

10 PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Nell'ambito della meccanica si verifica che il lavoro delle forze agenti su un corpo è pari alla variazione della sua energia cinetica. In particolare, in presenza di forze conservative è possibile introdurre una funzione, detta energia potenziale, tale che la somma dell'energia cinetica e dell'energia potenziale, denominata energia meccanica, si mantiene costante durante il moto. La conservazione dell'energia meccanica non si ha in presenza di forze dissipative quali, ad esempio, l'attrito per cui nei processi meccanici reali, essendo sempre presenti degli agenti dissipativi, la conservazione dell'energia meccanica non è mai soddisfatta. Ciò non implica l'esistenza di interazioni non conservative a livello microscopico essendo le forze d'attrito, ad esempio, originate dalle molteplici singole interazioni che si esplicano fra due corpi a contatto, ciascuna delle quali è espressa da una forza conservativa. La non conservatività dell'interazione osservata a livello macroscopico ha origine nel fatto che, quando un corpo descrive una traiettoria chiusa, sebbene ritorni al termine del moto nella posizione originaria, le singole molecole che lo costituiscono non tornano nella posizione originaria. Ne segue che lo stato finale è dissimile, a livello microscopico, da quello iniziale. Uno degli obiettivi della termodinamica è l'estensione dello studio dei bilanci energetici nei processi fisici, in maniera da includere tutti gli scambi di energia che hanno modo di esplicarsi nell'interazione dei corpi macroscopici.

10.1 Stato termodinamico

In meccanica lo stato di un sistema è completamente noto qualora, in un certo istante, sono note la posizione e la velocità di ogni punto materiale che lo costituisce. Il grande numero di elementi che costituisce un sistema termodinamico rende impraticabile un analogo approccio per la caratterizzazione di uno *stato termodinamico*; inoltre questo modo di procedere risulta anche inutile in quanto l'interesse relativo ai sistemi termodinamici è limitato unicamente a proprietà medie, per cui una descrizione dettagliata del sistema, secondo un approccio meccanico, risulterebbe superflua. Nello studio della termodinamica si tende a fissare l'attenzione ad una porzione limitata di materia, che costituisce il *sistema termodinamico* oggetto dell'indagine; tutto ciò che non è parte del sistema termodinamico, ma che interagisce con esso determinandone l'evoluzione fisica, è detto *ambiente circostante*. Infine l'insieme del sistema termodinamico e dell'ambiente circostante costituisce l'*universo termodinamico*. L'interazione tra il sistema e l'ambiente può esplicarsi attraverso scambi di materia e, o, scambi di energia. La modalità di interazione consente quindi una classificazione dei sistemi termodinamici: un sistema si dice *aperto* se scambia con l'ambiente circostante energia e materia, è detto *chiuso* se scambia solo energia ed è detto *isolato* se non ha scambi con l'ambiente né di energia né di materia. L'universo termodinamico, che va inteso in senso locale, formato dal sistema e dal relativo ambiente è da considerarsi un sistema isolato. Per poter descrivere quanto accade nel sistema termodinamico occorre specificare delle opportune grandezze; una descrizione macroscopica richiede l'impiego di un numero limitato di grandezze quali, ad esempio, il volume, la pressione e la temperatura. Le grandezze necessarie e sufficienti a descrivere lo stato interno del sistema prendono il nome di *variabili termodinamiche*. La termodinamica si propone di mettere in relazione le variazioni intervenute nelle variabili termodinamiche di un sistema termodinamico, determinate dalle sue interazioni con l'ambiente circostante.

10.2 Equilibrio termodinamico

Un sistema è detto in *equilibrio termodinamico* se le variabili termodinamiche che lo caratterizzano sono costanti nel tempo; in tali circostanze, queste variabili prendono il nome di *variabili di stato*. Affinché si abbia questa condizione di equilibrio devono aversi allo stesso tempo l'equilibrio meccanico, nel senso espresso dalla statica, l'equilibrio chimico, ovvero non devono aversi reazioni chimiche nel sistema e l'equilibrio termico, cioè la temperatura deve essere uniforme. Sottintendendo l'equilibrio chimico in ogni successiva considerazione, l'equilibrio di un sistema richiede la soddisfazione delle condizioni di equilibrio all'interno del sistema o delle particelle che lo compongono, nell'interazione tra queste parti e nell'interazione tra il sistema e l'ambiente.

In condizioni di equilibrio le variabili termodinamiche di un sistema sono legate tra loro da una relazione detta *equazione di stato*, della forma $f(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$, dove x_1, x_2, \dots, x_n sono le n variabili termodinamiche del sistema in equilibrio. Ciascuna delle variabili che compaiono nell'equazione di stato possono esprimersi attraverso le altre risolvendo l'equazione di stato rispetto alla variabile di interesse, per cui lo stato del sistema è completamente determinato da $n-1$ qualunque delle n quantità x_1, x_2, \dots, x_n . Se $n=3$ le due variabili termodinamiche vengono generalmente rappresentate in forma grafica su di un piano in un sistema di assi cartesiani coordinati. Senza perdita di generalità d'ora in avanti considereremo sistemi con massa e composizione costante, descrivibili ciascuno attraverso due sole variabili termodinamiche x e y indipendenti.

Assegnati due differenti stati di equilibrio termodinamico di uno stesso sistema è possibile il passaggio da uno stato all'altro tramite una *trasformazione termodinamica*. Sebbene gli stati estremi della trasformazione sono di equilibrio, in generale gli stati intermedi, attraverso i quali si esplica la trasformazione, non lo sono. Ciò implica che, durante una trasformazione non sempre è possibile stabilire tutte le variabili termodinamiche del sistema.

Sperimentalmente si osserva che lo stato di equilibrio di un sistema è condizionato sia dalla vicinanza di altri sistemi, che dalla natura delle pareti che li separano. Consideriamo due sistemi termodinamici A e B separati da una parete. La parete è detta *adiabatica* quando ogni stato di equilibrio x_A, y_A del sistema A può coesistere con ogni stato di equilibrio x_B, y_B del sistema B ; nel caso pratico la parete deve essere in grado di sostenere gli sforzi determinati dalle differenze di coordinate dei due stati. La parete è detta *conduttrice* o *diatermica* se, a partire da due distinti stati di equilibrio, caratterizzati dalle variabili x_A, y_A e x_B, y_B , i due sistemi saranno soggetti ad una trasformazione termodinamica spontanea che si arresterà in corrispondenza di un comune stato di equilibrio per l'insieme costituito dai sistemi A e B . In tal caso i due sistemi sono detti in *equilibrio termico*. Cioè l'equilibrio termico è lo stato raggiunto da due o più sistemi quando questi vengono posti a contatto attraverso una parete conduttrice.

10.3 Pressione

A differenza dei corpi solidi, che sono caratterizzati da una forma propria, le sostanze liquide o i gas, generalmente denominati *fluidi*, non manifestano tale proprietà assumendo la forma del recipiente che li contiene. Prescindendo dalla loro struttura atomica o molecolare, dal punto di vista macroscopico i fluidi sono riguardati come sistemi continui, cioè costituiti da un numero infinito di elementi, ciascuno di massa dm pari a ρdV , dove ρ è la densità e dV è il volume contenente la massa dm . Una caratteristica distintiva dei fluidi è la possibilità di scorrimento di una parte di fluido rispetto ad un'altra o rispetto alle pareti del contenitore. A tale scorrimento si oppone una forza di attrito interno al fluido; però, nel caso dei fluidi non esiste un equivalente dell'attrito statico, ovvero il fluido non può resistere allo scorrimento, non potendosi stabilire una condizione di

equilibrio per un opportuno valore della sollecitazione applicata. Ne segue che, se un fluido è in quiete, le forze tra i suoi elementi devono agire normalmente alle superfici di separazione perché altrimenti si avrebbe lo scorrimento degli elementi gli uni sugli altri, cessando, di conseguenza, lo stato di quiete.

Sperimentalmente si osserva che, in un fluido in quiete la forza infinitesima $d\vec{F}$ esercitata su una superficie infinitesima di area dS ha intensità proporzionale a dS ed è perpendicolare alla superficie. Si definisce *pressione* p in un punto del fluido, la quantità:

$$p \equiv \frac{dF}{dS},$$

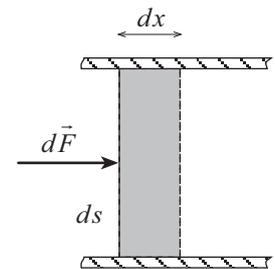
ossia il rapporto tra l'intensità della forza agente perpendicolarmente alla superficie infinitesima contenente il punto e l'area della superficie stessa. Le dimensioni della pressione sono quelle di una forza diviso una superficie e, nel sistema MKS si esprime come

$$[p] = \frac{N}{m^2} \equiv Pa,$$

cioè ad $1 N/m^2$ è attribuito il nome di *pascal* (Pa). Un multiplo del Pa è il *bar* e risulta:

$$1 bar \equiv 10^5 Pa.$$

Se per l'azione della pressione su un fluido se ne provoca lo spostamento, le forze che determinano la pressione compiono un lavoro. Consideriamo una forza $d\vec{F}$, che agisce perpendicolarmente ad una superficie infinitesima dS causandone lo spostamento di una quantità dx . Il corrispondente lavoro vale:

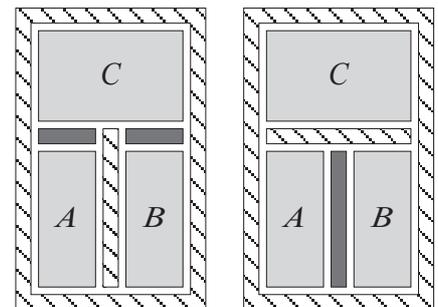


$$dW = dF dx = p dS dx = p dV, \quad (10.1)$$

essendo dV il volume infinitesimo descritto dalla superficie dS nello spostamento dx . Dalla relazione precedente si ha quindi che, per una variazione finita V del volume, il lavoro vale $\int_V p dV'$.

10.4 Temperatura

Consideriamo due sistemi A e B , inizialmente separati da una parete adiabatica e posti ciascuno a contatto con un sistema C attraverso una parete conduttrice. L'insieme sia contenuto in un recipiente a pareti adiabatiche. Sperimentalmente si osserva che, una volta raggiunto l'equilibrio termico tra i sistemi A e C e i sistemi B e C , quando la parete adiabatica tra A e B viene sostituita da una parete conduttrice, i sistemi A e B risultano in equilibrio termico tra loro. Questa proprietà costituisce il *principio zero della termodinamica* (R.H. Fowler) il cui enunciato afferma che:

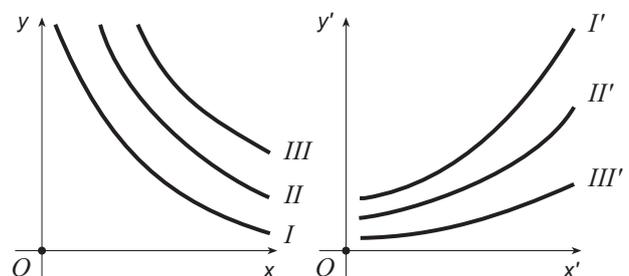
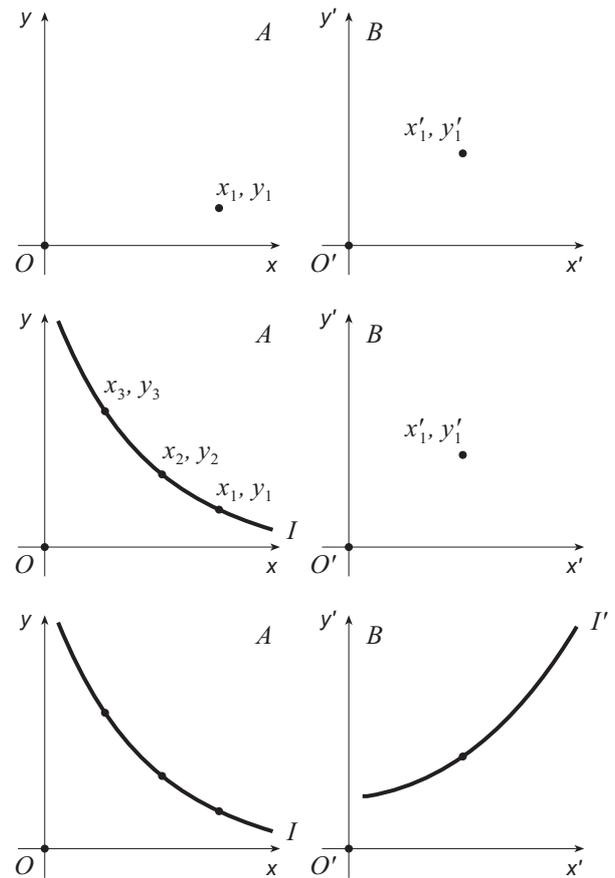


“Due sistemi in equilibrio termico con un terzo sistema, sono in equilibrio termico fra loro”

Consideriamo uno stato del sistema termodinamico A descritto dalle coordinate x_1, y_1 , ed uno stato del sistema termodinamico B descritto dalle coordinate x'_1, y'_1 . Supponiamo che lo stato di A sia in equilibrio con lo stato di B . Separiamo il sistema A da B e variamone lo stato, attraverso la variazione delle sue coordinate. In generale si osserva che è possibile trovare un altro stato di A , x_2, y_2 , che è in equilibrio con lo stato x'_1, y'_1 di B ; procedendo in questa maniera è possibile trovare tutto un insieme di stati di A $x_1, y_1, x_2, y_2, x_3, y_3$, ecc., ciascuno dei quali si trova in equilibrio termico con lo stesso stato x'_1, y'_1 di B . Riportando questi stati su un diagramma xy , si vede che essi giacciono su una curva continua detta *isoterma*. Pertanto un'isoterma è il luogo dei punti del diagramma xy che rappresenta gli stati del sistema A in equilibrio con uno stato definito del sistema B . Il ruolo di A e di B può essere scambiato, per cui è possibile identificare un'isoterma I' del sistema B corrispondente all'isoterma I del sistema A . Caratteristica delle due isoterme è che tutti gli stati di A rappresentati dai punti dell'isoterma I di A sono in equilibrio con tutti gli stati di B rappresentati dai punti dell'isoterma I' di B . Se ora si sceglie un altro stato di B non situato sull'isoterma I' è possibile identificare una seconda isoterma di A corrispondente al nuovo stato di B scelto e, successivamente, invertendo il ruolo dei due sistemi, costruire l'intera isoterma di B corrispondente alla nuova isoterma di A . Cioè, al variare dello stato di riferimento è possibile costruire tutto un insieme di isoterme per il sistema A e, in corrispondenza, tutto un insieme di isoterme per il sistema B . A ciascuna isoterma dell'insieme A corrisponde una ed una sola isoterma dell'insieme B e, inoltre, in generale, stati di sistemi diversi ma appartenenti alle isoterme corrispondenti sono caratterizzati dalla proprietà di risultare in equilibrio termico tra loro.

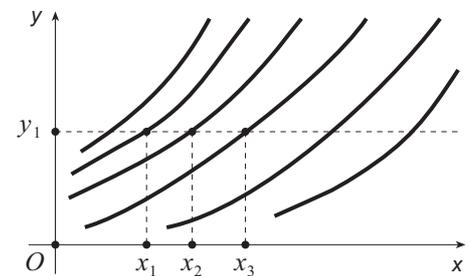
Il concetto precedente può esprimersi affermando che esiste una grandezza che assume lo stesso valore nei due stati corrispondenti e ciò assicura che i due stati risultino in equilibrio termico tra loro. A questa grandezza viene attribuito il nome di *temperatura*. Quindi la temperatura rappresenta una variabile termodinamica che consente di stabilire se un sistema è in equilibrio termico o meno con altri sistemi.

È possibile rappresentare la temperatura di tutti i sistemi di equilibrio tra loro con un unico numero; per cui, stabilendo una regola per attribuire un numero a ciascuna isoterma dell'insieme di isoterme di un certo sistema, si fissa una scala di temperatura.



10.5 Misura della temperatura

Affinché un sistema possa essere adoperato per la misura della temperatura, ovvero quale *termometro*, occorre innanzitutto costruire l'insieme delle isoterme, quindi è necessario stabilire una regola per associare un numero ad ogni isoterma. Tale numero verrà associato alla temperatura di un qualunque altro sistema che si trovi in equilibrio termico col termometro. A tale scopo si può scegliere un opportuno percorso nel piano xy , quale, ad esempio, la retta $y = y_1$ che interseca tutte le isoterme alla medesima ordinata, ma a differenti ascisse corrispondenti a ciascuna isoterma. Quindi si assume che la temperatura associata ad ogni isoterma sia una conveniente funzione di tale ascissa x dei punti di intersezione. La coordinata x è detta *caratteristica termometrica* e la scala di temperatura fissata dalla forma della funzione della x , $T(x)$ prende il nome di *funzione termometrica*.



I termometri più usati sono: il termometro a gas a volume costante, che ha come caratteristica termometrica la pressione; il termometro a liquido in un capillare di vetro, che ha come caratteristica termometrica la lunghezza della colonna di liquido; il termometro a resistenza elettrica; il termometro a termocoppia a pressione costante, che ha come caratteristica termometrica la forza elettromotrice termoelettrica. Una volta stabilita la grandezza x variabile con la temperatura, ovvero la caratteristica termometrica e la corrispondente funzione termometrica $T(x)$, occorre identificare un sistema in uno stato di equilibrio esattamente definito e facilmente riproducibile al quale può essere attribuito, in maniera arbitraria, un certo valore della temperatura, detto *punto fisso*. Nel 1954 la Conferenza dei Pesi e delle Misure ha stabilito quale punto fisso campione il *punto triplo* dell'acqua, cioè lo stato in cui ghiaccio, acqua liquida e vapore d'acqua saturo sono in equilibrio. Alla temperatura di questo punto fisso è stato attribuito il valore di 273.16 gradi *Kelvin*.

Per esprimere numericamente la temperatura, preso uno qualsiasi dei termometri elencati ed indicando con x la corrispondente caratteristica termometrica, la temperatura da associare all'isoterma che viene intersecata dalla retta $y = y_1$ in corrispondenza del valore x della caratteristica termometrica è data dalla relazione:

$$T(x) = \alpha x,$$

dove α è costante. Per stabilire il coefficiente α si pone il termometro a contatto con il sistema situato nel punto triplo e si determina il corrispondente valore della caratteristica termometrica x_{pt} ; allora, secondo la convenzione adottata, si assume:

$$T(x_{pt}) = \alpha x_{pt} \equiv 273.16 K,$$

così:

$$\alpha = \frac{273.16 K}{x_{pt}}.$$

Stabilita la costante α , la temperatura T del sistema corrispondente al valore x della caratteristica termometrica vale:

$$T = 273.16 \frac{x}{x_{pt}} K . \quad (10.2)$$

Ricapitolando, per determinare la temperatura di un sistema occorre mettere in contatto termico il termometro col sistema in questione e determinare x ; quindi si pone il termometro a contatto termico con il sistema situato nel punto triplo per valutare x_{pt} ; infine si applica la relazione (10.2) per stabilire la temperatura del sistema in Kelvin. Sperimentalmente si osserva che termometri basati su differenti caratteristiche termometriche, o anche dello stesso tipo forniscono, in generale, diverse indicazioni quando sono in equilibrio termometrico con uno stesso stato, anche se sono stati tutti tarati in maniera tale da fornire la stessa indicazione in corrispondenza del punto triplo dell'acqua; per questo motivo la temperatura stabilita attraverso il procedimento testé descritto è detta *temperatura empirica*. A tale scopo si introduce la temperatura termodinamica assoluta la cui determinazione sarà stabilita nel seguito.

Nelle normali misure di temperatura si adopera la scala di temperatura *Celsius*, in cui la temperatura al punto triplo dell'acqua vale $0,01 \text{ } ^\circ\text{C}$, per cui lo zero di tale scala è a 273.15 K e corrisponde alla temperatura di fusione del ghiaccio a pressione atmosferica. Poiché il valore della differenza tra due temperature è lo stesso, sia espresso in $^\circ\text{C}$, che in K , la formula di conversione tra le due scale è:

$$T_C = T - 273.15 .$$

Altra scala usata è quella *Fahrenheit* e risulta:

$$T_F = \frac{9}{5} T - 459.67 ,$$

da cui segue:

$$T_F = \frac{9}{5} T_C + 32 ,$$

così al punto di fusione del ghiaccio, $0 \text{ } ^\circ\text{C}$, corrisponde $32 \text{ } ^\circ\text{F}$ e al punto di ebollizione dell'acqua, $100 \text{ } ^\circ\text{C}$, corrisponde $212 \text{ } ^\circ\text{F}$. La temperatura d'ambiente, convenzionalmente di $20 \text{ } ^\circ\text{C}$, vale $293,15 \text{ K}$ o $68 \text{ } ^\circ\text{F}$.

10.6 Dilatazione termica

Tra gli effetti più vistosi determinati dai cambiamenti di temperatura di un corpo rientra quello della variazione, a parità di altre condizioni, delle dimensioni del corpo stesso. L'aumento di ciascuna delle dimensioni spaziali del corpo, l'altezza, la lunghezza e lo spessore, prende il nome di *dilatazione lineare*. Se l rappresenta una di tali dimensioni, la sua variazione infinitesima dl corrispondente alla variazione infinitesima dT della temperatura è data dalla relazione:

$$dl = \alpha l dT ,$$

dove α è detto *coefficiente di dilatazione lineare* del materiale costituente il corpo e vale:

$$\alpha = \frac{1}{l} \frac{dl}{dT},$$

e si misura in K^{-1} (se la temperatura è espressa in K). Per un corpo di lunghezza l_0 alla temperatura T_0 , la sua lunghezza l in corrispondenza di una variazione ΔT della temperatura rispetto a T_0 vale:

$$l = l_0 + \int_{T_0}^{T_0+\Delta T} \alpha l_0 dT = l_0 + l_0 \int_{T_0}^{T_0+\Delta T} \alpha dT = l_0 \left(1 + \int_{T_0}^{T_0+\Delta T} \alpha dT \right).$$

Il coefficiente α è, in generale, una funzione della temperatura tuttavia, relativamente ad un intervallo ΔT limitato, si può ritenere approssimativamente costante rispetto a T e dipendente unicamente dalla natura del corpo. In tale circostanza si può scrivere:

$$l \approx l_0 (1 + \alpha \Delta T).$$

Se il materiale che costituisce il corpo è isotropo, il coefficiente α è lo stesso per le tre dimensioni, altrimenti le dilatazioni termiche delle tre dimensioni sono differenti. Consideriamo una lamina rettangolare sottile di materiale isotropo con coefficiente di dilatazione lineare α , di dimensioni l_{01} e l_{02} . In corrispondenza di una variazione ΔT della temperatura le dimensioni della lamina diventano:

$$\begin{aligned} l_1 &\approx l_{01} (1 + \alpha \Delta T), \\ l_2 &\approx l_{02} (1 + \alpha \Delta T), \end{aligned}$$

così la superficie della lamina rettangolare sarà diventata:

$$S = l_1 \cdot l_2 \approx l_{01} l_{02} (1 + \alpha \Delta T)(1 + \alpha \Delta T) = l_{01} l_{02} (1 + 2\alpha \Delta T + \alpha^2 \Delta T^2) \approx S_0 (1 + 2\alpha \Delta T),$$

trascurando il termine del secondo ordine $\alpha^2 \Delta T^2$. Dalla relazione precedente si conclude che il coefficiente di dilatazione termica superficiale è il doppio del coefficiente di dilatazione termica lineare. Analogamente si prova che per un corpo di volume V risulta:

$$V \approx V_0 (1 + 3\alpha \Delta T).$$

10.7 Trasformazioni

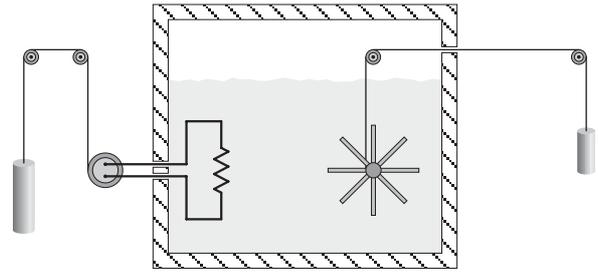
In corrispondenza di una trasformazione termodinamica un sistema evolve da uno stato di equilibrio iniziale ad uno stato di equilibrio finale. In tal caso si dice che il sistema ha subito un cambiamento di stato. In generale la trasformazione di un sistema comporta il passaggio attraverso stati di non equilibrio. Consideriamo un sistema termodinamico costituito da una certa quantità di gas racchiusa in un cilindro dotato di pistone mobile. In condizioni di equilibrio la forza esercitata dal gas sul pistone è esattamente bilanciata dalla forza esercitata dall'ambiente esterno sul pistone; ad esempio tale forza può essere la risultante della forza dovuta alla pressione esterna e di una forza aggiuntiva dovuta al peso di un certo corpo appoggiato sul pistone. Supponiamo di alterare

istantaneamente tale equilibrio rimuovendo, ad esempio, il corpo appoggiato sul pistone. Tale azione può determinare vari fenomeni. Possono originarsi dei moti turbolenti che provocano la spinta del pistone verso l'alto; possono determinarsi delle variazioni locali della temperatura a causa, ad esempio, dell'attrito tra il cilindro e il pistone in moto; possono prodursi delle reazioni chimiche determinate dalle variazioni di pressione e temperatura. Durante la manifestazione di tali fenomeni, non essendo il sistema in equilibrio, le variabili termodinamiche che caratterizzano il sistema non sono definite, poiché non assumono il medesimo valore in tutte le parti del sistema. Cioè una trasformazione che si esplica attraverso stati di non equilibrio non è descrivibile in termodinamica; pertanto, affinché possa risultare descrivibile, è necessario che la trasformazione si evolva attraverso stati di equilibrio termodinamico. Ciò è possibile se le forze esterne agenti sul sistema vengono variate di tanto poco da dare luogo ad una forza infinitesima non equilibrata, in maniera tale che il nuovo stato del sistema differisca, istante per istante, di un infinitesimo da uno stato di equilibrio e quindi possa ancora essere considerato uno stato di equilibrio. Variando le forze o la temperatura esterna sempre di un infinitesimo alla volta ed aspettando un tempo sufficiente prima di determinare la successiva variazione, in modo che il sistema abbia modo di portarsi all'equilibrio, è possibile conseguire il cambiamento di stato del sistema attraverso il passaggio di una serie di stati di equilibrio o, comunque, attraverso stati che differiscono per un infinitesimo da uno stato di equilibrio termodinamico e pertanto confondibili con uno stato di equilibrio. Dovendo consentire al sistema di conseguire l'equilibrio dopo ogni trasformazione infinitesima, un cambiamento di stato di questo tipo necessita di un tempo molto lungo per prodursi. Per tale motivo queste trasformazioni sono dette *quasi statiche*; tali trasformazioni non possono riprodursi esattamente in laboratorio ma possono essere approssimate con buona precisione. Se durante la trasformazione quasi statica, che porta il sistema da uno stato iniziale i ad uno stato finale f non ci sono effetti dissipativi, allora la trasformazione risulta essere anche *reversibile*, cioè può essere percorsa a ritroso riportando il sistema dallo stato f allo stato i . Ciò richiede che, quando il sistema ritorna allo stato iniziale, anche l'ambiente circostante viene riportato nella situazione iniziale. Si noti che la quasi staticità di una trasformazione non implica la reversibilità. Infatti, se si pensa a due recipienti contenenti gas a pressioni diverse collegati da un tubo attraverso un rubinetto, regolando opportunamente il rubinetto è possibile rendere la trasformazione piccola a piacere; tuttavia ciò non implica la reversibilità. La presenza di effetti dissipativi impedisce la reversibilità della trasformazione siccome le forze d'attrito non sono mai infinitamente piccole e inoltre perché, essendo sempre resistenti, se si invertono le forze esterne che provocano la trasformazione, quella nuova che si realizza non è l'inverso della precedente. Consideriamo una compressione infinitamente lenta di un gas, cioè tale che la pressione esterna al gas supera di infinitamente poco la pressione interna per cui, se si diminuisce anche di infinitamente poco la pressione esterna, questa può diventare inferiore a quella del gas il quale, anziché comprimersi, si espande. Nella realtà un qualsiasi gas presenta attrito interno e con le pareti del contenitore così non è detto che l'inversione delle cause esterne che provocano la trasformazione determina il fatto che il gas percorra esattamente la trasformazione inversa, in quanto le forze di attrito non si invertono con l'inversione della trasformazione. Nel caso reale, in genere, una trasformazione è tale che non è neppure possibile avere dei valori anche approssimati delle variabili termodinamiche. Tuttavia in molti casi è possibile ridurre le cause che determinano l'irreversibilità, cioè le forze d'attrito, in maniera tale che una trasformazione reversibile può rappresentare, con buona approssimazione, una trasformazione reale, e quindi irreversibile.

10.8 Primo principio della termodinamica

Consideriamo un sistema termodinamico isolato dall'ambiente circostante tramite delle pareti adiabatiche, in maniera tale da impedire gli scambi termici, ovvero le interazioni con l'ambiente circostante derivanti da una differenza di temperatura tra il sistema e l'ambiente. Supponiamo che la

temperatura iniziale del sistema sia T_i e di voler effettuare una trasformazione che lo porti ad una temperatura più elevata T_f senza che si abbiano interazioni con l'ambiente esterno causate da una differenza di temperatura tra l'ambiente e il sistema stesso (*trasformazione adiabatica*); supponiamo inoltre che durante la trasformazione la pressione resti costante. Per fissare le idee supponiamo che il sistema sia costituito da una certa quantità d'acqua racchiusa in un recipiente adiabatico alla pressione atmosferica. Con riferimento al sistema di figura, per raggiungere l'obiettivo di portare la temperatura dell'acqua da T_i a T_f è possibile, ad esempio, far girare un mulinello eseguendo del lavoro meccanico; l'acqua così agitata si riscalda per effetto dell'attrito. Alternativamente si può riscaldare l'acqua facendo scorrere corrente attraverso un resistore immerso nell'acqua; l'energia elettrica necessaria può essere prodotta eseguendo un lavoro meccanico su di un generatore senza perdite; se si considera il generatore elettrico quale parte del sistema, anche questa seconda trasformazione viene realizzata con la sola esecuzione di lavoro adiabatico. Naturalmente esistono infiniti modi per effettuare la trasformazione con la sola esecuzione di lavoro adiabatico. Sperimentalmente si osserva che il lavoro speso, a parità di massa d'acqua, è sempre proporzionale alla variazione di temperatura dell'acqua $T_f - T_i$, con la medesima costante di proporzionalità. Tale risultato può essere assunto come legge generale, la quale afferma che il lavoro eseguito su un sistema, in una qualsiasi trasformazione adiabatica che porti quest'ultimo da uno stato iniziale ad uno stato finale, è sempre lo stesso, ossia è indipendente dalla trasformazione.



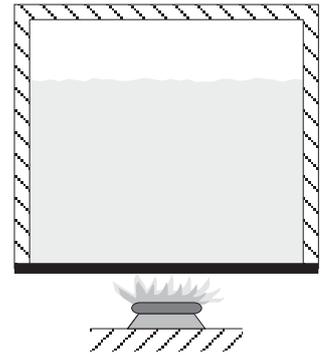
Dalla meccanica sappiamo che il lavoro eseguito da una forza conservativa per spostare un punto materiale tra due posizioni differenti dipende solo dalle due posizioni e non dal percorso seguito dal punto materiale per spostarsi fra le due posizioni. Ciò implica l'esistenza di una funzione delle coordinate spaziali del punto materiale il cui valore, calcolato nella posizione iniziale e sottratto al valore calcolato nella posizione finale è uguale al lavoro compiuto. A questa funzione è stato attribuito il nome di energia potenziale. Analogamente in termodinamica, l'osservazione che il lavoro adiabatico fatto da un sistema termodinamico dipende soltanto dagli stati iniziale e finale e non dalla particolare trasformazione seguita per passare da uno stato all'altro, suggerisce l'esistenza di una funzione U delle variabili termodinamiche del sistema il cui valore nello stato iniziale U_i meno il valore nello stato finale U_f , è uguale al lavoro adiabatico $W_{if}^{(ad)}$ compiuto per passare da uno stato all'altro. Tale funzione delle variabili di stato del sistema o, più semplicemente, *funzione di stato*, è detta *energia interna* del sistema e l'affermazione precedente si traduce nella relazione:

$$W_{if}^{(ad)} = U_i - U_f = -\Delta U,$$

dove $\Delta U = U_f - U_i$. I segni sono tali perché, se il sistema fornisce lavoro all'esterno, si assume che sia $W_{if}^{(ad)} > 0$, cioè tale lavoro viene fatto a spese dell'energia interna che di conseguenza diminuisce, $U_f < U_i$; se invece si compie lavoro dall'esterno sul sistema, si assume che sia $W_{if}^{(ad)} < 0$, in modo che questo accresca l'energia interna, $U_f > U_i$. La relazione precedente, che rappresenta il principio di conservazione dell'energia per le trasformazioni adiabatiche esprime l'esistenza di una funzione, l'energia interna, che è funzione dello stato del sistema, ovvero è funzione di tutte le variabili termodinamiche necessarie e sufficienti per specificare il sistema. Generalmente non è possibile scrivere tale funzione in una forma matematica semplice e spesso non se ne conosce l'espressione; la cosa importante è la sua esistenza e che si tratti di una funzione di stato. La relazione precedente può essere riguardata, peraltro, come una definizione per la funzione

energia interna. Assegnato un valore arbitrario all'energia interna del sistema, in un certo stato preso quale riferimento, l'energia interna in un qualsiasi altro stato è determinata dal lavoro adiabatico scambiato; cioè, in analogia all'energia potenziale, l'energia interna è definita a meno di una costante arbitraria, fisicamente irrilevante essendo importanti le sole differenze di valori dell'energia interna corrispondenti a stati distinti.

La trasformazione che porta la temperatura del sistema da un valore iniziale T_i ad uno finale T_f , con $T_f > T_i$, si può anche effettuare senza bisogno di eseguire alcun lavoro. A tale scopo è possibile fare interagire termicamente il sistema, per esempio una certa quantità d'acqua a pressione atmosferica, con la fiamma di un fornello attraverso delle pareti conduttrici. In questa circostanza si ha evidentemente una variazione della funzione energia interna ΔU pari a quella prodotta dall'esercizio del lavoro adiabatico, sebbene non sia stato eseguito alcun lavoro. Viceversa, in questo caso, è stato consentito lo scambio termico tra il sistema e l'ambiente circostante, cioè è stata permessa l'interazione determinata da una differenza di temperatura tra il sistema e l'ambiente. Si definisce *calore* Q ciò che viene cambiato tra il sistema e l'ambiente circostante a causa di una differenza di temperatura; allora, perché sia fatto salvo il principio di conservazione dell'energia, in questa circostanza è necessario che il calore scambiato durante la trasformazione risulti pari alla variazione dell'energia interna.



$$Q = U_f - U_i = \Delta U$$

dove, convenzionalmente, il calore è considerato positivo se assorbito dal sistema e negativo se ceduto.

Nel caso più generale, in cui la trasformazione da uno stato iniziale i ad uno stato finale f venga realizzata sia effettuando del lavoro che consentendo scambi di calore tra il sistema e l'ambiente circostante a causa di una differenza di temperatura, la variazione di energia interna è data da:

$$\Delta U = Q - W_{if}. \quad (10.3)$$

Tale espressione costituisce la formulazione matematica del primo *principio della termodinamica*. Questo principio afferma che, in corrispondenza di una trasformazione di un sistema termodinamico da uno stato iniziale ad uno stato finale, la variazione dell'energia interna non dipende dalla particolare trasformazione compiuta, ma soltanto dallo stato iniziale e da quello finale ed è uguale all'energia acquisita dall'ambiente circostante come flusso di calore meno il lavoro eseguito sull'ambiente circostante. Il primo principio della termodinamica rappresenta un'estensione del principio di conservazione dell'energia meccanica, potendo includere nel bilancio dell'energia del sistema anche gli scambi di calore. Quando per effetto di una trasformazione si fornisce energia al sistema, o per mezzo di lavoro meccanico o tramite uno scambio di calore, questa risulta immagazzinata nel sistema quale energia interna. Alla luce del primo principio non esiste alcuna limitazione alla riutilizzazione dell'energia termica; il secondo principio della termodinamica pone, invece, un limite a tale processo. Al termine energia interna non si attribuisce il senso di energia cinetica macroscopica o energia potenziale, come nel caso della meccanica, ma di energia legata a proprietà interne al sistema, come il moto delle molecole o le forze intermolecolari che non dipendono dallo stato di moto macroscopico, bensì dalla temperatura del sistema, dalla pressione a cui è soggetto o dal volume che esso occupa. In generale, comunque, non esiste un'espressione dell'energia interna del sistema in funzione delle variabili termodinamiche che caratterizzano lo stato di un sistema.

Consideriamo una trasformazione termodinamica in cui le variabili di stato cambiano di quantità infinitesime. In tali circostanze il primo principio si scrive nella forma:

$$dQ = dU + dW, \quad (10.4)$$

per cui, integrando in corrispondenza di una trasformazione finita che porta dallo stato i allo stato f , si ha:

$$\Delta U = \int_i^f dU = U_f - U_i,$$

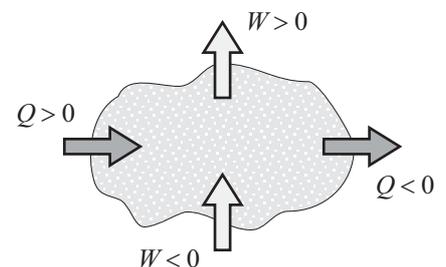
indipendentemente dalla trasformazione seguita. Analogamente, per il calore e lavoro scambiati, risulta:

$$Q_{if} = \int_i^f dQ,$$

$$W_{if} = \int_i^f dW,$$

che dipendono, in generale, dalla particolare trasformazione seguita e, pertanto, non possono essere espressi come differenza di valori di una funzione di stato calcolata in corrispondenza degli stati iniziale e finale. Ciò si esprime matematicamente affermando che, mentre dU è un differenziale esatto, dQ e dW non lo sono, sebbene per semplicità siano indicati con lo stesso simbolo.

La convenzioni sui segni di lavoro e calore ha origini storiche e sono state adottate sulla base del funzionamento delle macchine termiche in cui normalmente entra del calore e viene compiuto del lavoro. Con tale convenzione i flussi di calore e di lavoro hanno segno opposti e, in particolare, risulta:



Calore che entra nel sistema dall'esterno:	$Q > 0$
Lavoro che è eseguito dal sistema sull'esterno:	$W > 0$
Calore che esce nel sistema verso l'esterno:	$Q < 0$
Lavoro che è eseguito dall'esterno sul sistema:	$W < 0$

Un modo per rammentare le convenzioni sui segni consiste nello scrivere il primo principio nella forma $U_f - U_i = Q - W$ e riguardare il sistema come una "banca" di energia in cui il calore positivo costituisce un deposito e il lavoro positivo un prelievo.

10.9 Calore

È noto che mettere a contatto attraverso una parete conduttrice due sistemi isolati a differente temperatura comporta che, dopo un certo tempo, i sistemi raggiungono una temperatura intermedia tra le temperature originarie. Fino all'inizio del diciannovesimo secolo tali fenomeni si spiegavano postulando l'esistenza in ogni corpo di una sostanza denominata *calorico*. Si credeva che un corpo

ad alta temperatura contenesse molto calorico mentre uno a bassa temperatura ne contenesse poco. Ponendo a contatto i due corpi, quello più ricco di calorico ne avrebbe ceduto una parte all'altro, in misura tale che la comune temperatura finale dei due sistemi a contatto assumesse un valore intermedio tra quelli di partenza.

Attualmente il calore non è considerato una sostanza, ma viene definito come l'ente che viene scambiato fra un sistema e l'ambiente circostante esclusivamente in virtù di una differenza di temperatura. Alla luce del primo principio della termodinamica il calore viene rivisto come energia che viene trasferita. Quindi il calore fluisce da un punto ad un altro e, quando il flusso è cessato, il termine calore perde la ragione d'essere. Pertanto parlare di "calore di un corpo" è altrettanto improprio che parlare di "lavoro in un corpo". Dal primo principio segue che l'esecuzione di lavoro e il flusso di calore costituiscono due maniere tramite le quali è possibile variare l'energia interna di un corpo.

Consideriamo un sistema A posto a contatto termico con un sistema B ed assumiamo che i due sistemi siano racchiusi in un contenitore adiabatico. Applicando il primo principio a ciascun sistema si ha:



$$Q^{(A)} = U_f^{(A)} - U_i^{(A)} + W^{(A)},$$

$$Q^{(B)} = U_f^{(B)} - U_i^{(B)} + W^{(B)},$$

e sommando membro a membro si ha:

$$Q^{(A)} + Q^{(B)} = (U_f^{(A)} + U_f^{(B)}) - (U_i^{(A)} + U_i^{(B)}) + W^{(A)} + W^{(B)}.$$

Poiché $(U_f^{(A)} + U_f^{(B)}) - (U_i^{(A)} + U_i^{(B)})$ è la variazione di energia interna del sistema composto e $W^{(A)} + W^{(B)}$ il lavoro fatto dal sistema composto, segue che $Q^{(A)} + Q^{(B)}$ è il calore trasferito dal sistema composto. D'altra parte essendo tale sistema isolato, risulta $Q^{(A)} + Q^{(B)} = 0$, ovvero

$$Q^{(A)} = -Q^{(B)}$$

cioè, in condizioni adiabatiche, il calore ceduto o ricevuto dal sistema A è uguale al calore ricevuto o ceduto dal sistema B .

Se un sistema esegue una qualsiasi trasformazione in cui gli stati iniziale e finale coincidono, ovvero una trasformazione *ciclica*, naturalmente $U_f = U_i$, cioè:

$$\Delta U = 0,$$

in tal caso risulta:

$$Q = W, \tag{10.5}$$

cioè il calore scambiato è uguale al lavoro scambiato. In particolare, se il sistema assorbe calore dall'esterno, $Q > 0$, allora fornisce lavoro all'esterno ($W > 0$) e costituisce una *macchina termica*. Se invece il sistema cede calore all'esterno, $Q < 0$, allora deve essere eseguito del lavoro sul sistema dall'ambiente ($W < 0$), e il sistema funziona come un *agente dissipativo*, come l'attrito. Quindi il primo principio della termodinamica stabilisce l'equivalenza tra calore e lavoro indicando, peraltro, la maniera per eseguire una misura del calore scambiato. Il calore viene, pertanto, può essere espresso in *joule*.

10.10 Calorimetria

Una definizione del calore in forma operativa, cioè attraverso la specificazione di un campione e di un metodo di misura fu, dal punto di vista storico, precedente alla scoperta del primo principio della termodinamica ed alla successiva identificazione del calore quale energia in transito attraverso i confini di un sistema termodinamico. I metodi sviluppati in tale ambito, denominato *calorimetria*, vengono utilizzati ancora attualmente allo scopo di effettuare misure di quantità di calore.

Quando una certa quantità di calore viene ceduta ad un sistema, si ha un innalzamento della corrispondente temperatura. Tale caratteristica non vale in generale; infatti in corrispondenza di un cambiamento di fase di una sostanza il calore assorbito dal sistema non fa aumentare la sua temperatura ma provoca l'aumento della parte di sostanza che ha cambiato fase cioè, ad esempio, da solido è passata a liquido o da liquido è passata alla fase di vapore; ciò è quanto avviene al sistema che realizza il punto triplo dell'acqua, in cui il calore che gli viene ceduto non determina l'innalzamento della temperatura del sistema, ma solo la variazione della frazione di ghiaccio rispetto alla parte liquida e di vapore. Si definisce *capacità termica* alla temperatura T la quantità:

$$C \equiv \frac{dQ}{dT}.$$

Se il sistema assorbe una quantità di calore Q e la sua temperatura passa da T_1 a T_2 , si definisce capacità termica media nell'intervallo di temperatura $T_2 - T_1$ il rapporto:

$$C_m = \frac{Q}{T_2 - T_1}.$$

Il termine capacità termica può portare a fraintendere il significato di questa grandezza, attribuendogli il senso di quantità di calore che un sistema risulta in grado di contenere. Invece è l'energia interna che è contenuta nel sistema, mentre il calore esiste solo in corrispondenza di uno scambio di energia tra il sistema e l'ambiente circostante a causa di una differenza di temperatura. Invece alla capacità termica va attribuito unicamente il significato di grandezza che consente di valutare il calore che occorre trasferire al sistema per ottenere una specificata variazione della temperatura. La capacità termica per unità di massa è detta *calore specifico*:

$$c \equiv \frac{1}{m} C = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT},$$

cioè tale grandezza stabilisce il calore che occorre scambiare per unità di massa di una data sostanza alla temperatura T per farne variare la temperatura. Dalla relazione precedente si ha che quando un corpo manifesta una variazione di temperatura da T_1 a T_2 a seguito del contatto termico con un altro corpo il calore scambiato vale:

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

se il calore specifico si può ritenere costante nell'intervallo di temperatura da T_1 a T_2 e pari a c , da tale relazione segue:

$$Q = mc(T_2 - T_1).$$

Queste espressioni valgono sia per i corpi solidi che liquidi e gas; tuttavia nel caso dei gas la descrizione risulta più complicata dovendo distinguere se lo scambio termico avviene a volume o a pressione costante. Sebbene tale distinzione debba valere in principio anche per i solidi e liquidi, siccome le variazioni di volume e pressione corrispondenti ad una variazione di temperatura sono generalmente piccole in queste circostanze rispetto al caso dei gas, generalmente si trascurano le differenze tra processi a pressione o volume costante.

L'espressione precedente viene adoperata in calorimetria per definire sia il metodo che l'unità di misura del calore. Quando, intorno alla metà del diciottesimo secolo, le misure erano limitate all'intervallo di temperatura compreso tra il punto di congelamento e il punto di ebollizione dell'acqua, quale unità di misura del calore si adottò la *caloria (cal)*, corrispondente alla quantità di calore necessaria per aumentare di 1°C la temperatura di 1 g di acqua. In seguito, con l'aumento della precisione dei termometri ci si rese conto che il calore necessario ad aumentare di 1°C la temperatura di una stessa massa d'acqua variava in corrispondenza della temperatura iniziale dell'acqua. Pertanto la caloria venne definita come la quantità di calore necessaria a portare la temperatura di 1 g di acqua da 14.5°C a 15.5°C . Il lavoro necessario a portare la temperatura di 1 g di acqua da 14.5°C a 15.5°C , agitando irregolarmente l'acqua o facendo passare una corrente elettrica in un resistore immerso in essa venne denominato *equivalente meccanico del calore* e risultò pari a 4.1866 J . Nel 1920 ci si accorse che tale determinazione corrispondeva alla misura del calore specifico dell'acqua in cui si adoperava il joule quale unità di misura del calore. Siccome il calore è una forma di energia che nel Sistema Internazionale, si misura in joule, l'adozione della caloria apparve superflua. Tuttavia l'uso di questa unità di misura era talmente radicata che si è stabilito di mantenerla e risulta quindi:

$$1\text{ cal} = 4.1866\text{ J}.$$

La definizione precedente di capacità termica o di calore specifico attraverso la derivata dQ/dT risulta incompleta poiché, se lo scambio di calore avviene contemporaneamente all'esecuzione di lavoro, a seconda del tipo di trasformazione possono aversi differenti calori scambiati. Ciò determinerebbe dei valori non univoci per i calori specifici, come accennato per ciò che concerne i gas. Così le precedenti definizioni hanno senso solo nella circostanza in cui la trasformazione ha luogo in assenza di lavoro scambiato con l'ambiente, per cui $dW = 0$, e di conseguenza $dQ = dU$. Cioè, in generale, le definizioni precedenti hanno senso solo se il calore scambiato può essere espresso attraverso la variazione di una funzione di stato.

Esempio: Una sostanza solida di massa m_s pari a 378 g viene riscaldata a 95°C e poi immersa in un contenitore a pareti adiabatiche contenenti 2 l di acqua originariamente a 20°C . Se la temperatura finale è di 21.3°C stabiliamo il calore specifico del solido, assumendo che sia indipendente dalla temperatura. In condizioni adiabatiche il calore ceduto dal solido è pari al calore ricevuto dall'acqua, cioè $Q_a = -Q_s$. Esprimendo questa uguaglianza attraverso i calori specifici delle corrispondenti sostanze, si ha:

$$m_a c_a (T_f - T_i^{(a)}) = -m_s c_s (T_f - T_i^{(s)}),$$

dove T_f è la temperatura di equilibrio finale del sistema costituito dal solido immerso nell'acqua. Pertanto:

$$c_s = c_a \frac{m_a T_f - T_i^{(a)}}{m_s T_i^{(s)} - T_f} \approx 390.7 \frac{\text{J}}{\text{kg K}},$$

che corrisponde al calore specifico del rame. Il calore ceduto dal solido all'acqua vale:

$$Q = m_s c_s (T_f - T_i^{(s)}) \approx 10.9 \text{ kJ} .$$

Esempio: Due corpi solidi costituiti dalla stessa sostanza, di masse m_1 pari a 300 g e m_2 pari a 800 g, sono posti a contatto termico in un ambiente adiabatico. Determiniamo la temperatura di equilibrio se le temperature iniziali sono rispettivamente T_1 di 800 K e T_2 di 200 K. Dalla relazione $Q_1 = -Q_2$ segue:

$$m_1 c (T_f - T_1) = -m_2 c (T_f - T_2),$$

da cui si ha:

$$T_f = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2} \approx 363.6 \text{ K} .$$

Si osservi che, essendo i corpi della stessa sostanza, non è necessario conoscere il calore specifico.

10.11 Cambiamenti di fase

Lo scambio di calore tra un sistema e l'esterno non sempre determina una variazione di temperatura. Ciò è quanto accade in corrispondenza di un *cambiamento di fase*, ovvero nel passaggio di una sostanza da uno stato (solido, liquido, gassoso) ad un altro. Ad esempio, il ghiaccio fonde o l'acqua bolle senza cambiare temperatura e, nei processi inversi, l'acqua ghiaccia o il vapore condensa senza assorbire calore. La quantità di calore per unità di massa scambiata durante un cambiamento di fase viene denominata *calore latente* del processo. Pertanto il calore Q trasferito in tale circostanza vale:

$$Q = \lambda m , \tag{10.6}$$

dove m è la massa della sostanza che è soggetta al cambiamento di fase e λ è detta calore latente. Il calore scambiato durante la fusione o il congelamento è detto calore latente di fusione λ_f , mentre il calore trasferito durante l'ebollizione o la condensazione è detto calore di vaporizzazione λ_v .

La conoscenza del calore latente per una data sostanza consente una precisa determinazione di una quantità di calore attraverso una misura della quantità di sostanza che ha cambiato fase.

