
Nel caso di una **trasformazione ciclica**, poi, le considerazioni da fare sono analoghe a quelle per il lavoro nel piano di Clapeyron: nel piano entropico, l'area racchiuso dalla linea (chiusa) della trasformazione rappresenta il calore globalmente scambiato, per ciclo, dall'unità di massa del sistema e tale calore risulta positivo o negativo a seconda che il verso di percorrenza della linea sia orario o antiorario. Naturalmente, trattandosi di un ciclo, cioè con $\Delta U = 0$, il calore così ottenuto è pari anche al lavoro specifico compiuto durante il ciclo.

Un caso particolare di ciclo è il già citato **ciclo di Carnot**, rappresentato da due isoterme (temperatura costante) e da due adiabatiche reversibili (entropia costante):



Il calore complessivamente scambiato¹¹ dall'unità di massa del sistema è l'area del rettangolo, ossia il prodotto della variazione di temperatura ΔT durante le adiabatiche per la variazione Δs di entropia specifica durante le isoterme.

Un importante vantaggio del piano entropico è quello di fornire facilmente il valore del rendimento termodinamico di un ciclo reversibile. Consideriamo, ad esempio, il ciclo rappresentato nella figura seguente:



¹¹ pari al lavoro specifico scambiato durante lo stesso ciclo

In base a quanto detto prima, l'area ABCDE rappresenta la quantità q_{ASS} di calore assorbita per unità di massa; invece, l'area BCDF dell'ellisse rappresenta il lavoro specifico ℓ del ciclo. Ricordando la definizione di rendimento, possiamo dunque scrivere che

$$\eta = \frac{(\text{area BCDF})}{(\text{area ABCDE})} = \frac{\ell}{q_{\text{ASS}}}$$

Un caso particolare si ha per il ciclo di Carnot: con riferimento alla figura riportata poco fa, possiamo infatti scrivere che

$$\eta = \frac{(\text{area BCDEB})}{(\text{area ABCDEF})} = \frac{\ell}{q_{\text{ASS}}}$$

Un altro vantaggio del piano entropico è quello per cui è facile dimostrare che *un generico ciclo termodinamico reversibile ha un rendimento minore, o al più uguale, di quello del ciclo di Carnot reversibile operante tra le temperature estreme.* (dimostrazione a pag 84).

RELAZIONI TERMODINAMICHE

(pag. 85) In questo paragrafo vogliamo analizzare altre relazioni (tra le numerosissime ottenibili) tra le diverse proprietà interne che saranno poi utilizzare nei capitoli successivi.

Coefficienti elastici

(pag. 85) Si definisce **coefficiente di dilatazione cubica a pressione costante** la seguente quantità:

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p=\text{cost}}$$

Questo coefficiente (misurato evidentemente in 1/K) esprime la variazione relativa di volume specifico, a pressione costante, dovuta ad una variazione di temperatura.

Gli ordini di grandezza di α sono 10^{-3} per i gas, 10^{-4} per i liquidi e 10^{-5} per i solidi: è noto infatti che le variazioni di temperatura provocano variazioni di volume minime nei solidi, medie nei liquidi e grandi nei gas.

Per i corpi isotropi, il coefficiente contribuisce a definire il cosiddetto **coefficiente di espansione termica lineare**, che risulta pari ad $\alpha/3$.

Si definisce inoltre **coefficiente di tensione a volume specifico costante** la seguente quantità:

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v=\text{cost}}$$

Questo coefficiente (misurato ancora in 1/K) esprime la variazione relativa di pressione, a volume specifico costante, dovuta ad una variazione di temperatura.

Ancora, si definisce inoltre **coefficiente di comprimibilità isoterma** la seguente quantità:

$$\chi = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_{T=\text{cost}}$$

Questo coefficiente (misurato questa volta in 1/Pa nel SI) esprime la variazione relativa di volume specifico, a temperatura costante, dovuta ad una variazione di pressione.

Dal coefficiente χ si ricava poi il cosiddetto **modulo di elasticità isoterma** (o anche *modulo di Young*), che è $\mathbf{E=1/\chi}$.

Adesso, è importante segnalare che i 3 coefficienti introdotti non sono indipendenti tra loro, ma sono legati dalla relazione

$$\frac{\alpha}{\beta \cdot \chi} = p$$

Questa relazione consente dunque il calcolo di uno dei 3 coefficienti, noti che siano gli altri 2 e la pressione.

Si definisce infine **coefficiente di comprimibilità isoentropica** la seguente quantità:

$$\chi_s = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_{S=\text{cost}}$$

Questo coefficiente (avente ancora le dimensioni dell'inverso di una pressione) esprime la variazione relativa di volume specifico, ad entropia costante, dovuta ad una variazione di pressione.

Questo coefficiente è importante in quanto è legato alla velocità di propagazione delle onde di pressione attraverso una sostanza (velocità del suono nel mezzo) ed è pertanto di grande importanza in materie come la fluidodinamica (della quale parleremo nel capitolo sulla *convezione*) e nell'*acustica*.

Energia libera ed entalpia libera

(pag. 87) Nei paragrafi precedenti abbiamo avuto modo di introdurre 3 importanti grandezze di stato:

l'energia interna $U \rightarrow \Delta U=Q-L$

l'entalpia $\rightarrow H = U + pV$

l'entropia $\rightarrow S$

Per i sistemi semplici per i quali le variazioni di stato siano dovute solo a scambi di calore e di lavoro di variazione di volume, risulta utile l'introduzione di due ulteriori **potenziali termodinamici**:

energia libera $\rightarrow F = U - T \cdot S$

entalpia libera $\rightarrow G = H - T \cdot S$

Essendo combinazioni di proprietà termostatiche, anche F ed U sono proprietà termostatiche. Si tratta inoltre di proprietà estensive, dipendenti cioè dalla massa. Vediamo allora di capire l'importanza di questi potenziali.

Intanto, se esprimiamo l'energia libera in termini specifici, abbiamo che $f = u - T \cdot s$; differenziando, otteniamo la variazione di energia libera per una trasformazione infinitesima:

$$df = du - Tds - sdT$$

D'altra parte, la prima equazione di Gibbs ci dice che $ds = \frac{du}{T} + \frac{pdv}{T}$, che si può anche scrivere come $Tds - du = pdv$: sostituendo nell'espressione di df , otteniamo dunque che

$$\boxed{df = -pdv - sdT}$$

Questa relazione è importante per il motivo seguente: essa dice che, *in una trasformazione internamente reversibile a temperatura costante ($dT=0$), la variazione di energia libera specifica fornisce il lavoro pdv compiuto dal sistema.*

Un discorso analogo possiamo fare partendo dalla definizione dell'entalpia libera: in termini specifici, abbiamo che $g = h - T \cdot s$ e quindi, per una trasformazione infinitesima, risulta

$$dg = dh - Tds - sdT$$

Usando la seconda equazione di Gibbs $ds = \frac{dh}{T} - v \frac{dp}{T}$, possiamo scrivere che $Tds - dh = -vdp$, da cui quindi ricaviamo che

$$\boxed{dg = vdp - sdT}$$

Questa volta, abbiamo ottenuto che, *in una trasformazione internamente reversibile a temperatura costante ($dT=0$) e pressione costante ($dp=0$), l'entalpia libera specifica risulta costante.*

Equazioni di Maxwell

(pag. 88) Abbiamo fino ad ora introdotto 8 proprietà termostatiche: p, v, T, u, h, s, f e g . Nel caso di una sostanza pura, costituente un sistema semplice, ciascuna di tali proprietà può essere espressa (e quindi anche calcolata) in funzione di due qualunque delle altre due.

Ad esempio, in base alla prima equazione di Gibbs $ds = \frac{du}{T} + \frac{pdv}{T}$, abbiamo un legame tra 5 delle proprietà di prima. Possiamo scrivere l'equazione nella forma

$$du = Tds - pdv$$

Questa relazione esprime u in funzione di T e p , considerate funzioni di s e di v .

In base alla seconda equazione di Gibbs $ds = \frac{dh}{T} - v \frac{dp}{T}$, possiamo inoltre scrivere che

$$dh = Tds + vdp$$

Questa relazione esprime h in funzione di T e v , considerate funzioni di s e di p .

Abbiamo inoltre visto che valgono le seguenti due relazioni a proposito dell'energia libera specifica e dell'entalpia libera specifica:

$$df = -pdv - sdT$$

$$dg = vdp - sdT$$

Abbiamo dunque quattro equazioni che esprimono i valori di du , dh , df e dg . A questo punto, è possibile applicare a queste equazioni una nota proprietà di calcolo differenziale: dato un differenziale del tipo $dz = Mdx + Ndy$, con $M(x,y)$ e $N(x,y)$, condizione necessaria e sufficiente affinché dz sia un differenziale esatto è che risulti

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_{x=\text{cost}} = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_{y=\text{cost}}$$

Applicando tale relazione alle espressioni di du , dh , df e dg , otteniamo quattro equazioni che prendono il nome di **equazioni di Maxwell**:

$$du = Tds - pdv \longrightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_{s=\text{cost}} = \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_{v=\text{cost}}$$

$$dh = Tds + vdp \longrightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{s=\text{cost}} = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_{p=\text{cost}}$$

$$df = -pdv - sdT \longrightarrow \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_{T=\text{cost}} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v=\text{cost}}$$

$$dg = vdp - sdT \longrightarrow \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_{T=\text{cost}} = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p=\text{cost}}$$

E' importante sottolineare che *queste equazioni non si riferiscono a particolari trasformazioni, ma esprimono delle relazioni valide in ogni stato di equilibrio*. L'utilità principale è quella di consentire il calcolo di grandezze difficilmente misurabili noti che siano i valori di proprietà come pressione, volume specifico e temperatura, che sono generalmente facili da misurare.

Equazioni dell'entropia

(pag. 89) Indichiamo l'entropia specifica con $s = s(T,v)$, per indicare la sua dipendenza dalla temperatura e dal volume specifico. Se calcoliamo il differenziale totale di questa funzione, otteniamo

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{v=\text{cost}} dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_{T=\text{cost}} dv$$

Moltiplicando adesso ambo i membri per T , otteniamo

$$Tds = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{v=\text{cost}} dT + T\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_{T=\text{cost}} dv$$

Adesso supponiamo di far compiere ad un generico sistema una trasformazione internamente reversibile a volume specifico costante ($dv=0$):

$$T(ds)_{v=\text{cost}} = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{v=\text{cost}} dT$$

Inoltre, per definizione di entropia, il calore scambiato nella trasformazione è $\delta q = T(ds)_{v=\text{cost}}$, per cui possiamo scrivere che

$$\delta q = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{v=\text{cost}} dT$$

Lo stesso calore è d'altra parte pari a $c_v dT$:

$$c_v dT = \delta q = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{v=\text{cost}} dT \longrightarrow c_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{v=\text{cost}}$$

Tornando allora all'equazione di prima $Tds = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{v=\text{cost}} dT + T \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_{T=\text{cost}} dv$, possiamo riscriverla nella forma

$$Tds = c_v dT + T \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_{T=\text{cost}} dv$$

Non solo, ma, in base alla terza equazione di Maxwell $\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_{T=\text{cost}} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v=\text{cost}}$, la derivata di s rispetto a v può essere sostituita con la derivata di p rispetto a T :

$$\boxed{Tds = c_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v=\text{cost}} dv}$$

Questa equazione è nota come **prima equazione del Tds**.

Con passaggi assolutamente analoghi si può trovare anche la *seconda equazione del Tds*, cui si giunge partendo da una espressione dell'entropia nella forma $s=s(T,p)$. Calcolando il differenziale totale di questa funzione, otteniamo

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{p=\text{cost}} dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_{T=\text{cost}} dp$$

Moltiplicando adesso ambo i membri per T , otteniamo

$$Tds = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{p=\text{cost}} dT + T \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_{T=\text{cost}} dp$$

Facendo compiere al generico sistema una trasformazione internamente reversibile a pressione costante ($dp=0$), otteniamo da qui

$$T(ds)_{p=\text{cost}} = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{p=\text{cost}} dT$$

Il calore scambiato nella trasformazione è $\delta q = T(ds)_{p=\text{cost}} = c_p dT$, per cui possiamo scrivere che

$$\delta q = T(ds)_{p=\text{cost}} = c_p dT = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{p=\text{cost}} dT \longrightarrow c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{p=\text{cost}}$$

Tornando all'equazione di prima $Tds = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{p=\text{cost}} dT + T \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_{T=\text{cost}} dp$, possiamo quindi riscriverla nella forma

$$Tds = c_p dT + T \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_{T=\text{cost}} dp$$

Non solo, ma, in base alla terza equazione di Maxwell $\left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_{T=\text{cost}} = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p=\text{cost}}$, la derivata di s rispetto a v può essere sostituita con la derivata di p rispetto a T :

$$\boxed{Tds = c_p dT - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p=\text{cost}} dp}$$

Questa è la **seconda equazione del Tds**.

L'utilità delle due equazioni introdotte in questo paragrafo è che *consentono il calcolo dell'entropia di una sostanza a partire dai dati sperimentali relativi a p, v, T e ai calori specifici a pressione costante ed a volume costante.*

Equazioni dell'energia

(pag. 91) Le equazioni dell'energia sono due e si ottengono a partire dalle equazioni del Tds ricavate nel paragrafo precedente.

In primo luogo, ricordiamo che, per una trasformazione infinitesima internamente reversibile, possiamo esprimere il primo principio della termodinamica nella forma seguente:

$$du = q - \ell = Tds - pdv$$

Esprimendo adesso il termine Tds mediante la prima relazione del Tds, otteniamo

$$\boxed{du = c_v dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v=\text{cost}} - p \right] dv}$$

Questa è la **prima equazione dell'energia**.

In modo del tutto analogo, il primo principio della termodinamica può anche essere espresso, in termini di variazione dell'entalpia specifica, nella forma $dh = Tds + vdp$: esprimendo il termine Tds in base alla seconda equazione del Tds , otteniamo

$$dh = c_p dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p=\text{cost}} \right] dp$$

Questa è la **seconda equazione dell'energia**.

L'utilità delle due equazioni introdotte in questo paragrafo è che *consentono il calcolo dell'energia interna e dell'entalpia a partire dai dati sperimentali relativi a p, v, T e ai calori specifici a pressione costante ed a volume costante*.

Relazioni tra calori specifici: differenza e rapporto

(pag. 91) Consideriamo le due equazioni del Tds precedentemente ricavate:

$$Tds = c_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v=\text{cost}} dv \qquad Tds = c_p dT - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p=\text{cost}} dp$$

Se ne facciamo la sottrazione membro a membro otteniamo

$$0 = \left[c_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v=\text{cost}} dv \right] - \left[c_p dT - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p=\text{cost}} dp \right]$$

Da questa equazione possiamo esplicitare l'espressione della variazione infinitesima dT di temperatura:

$$dT = T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v=\text{cost}}}{c_p - c_v} dv + T \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p=\text{cost}}}{c_p - c_v} dp$$

D'altra parte, la temperatura può essere espressa in funzione del volume specifico e della pressione: ciò significa che $T=T(v,p)$ e che il differenziale totale di T vale quindi

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_{p=\text{cost}} dv + \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{v=\text{cost}} dp$$

Osservando le ultime due relazioni, si vede che, in entrambe, il valore di dT è espresso come combinazione dei differenziali di pressione (dp) e di volume specifico (dv); i pesi delle due combinazioni possono allora essere uguagliati (per cui uguagliamo i primi addendi a secondo membro e poi i secondi addendi, sempre a secondo membro delle due relazioni):

$$\begin{aligned} \text{differenziale di pressione} &\longrightarrow T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v=\text{cost}}}{c_p - c_v} = \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_{p=\text{cost}} \longrightarrow c_p - c_v = T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v=\text{cost}}}{\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_{p=\text{cost}}} \\ \text{differenziale di vol.specifico} &\longrightarrow T \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p=\text{cost}}}{c_p - c_v} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{v=\text{cost}} \longrightarrow c_p - c_v = T \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p=\text{cost}}}{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{v=\text{cost}}} \end{aligned}$$

Alla fin fine, da entrambe le uguaglianze si ottiene il seguente risultato (basta fare il reciproco delle derivate parziali presenti a denominatore e portare al numeratore):

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p=\text{cost}} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v=\text{cost}}$$

Non solo, ma possiamo fare un passaggio in più: infatti, una nota proprietà del calcolo differenziale dice che, avendo 3 variabili x,y,z tra le quali esiste una relazione del tipo $f(x,y,z)=0$, vale la relazione

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{z=\text{cost}} \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_{x=\text{cost}} \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{y=\text{cost}} = -1$$

Applicandola nel nostro caso, possiamo perciò scrivere che

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{v=\text{cost}} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T=\text{cost}} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p=\text{cost}} = -1$$

Da qui consegue che

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v=\text{cost}} = \frac{-1}{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{v=\text{cost}}} = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T=\text{cost}} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p=\text{cost}}$$

Sostituendo allora nell'espressione di $c_p - c_v$, possiamo concludere che

$$c_p - c_v = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p=\text{cost}}^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T=\text{cost}}$$

Questa relazione è importante in quanto mostra alcune proprietà interessanti:

- in primo luogo, si è trovato che, per tutte le sostanze conosciute, il termine $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T=\text{cost}}$ risulta sempre positivo; dato allora che $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p=\text{cost}}^2$ è certamente positivo, è evidente che la differenza $c_p - c_v$ non può mai essere negativa;
- tutt'al più, la differenza $c_p - c_v$ tende a 0 quanto T tende a 0: ciò significa che, alla temperatura di 0 K, i due calori specifici sono uguali;
- c'è d'altra parte un caso particolare in cui $c_p - c_v = 0$, ossia $c_p = c_v$: è il caso in cui risulta $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p=\text{cost}} = 0$, cosa che per esempio avviene per l'acqua liquida alla temperatura di 4°C, dove la sua densità è massima.

Con ulteriori passaggi, partendo sempre dalle equazioni del Tds , si trova anche una espressione per il rapporto tra i calori specifici: si trova che

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{s=\text{cost}}}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T=\text{cost}}}$$

Coefficiente di Joule-Thomson

(pag. 93) Per il momento, non possiamo enunciare il significato di un particolare coefficiente che prende il nome di **coefficiente di Joule-Thomson**, per cui ci limitiamo alla semplice definizione, che è la seguente:

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{h=\text{cost}}$$

Si tratta dunque della *variazione di temperatura che una sostanza subisce, a seguito di una variazione di pressione condotta ad entalpia specifica costante*.

E' possibile trovare una ulteriore espressione per questo coefficiente: consideriamo infatti la definizione di calore specifico a pressione costante, vale a dire

$$c_p = \left(\frac{\delta q}{dT}\right)_{p=\text{cost}} = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_{p=\text{cost}}$$

Usiamo adesso nuovamente la relazione generale

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{z=\text{cost}} \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_{x=\text{cost}} \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{y=\text{cost}} = -1$$

enunciata nel paragrafo precedente, considerando come grandezze h , p e T : otteniamo

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_{T=\text{cost}} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{h=\text{cost}} \left(\frac{\partial T}{\partial h}\right)_{p=\text{cost}} = -1$$

da cui quindi ricaviamo che

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_{p=\text{cost}} = -\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_{T=\text{cost}} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{h=\text{cost}} = -\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_{T=\text{cost}} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{h=\text{cost}} = -\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_{T=\text{cost}} \frac{1}{\mu}$$

Esplicitando allora proprio il coefficiente di Joule-Thomson, otteniamo

$$\mu = -\frac{1}{c_p} \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_{T=\text{cost}}$$

Ancora, possiamo considerare la seconda equazione dell'energia, vale a dire

$$dh = c_p dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p=\text{cost}} \right] dp$$

Combinando questa con l'equazione precedente, si ottiene facilmente che

$$\mu = -\frac{1}{c_p} \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p=\text{cost}} - v \right]$$

Le tre espressioni fornite per il coefficiente μ consentono il calcolo di μ stesso partendo da dati su p , v , T e c_p .

UNITÀ DI MISURA E FATTORI DI CONVERSIONE

(pag. 361) Nella seguente tabella sono indicate le grandezze fondamentali e le relative unità di misura per il Sistema Internazionale:

Grandezza	Unità di misura	Simbolo
Lunghezza	metro	m
Tempo	secondo	s
Massa	chilogrammo	kg
Temperatura	Kelvin	K
Intensità di corrente	ampere	A
Intensità luminosa	candela	
Materia	mole	mol

Nella tabella seguente sono invece riportate le principali grandezze che si incontrano nello studio della meccanica e le rispettive unità di misura, sempre per il SI:

Grandezze meccaniche	Unità di misura
Velocità	m/s
Forza	$N = kg\ m\ s^{-2}$
Lavoro, calore, energia	$J = N\ m = kg\ m^2\ s^{-1}$
Potenza	$W = J\ s^{-1} = kg\ m^2\ s^{-2}$
Densità	$kg\ m^{-3}$
Pressione	$Pa = N\ m^{-2} = kg\ m^{-1}\ s^{-2}$
Viscosità	$kg\ m^{-1}\ s^{-1}$

Nelle seguenti tabelle sono infine riportati i principali fattori di conversione tra unità di misura diverse delle stesse grandezze fisiche:

Forza

	1 N	1 kp	1 lb
1 N	1	$1,020 \cdot 10^{-1}$	$2,248 \cdot 10^{-1}$
1 kp	9,807	1	2,205
1 lb	4,448	$4,536 \cdot 10^{-1}$	1

Energia

	1 kJ	1 kWh	1 kcal	1 kpm	1 lbft	1 Btu
1 kJ	1	$2,778 \cdot 10^{-4}$	$2,388 \cdot 10^{-1}$	$1,020 \cdot 10^2$	$7,376 \cdot 10^2$	$9,480 \cdot 10^{-1}$
1 kWh	$3,600 \cdot 10^3$	1	$8,598 \cdot 10^2$	$3,671 \cdot 10^5$	$2,655 \cdot 10^6$	$3,413 \cdot 10^3$
1 kcal	4,187	$1,163 \cdot 10^{-3}$	1	$4,269 \cdot 10^2$	$3,087 \cdot 10^3$	3,968
1 kpm	$9,807 \cdot 10^{-3}$	$2,721 \cdot 10^{-6}$	$2,342 \cdot 10^{-3}$	1	7,233	$9,297 \cdot 10^{-3}$
1 lbft	$1,356 \cdot 10^{-3}$	$3,766 \cdot 10^{-7}$	$3,239 \cdot 10^{-4}$	$1,383 \cdot 10^{-1}$	1	$1,286 \cdot 10^{-3}$
1 Btu	1,055	$2,928 \cdot 10^{-4}$	$2,520 \cdot 10^{-1}$	$1,076 \cdot 10^2$	$7,783 \cdot 10^2$	1

Potenza

	1 kW	1 kcal/h	1 kpm/h	1 Btu/h
1 kW	1	$8,598 \cdot 10^2$	$3,672 \cdot 10^5$	$3,413 \cdot 10^3$
1 kcal/h	$1,163 \cdot 10^{-3}$	1	$4,269 \cdot 10^2$	3,968
1 kpm/h	$2,724 \cdot 10^{-6}$	$2,342 \cdot 10^{-3}$	1	$9,297 \cdot 10^{-3}$
1 Btu/h	$2,928 \cdot 10^{-4}$	$2,520 \cdot 10^{-1}$	$1,076 \cdot 10^2$	1

Pressione

	1 Pa	1 bar	1 kp/m ²	1 at	1 atm	1 psi
1 Pa (= 1 N/m ²)	1	10 ⁻⁵	1,020 · 10 ⁻¹	1,020 · 10 ⁻⁵	9,867 · 10 ⁻⁶	1,450 · 10 ⁻⁴
1 bar (= 10 ⁶ dyn/cm ²)	10 ⁵	1	1,020 · 10 ⁴	1,020	9,867 · 10 ⁻¹	1,450 · 10
1 kp/m ²	9,807	9,807 · 10 ⁻⁵	1	10 ⁻⁴	9,678 · 10 ⁻⁵	1,422 · 10 ⁻³
1 at (= 1 kp/cm ²)	9,807 · 10 ⁴	9,807 · 10 ⁻¹	10 ⁴	1	9,678 · 10 ⁻¹	1,422 · 10
1 atm (760,0 mm _{Hg})	1,013 · 10 ⁵	1,013	1,033 · 10 ⁴	1,033	1	1,470 · 10
1 psi	6,895 · 10 ³	6,895 · 10 ⁻²	7,031 · 10 ²	7,031 · 10 ⁻²	6,805 · 10 ⁻²	1

Conducibilità termica

	1 kW/m ² °C	1 kcal/mh ² °C	1 Btu/ft h ² F
1 kW/m ² °C	1	8,598 · 10 ²	5,780 · 10 ²
1 kcal/hm ² °C	1,163 · 10 ⁻³	1	6,720 · 10 ⁻¹
1 Btu/ft h ² F	1,730 · 10 ⁻³	1,488	1

Autore: SANDRO PETRIZZELLI
 e-mail: sandry@iol.it
 sito personale: <http://users.iol.it/sandry>
 succursale: <http://digilander.iol.it/sandry1>