

Figura 12: Schema concettuale dell'apparato sperimentale impiegato da Joule, così come riportato dall'*Harper's New Monthly Magazine* 231 (1869).

## 6 Il Primo Principio della Termodinamica

### 6.1 La natura del calore e l'esperimento di Joule

Nel passato, si pensava che il calore fosse essenzialmente un fluido (il *calorico*), che poteva fluire da un corpo all'altro, e si conservava come quantità totale negli scambi termici. Le osservazioni sperimentali sulla calorimetria presentate nella Sezione 5.1 sembravano particolarmente calzanti con questa spiegazione. La concentrazione del fluido in un corpo dava l'equivalente della temperatura, e la capacità termica era una specie di volume disponibile per questo fluido all'interno del corpo. Tuttavia c'erano un certo numero di fatti sperimentali incontrovertibili che appariva difficile spiegare in questo modo. In particolare, era difficile spiegare da cosa nascesse il riscaldamento dei corpi dovuto all'attrito. Benjamin Thomson<sup>5</sup> nel 1798 osservò che il forte attrito che si produceva nella lavorazione (foratura e alesaggio) di una canna di cannone generava una quantità di calore che sembrava inesauribile, e il solo calore immagazzinato nei trucioli (assai piccoli e leggeri) arrivava a fare bollire una certa quantità d'acqua. Dove era dunque immagazzinato questo presunto fluido calorico, prima della lavorazione? Thomson concluse che il calore non dovesse essere un'entità fisica a sé stante, ma qualcosa di legato al moto, qualcosa di legato alle grandezze meccaniche.

L'esperimento storicamente più importante per una più moderna comprensione della natura del calore fu quello di James Prescott Joule.<sup>6</sup> Un mulinello a palette è posto in un contenitore pieno d'acqua; il contenitore ha pareti adiabatiche e il mulinello è collegato con dei fili a dei pesi di massa nota (vedi Figura 12). Le masse sono fatte cadere per una altezza determinata e mettono in rotazione il mulinello. L'attrito tra l'acqua e il mulinello riscalda l'acqua. Misurando con precisione il lavoro delle forze dissipative di attrito con l'acqua durante la caduta, così come l'incremento di temperatura provocato nell'acqua, Joule osservò in diversi esperimenti che la quantità di lavoro necessario a provocare un dato incremento di temperatura era sempre lo stesso. In particolare, per fornire l'equivalente di 1 cal erano necessari sempre 4.16 J di lavoro meccanico.<sup>7</sup>

Esperimenti svolti successivamente confermarono ampiamente il risultato di Joule: in diverse trasformazioni adiabatiche (nell'esperienza di Joule il sistema non riceve calore dall'esterno né ne cede), il

<sup>5</sup>Benjamin Thomson, Count of Rumford, "An inquiry concerning the source of the heat which is excited by friction," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 88, 80–102 (1798).

<sup>6</sup>James Prescott Joule, "On the mechanical equivalent of heat," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 140, 61–82 (1850).

<sup>7</sup>Ai tempi di Joule, naturalmente l'energia e il lavoro non erano ancora misurati con l'unità di misura che porta il suo nome. Quello riportato è il valore in Joule (unità di misura) di 778 piedi per libbra di forza, ottenuto da Joule (scienziato).

lavoro termodinamico corrispondente ad ottenere un certo innalzamento di temperatura è sempre lo stesso. L'equivalenza tra Joule e caloria è oggi determinata con maggiore precisione essere:

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

L'innalzamento di temperatura è l'indicatore di un cambiamento di stato termodinamico. Anzi, nel caso di un sistema idrostatico a pressione costante, come quello usato da Joule (acqua a pressione atmosferica), la temperatura è l'unica coordinata indipendente che rimane da fissare, e determina univocamente lo stato termodinamico. Rifrasando e generalizzando un poco quanto detto sopra si potrebbe quindi ipotizzare che *in una qualsiasi trasformazione adiabatica il lavoro meccanico per portare il sistema termodinamico da uno stesso stato iniziale a uno stesso stato finale non dipenda dalla trasformazione*. Ciò consentirebbe di esprimere il lavoro come funzione univoca degli stati iniziale e finale, cioè in quello che in meccanica si direbbe *energia potenziale*.

D'altra parte, un sistema in un dato stato termodinamico è necessariamente portatore di una certa energia (cioè capacità di compiere lavoro) *interna*. Basti pensare al lavoro che il sistema può compiere se lasciato espandere contro un pistone su cui si ha una pressione esterna inferiore rispetto a quella del sistema stesso. Si può ipotizzare che il lavoro adiabatico degli esperimenti descritti, per un principio di conservazione dell'energia analogo a quello che si utilizza in Meccanica, si converta interamente in un' *energia interna*, che è un'energia potenziale ed è funzione delle coordinate termodinamiche.

$$\mathcal{L}_{ad} = -\Delta U = U_i - U_f$$

Si noti che nell'esperimento di Joule il lavoro è svolto dalla forza peso *sul* sistema termodinamico. Per le convenzioni assunte riguardo al segno del lavoro termodinamico (Sezione 4.4), esso è negativo e produce un innalzamento dell'energia interna.

Non bisogna poi dimenticare che possono esistere altri casi. Ad esempio, se viene fornito al sistema solamente calore  $Q$ , senza dare la possibilità al sistema di compiere lavoro (riscaldamento isocoro), è ragionevole che questo calore si converta interamente in energia interna  $Q|_{isocoro} = \Delta U$ . Ancora, in altre trasformazioni c'è la possibilità che parte del calore sia convertito in lavoro (lavoro non adiabatico), così come nel caso in cui, scaldando un solido o un liquido, questo si dilata (Sezione 3.3):

$$Q = \Delta U + \mathcal{L}_{non \text{ ad.}}$$

## 6.2 Enunciazione del Primo Principio

Le osservazioni e le ipotesi discusse nella sezione precedente circa l'equivalenza tra calore e lavoro, e le proprietà dell'energia interna, vengono oggi condensate e allo stesso tempo generalizzate in un'unica espressione assunta come Principio, di cui si hanno innumerevoli conferme sperimentali:

### Primo Principio della Termodinamica

Per ogni sistema termodinamico che svolge una trasformazione arbitraria tra uno stato iniziale  $i$  e uno stato finale  $f$  vale:

$$\Delta U = Q - \mathcal{L}$$

dove  $Q$  è il calore fornito al sistema,  $\mathcal{L}$  è il lavoro svolto dal sistema,  $\Delta U = U_f - U_i$  è la variazione della sua energia interna.

Una sintesi grafica della legge è data in Figura 13. Questa legge vale per ogni trasformazione termodinamica e presenta diversi aspetti di fondamentale importanza:

- Dal punto di vista fisico, il Primo Principio della Termodinamica sancisce **la conservazione dell'energia**; in particolare, estende questo principio di conservazione già visto nello studio della Meccanica anche ai casi in cui sono presenti forze non conservative. Il lavoro delle forze dissipative si trasforma infatti in calore, che può essere emesso dal sistema o tradursi in incremento di energia interna.

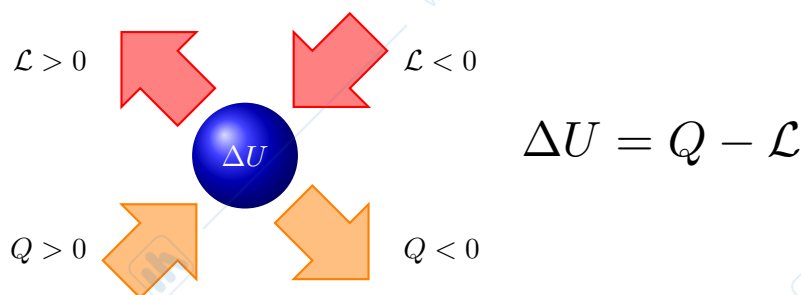


Figura 13: Schema concettuale delle quantità coinvolte nel Primo Principio della Termodinamica, con i loro segni convenzionali. Il lavoro  $\mathcal{L}$  svolto dal sistema sull'ambiente è positivo, il lavoro svolto dall'ambiente sul sistema è negativo. Al contrario, il calore  $Q$  ceduto dal sistema all'ambiente è negativo, il calore assorbito dal sistema è positivo. Il bilancio netto dell'energia (calore e lavoro) scambiata dal sistema, va a modificare la sua energia interna ( $\Delta U$ ).

- Il bilancio tra le varie quantità permette e regola la **trasformazione di calore in lavoro e viceversa**, seppur con i limiti che saranno sanciti successivamente dal Secondo Principio.
- L'espressione del Primo Principio è usata come **definizione operativa della variazione di energia interna** tra lo stato finale  $f$  e lo stato iniziale  $i$ , considerando il caso  $Q = 0$ . L'energia interna si può definire come il **lavoro adiabatico** necessario per portare il sistema da uno stato all'altro, cambiato di segno. Il lavoro infatti è già stato ben definito in precedenza (vedi Sezione 4.4).

$$\Delta U = U_f - U_i = -\mathcal{L}_{ad}$$

- L'espressione del Primo Principio è oggi usata come **definizione operativa del calore** al posto della legge fondamentale della calorimetria.

$$Q = \mathcal{L} + \Delta U = \mathcal{L} - \mathcal{L}_{ad}$$

Il calore  $Q$  scambiato in una certa trasformazione si definisce come il **lavoro in eccesso** impiegato in quella trasformazione, rispetto al lavoro necessario a portare il sistema dallo stato  $i$  allo stesso stato  $f$  lungo una trasformazione adiabatica. Il calore è quindi intrinsecamente una grandezza omogenea al lavoro e all'energia e ha come sua unità di misura propria il Joule.

Questa definizione di calore può sembrare inutilmente più complicata rispetto a quella che si darebbe dalla Legge della Calorimetria. Ha però il vantaggio di ridurre al minimo i concetti ritenuti *fondamentali*: qui l'unico concetto fondamentale è il *lavoro termodinamico*  $\mathcal{L} = \int p_{est} dV$ . Calore ed energia interna sono derivati da questo concetto.

Un caso di particolare interesse nell'utilizzo del Primo Principio è quello dei *cicli termodinamici*. In un ciclo il punto iniziale coincide con il punto finale, quindi  $\Delta U = 0$ . Ne consegue che in questo caso:

$$Q = \mathcal{L}$$

Il calore netto scambiato complessivamente da un ciclo termico è uguale al lavoro svolto, e graficamente pari all'area della curva chiusa dal ciclo sul piano  $pV$ . Se  $Q = \mathcal{L} > 0$  si tratta di un *ciclo termico*, cioè un ciclo che trasforma calore in lavoro. Se  $Q = \mathcal{L} < 0$  si tratta invece di un *ciclo frigorifero* che impiega del lavoro esterno per trasferire calore. Bisogna in ogni caso fare attenzione: quanto detto qui si riferisce al calore o al lavoro *netti* del ciclo, cioè alla somma algebrica di tutti i contributi di calore o di lavoro scambiato lungo le varie trasformazioni termodinamiche che lo compongono. Le trasformazioni, prese singolarmente, non hanno vincoli particolari.

### 6.3 Forme differenziali

Nel caso di *trasformazioni quasistatiche* il Primo Principio può essere scritto anche in forma differenziale:

$$dU = \delta Q - \delta \mathcal{L} \quad (6-1)$$

Si noti l'uso del simbolo  $\delta$  per i differenziali del calore e del lavoro, ad indicare che non sono differenziali esatti, ovvero dipendono dalla trasformazione. Il differenziale dell'energia  $dU$  è invece un differenziale esatto, in quanto  $U$  è funzione di stato.

Sempre per l'ipotesi di trasformazione quasistatica, il differenziale del lavoro è semplicemente  $\delta \mathcal{L} = p dV$  dove  $p$  è la pressione del sistema. Il differenziale dell'energia può essere sviluppato in funzione dei differenziali di coordinate termodinamiche indipendenti; per un *sistema idrostatico* si possono scegliere due delle tre coordinate  $p, V, T$ .

Ad esempio, scegliendo di sviluppare in termini di  $V$  e  $p$ :

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial p} \right|_V dp + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_p dV$$

da cui:

$$\delta Q = \left. \frac{\partial U}{\partial p} \right|_V dp + \left[ p + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_p \right] dV \quad (6-2)$$

Allo stesso modo si può procedere per la coppia  $(V, T)$ :

$$\delta Q = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left[ p + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T \right] dV \quad (6-3)$$

Nel caso  $(p, T)$  sarà necessario anche sviluppare  $dV$  nell'espressione del lavoro come  $dV = \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T dp + \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p dT$ , giungendo infine a:

$$\delta Q = \left[ \left. \frac{\partial U}{\partial p} \right|_T + p \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T \right] dp + \left[ \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_p + p \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \right] dT \quad (6-4)$$

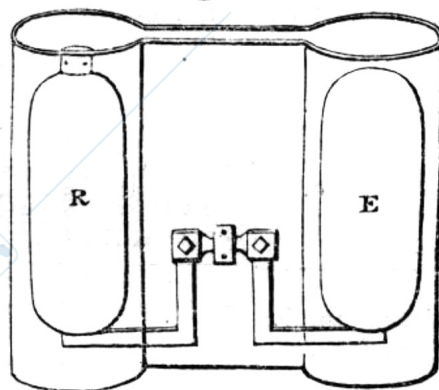


Figura 14: Rappresentazione dell'apparato impiegato da Joule nei suoi esperimenti sul calore scambiato dai gas durante processi di espansione e compressione. Due recipienti di rame di uguale capacità, E ed R, sono connessi da un tubicino dotato di una valvola, che può mettere in comunicazione i due recipienti. I recipienti, in rame (materiale ad elevata conduttività termica), sono posti in un ulteriore contenitore adiabatico, immersi in acqua. Il gas contenuto nei recipienti si porta quindi facilmente in equilibrio termico con l'acqua. Se, nelle trasformazioni che compie, il gas assorbe o emette calore, ciò si potrà registrare in un decremento o un incremento della temperatura dell'acqua.

## 7 Proprietà dei gas perfetti

### 7.1 Energia interna di un gas perfetto

Sfruttando il Primo Principio della Termodinamica, assieme ad altre osservazioni sperimentali, è possibile ricavare alcune interessanti proprietà dei gas perfetti. Anzitutto, è possibile studiare la dipendenza dell'**energia interna** del gas dalle coordinate termodinamiche. Un esperimento particolarmente significativo a questo proposito fu quello svolto nel 1844, sempre da Joule, nell'ambito dei suoi studi sulla natura del calore,<sup>8</sup> il cui apparato sperimentale è illustrato in Figura 14.

Due recipienti uguali sono connessi da un tubicino, con una valvola che può essere aperta o chiusa. I recipienti, costruiti in rame, ovvero un materiale ottimo conduttore del calore, si trovano immersi in acqua, a sua volta contenuta in un vaso adiabatico. In questo modo, eventuali variazioni di temperatura del gas si vanno a ripercuotere immediatamente in variazioni misurabili della temperatura dell'acqua. Joule riempì di aria a una certa pressione il primo recipiente e praticò il vuoto nell'altro; li collegò quindi come in figura tenendo la valvola chiusa. Il sistema si assesta così in un primo stato di equilibrio termodinamico. Successivamente, Joule aprì la valvola: il gas si espande anche nell'altro recipiente, compiendo una trasformazione (irreversibile) verso un nuovo stato di equilibrio. Joule osservò che in questo processo la temperatura dell'acqua in cui i recipienti erano immersi non era variata.

È importante sottolineare che in questo processo di espansione il gas *non ha compiuto lavoro*. Infatti, dilatandosi dal primo recipiente verso il secondo, il gas non deve muovere alcun pistone o alcun diaframma su cui sia esercitata una pressione esterna, ma si espande *liberamente*. Se la pressione esterna è nulla, il lavoro è nullo *per definizione*. Inoltre, non essendosi osservato un cambiamento di temperatura dell'acqua, *non è stato scambiato calore e non è variata la temperatura del gas*.

Ci troviamo quindi di fronte a un processo in cui:

- non è stato scambiato calore (*trasformazione adiabatica*):  $Q = 0$
- non si è esercitato lavoro, né dall'ambiente sul sistema né dal sistema sull'ambiente:  $\mathcal{L} = 0$
- non è variata la temperatura del sistema:  $\Delta T = 0$

<sup>8</sup>James Prescott Joule, "On the changes of temperature produced by the rarefaction and condensation of air," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 140, 61-82 (1850).

Dal Primo Principio della Termodinamica, si ricava immediatamente che *non può essere variata* nemmeno l'energia interna del sistema:

$$\Delta U = Q - \mathcal{L} = 0 \quad (7-1)$$

Il sistema in esame è un tipico sistema idrostatico, che ha due coordinate termodinamiche indipendenti. Quindi, l'energia interna (e la sua variazione) si può scrivere, ad esempio, come funzione delle sole  $V$  e  $T$ .

$$\Delta U = f(V, T) \quad (7-2)$$

Nella trasformazione osservata è chiaramente variato  $V$  (è raddoppiato!), ma  $U$  è rimasta costante. Ne consegue che  $\Delta U = f(T)$ : l'energia interna di questo sistema è **funzione della sola temperatura**.

$$U = U(T) \quad (7-3)$$

L'esperimento di Joule è stato ripetuto poi più accuratamente e con gas diversi. Facendo misure più precise si nota che una minima variazione di temperatura può essere presente, ma che questa variazione tende ad annullarsi assolutamente, tanto più la pressione del gas è bassa e indifferentemente per ogni tipo di gas. In pratica, la legge enunciata sopra è un altro comportamento limite dei gas, valida quando diventano trascurabili le interazioni tra le molecole che li compongono. Più correttamente, si può dire che è una proprietà dei *gas perfetti*. Anzi, questa stessa proprietà, assieme all'equazione di stato, può essere usata proprio per *definire* i gas perfetti.

#### Relazioni costitutive dei gas perfetti

$$pV = nRT \quad U = U(T)$$

La **variazione di energia interna** di un gas perfetto può essere poi dettagliata ulteriormente ricordando che in una trasformazione isocora (a volume costante), essendo nullo il lavoro, essa è uguale al calore scambiato:

$$\Delta U = nc_V \Delta T \quad (7-4)$$

dove  $c_V$  è il calore molare a volume costante<sup>9</sup> e  $n$  è il numero di moli di gas. Si noti che, essendo  $U$  funzione di stato, la sua variazione dipende solo dallo stato iniziale e finale: la relazione (7-4) rimane valida per ogni trasformazione, anche se è stata ricavata pensando a una trasformazione isocora.

La relazione (7-3) ci indica che  $c_V$  può dipendere al più solo da  $T$ , per un gas ideale fissato. In realtà, si verifica sperimentalmente che  $c_V$  è praticamente costante con la temperatura (almeno per temperature distanti dalla temperatura di liquefazione) e dipende solo dalla natura del gas. Sono riportate in Tabella 3 alcune espressioni analitiche che approssimano molto bene i valori del calore molare per i gas monoatomici e biatomici, dove infatti  $T$  non compare; queste espressioni sono ricavabili teoricamente a partire da un semplice modello microscopico (cfr. Appendice C).

Una ulteriore conseguenza della (7-3) è che in una *trasformazione isoterma* di un gas perfetto l'energia interna non cambia, ovvero  $Q = \mathcal{L}$ .

## 7.2 La relazione di Mayer

Ricaviamo ora una espressione molto semplice che lega il calore molare a volume costante con il calore molare a pressione costante per il caso dei *gas perfetti*.

Utilizzando l'espressione (7-4) per  $\Delta U$  nel caso di differenze infinitesime:

$$dU = nc_V dT \quad (7-6)$$

<sup>9</sup>Nel caso dei gas, anziché il calore specifico  $c^*$  (capacità termica per unità di massa) si preferisce utilizzare il **calore molare**, capacità termica per mole di sostanza:

$$c = \frac{1}{n} \frac{\delta Q}{dt} \quad (7-5)$$

Tra le due grandezze vale la relazione  $c = c^* m_m$  essendo  $m_m$  la massa molare.

Calori molari dei gas ideali			
Tipo di gas	$c_V$	$c_p$	$\gamma$
monoatomico (ad es. neon Ne)	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$	$\frac{5}{3}$
biatomico (ad es. idrogeno H <sub>2</sub> )	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$	$\frac{7}{5}$

Tabella 3: Valori dei calori molari a volume costante ( $c_V$ ) e pressione costante ( $c_p$ ) così come calcolabili dalla Teoria Cinetica dei Gas Perfetti (vedi Appendice C). È riportato anche il valore del rapporto  $\gamma = c_p/c_V$ .

si può riscrivere la forma differenziale del Primo Principio come:

$$\delta Q = dU + pdV = nc_V dT + pdV \quad (7-7)$$

Il calore molare lungo una trasformazione  $\alpha$  diversa da quella a volume costante può allora essere scritto come:

$$c_\alpha = \frac{1}{n} \left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_\alpha = c_V + \frac{p}{n} \left. \frac{dV}{dT} \right|_\alpha \quad (7-8)$$

Nel caso particolare di una trasformazione a *pressione costante*, sfruttando l'equazione di stato dei gas perfetti:

$$V = \frac{nRT}{p} \rightarrow \left. \frac{dV}{dT} \right|_p = \frac{nR}{p} \quad (7-9)$$

Sostituendo quest'ultima espressione nella (7-8) si ottiene la relazione:

$$c_p = c_V + R \quad (7-10)$$

detta **relazione di Mayer**. Chiaramente, essa comporta in ogni caso  $c_p > c_V$ .

### 7.3 Trasformazioni adiabatiche di gas perfetti

Sempre sfruttando il Primo Principio, cerchiamo una espressione che leghi tra loro le coordinate termodinamiche di un gas perfetto durante una **trasformazione adiabatica quasistatica**. Imponiamo anzitutto che il calore scambiato sia nullo all'interno dell'espressione differenziale (7-7), ricavata prima:

$$0 = nc_V dT + pdV \quad (7-11)$$

In questa espressione compaiono tutte e tre le coordinate termodinamiche  $p$ ,  $V$  e  $T$ , ma come noto solo due sono indipendenti. Per ottenere un'espressione che contenga solo due coordinate occorre applicare di nuovo l'Equazione di Stato dei gas perfetti. Scegliamo per esempio  $T$  e  $V$  come coppia di coordinate; sostituendo  $p = nRT/V$  si ottiene:

$$0 = nc_V dT + nRT \frac{dV}{V} \quad (7-12)$$

$$\frac{dT}{T} = -\frac{R}{c_V} \frac{dV}{V} \quad (7-13)$$

dove è stato semplificato  $n$ . A questo punto, si può integrare tra uno stato iniziale ( $V_0, T_0$ ) e uno stato finale ( $V, T$ ):

$$\int_{T_0}^T \frac{dT}{T} = -\int_{V_0}^V \frac{R}{c_V} \frac{dV}{V} \quad (7-14)$$

$$\ln \frac{T}{T_0} = -\frac{R}{c_V} \ln \frac{V}{V_0} \quad (7-15)$$

Applicando le proprietà dei logaritmi è immediato ricavare che:

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\frac{R}{c_V}} \quad (7-16)$$

da cui si conclude che in una tale trasformazione:

$$TV^{\frac{R}{c_V}} = T_0V_0^{\frac{R}{c_V}} = \text{cost.} \quad (7-17)$$

È possibile anche ricondursi ad espressioni che coinvolgano le altre coppie di variabili termodinamiche, sempre applicando in modo appropriato l'Equazione di Stato. Per esempio, sostituendo  $T = \frac{pV}{nR}$  nella (7-17) si ha:

$$\frac{pV}{nR}V^{\frac{R}{c_V}} = \frac{p_0V_0}{nR}V_0^{\frac{R}{c_V}} \quad (7-18)$$

$$pV^{1+\frac{R}{c_V}} = p_0V_0^{1+\frac{R}{c_V}} = \text{cost.} \quad (7-19)$$

Sostituendo invece, sempre nella (7-17), l'espressione  $V = \frac{nRT}{p}$ , si ottiene:

$$T \left(\frac{nRT}{p}\right)^{\frac{R}{c_V}} = T_0 \left(\frac{nRT_0}{p_0}\right)^{\frac{R}{c_V}} \quad (7-20)$$

$$T^{1+\frac{R}{c_V}} p^{-\frac{R}{c_V}} = T_0^{1+\frac{R}{c_V}} p_0^{-\frac{R}{c_V}} = \text{cost.} \quad (7-21)$$

Si usa in genere scrivere queste formule sostituendo  $\gamma = \frac{c_p}{c_V}$ , che nel caso di un gas perfetto (per la relazione di Mayer) vale  $\gamma = \frac{c_V+R}{c_V} = 1 + \frac{R}{c_V}$ . Perciò, le espressioni (7-17), (7-19) e (7-21) si ricordano solitamente come (**equazione di Poisson**):

$$TV^{\gamma-1} = \text{cost.} \quad pV^\gamma = \text{cost.} \quad Tp^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{cost.} \quad (7-22)$$

Il *lavoro* di una trasformazione adiabatica di un gas perfetto può essere calcolato partendo dal Primo Principio. Poiché  $Q = 0$  consegue che  $\mathcal{L} = -\Delta U$ :

$$\mathcal{L} = -\Delta U = -nc_V\Delta T = nc_V(T_i - T_f) \quad (7-23)$$

dove i pedici  $i$  ed  $f$  indicano rispettivamente lo stato finale e iniziale della trasformazione. Se non sono note le temperature, ma i valori di pressione e volume, sempre applicando l'Equazione di Stato si può ricavare anche la seguente:

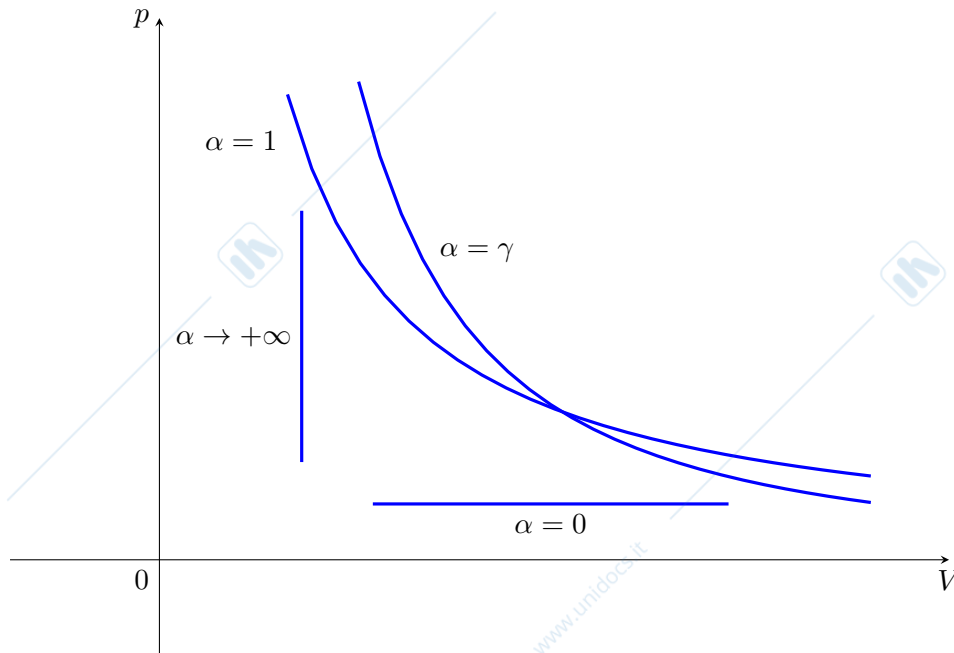
$$\mathcal{L} = \frac{c_V}{R}(p_iV_i - p_fV_f) \quad (7-24)$$

## 7.4 Trasformazioni politropiche

Le trasformazioni notevoli viste finora (isobare, isoterme, adiabatiche, isocore) sono in realtà casi particolari di una più ampia **classe di trasformazioni**, quelle delle trasformazioni *politropiche*. Esse sono definite da una legge del tipo:

Trasformazioni politropiche

$$pV^\alpha = \text{cost.} \quad (7-25)$$



Trasformazione	Equazione	$\alpha$	Lavoro	Calore scambiato
Isobara	$p = \text{cost.}$	0	$\mathcal{L} = p\Delta V$	$Q = nc_p\Delta T$
Isoterma	$pV = \text{cost.}$	1	$\mathcal{L} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i} = nRT \ln \frac{p_i}{p_f}$	$Q = -\mathcal{L}$
Adiabatica	$pV^\gamma = \text{cost.}$	$\gamma$	$\mathcal{L} = -nc_V\Delta T$	$Q = 0$
Isocora	$V = \text{cost.}$	$+\infty$	$\mathcal{L} = 0$	$Q = nc_V\Delta T$

Figura 15: Sintesi delle trasformazioni politropiche notevoli di gas perfetti. Si fa riferimento sempre a trasformazioni quasistatiche.

che, tramite l'equazione di stato dei gas perfetti, può anche essere scritta come:

$$TV^{\alpha-1} = \text{cost.} \qquad Tp^{\frac{1-\alpha}{\alpha}} = \text{cost.} \qquad (7-26)$$

Per l'adiabatca si ha  $\alpha = \gamma = c_p/c_V$ , per le isoterme si ha semplicemente  $\alpha = 1$ , mentre le isobare e le isocore corrispondono rispettivamente ai casi limite di  $\alpha = 0$  e  $\alpha \rightarrow +\infty$ .

La Figura 15 riporta sul grafico  $pV$  l'andamento delle curve delle varie trasformazioni politropiche notevoli di gas perfetti. Si nota che la curva di una trasformazione adiabatca ha una "pendenza" superiore rispetto a quella dell'isoterma: l'esponente  $\alpha = \gamma$  è infatti sempre maggiore dell'unità. Si riporta anche una tabella che riassume le grandezze caratteristiche delle varie trasformazioni.

Riguardo a questa classe di trasformazioni, si può sviluppare ulteriormente l'espressione (7-8) per il **calore molare** di una trasformazione arbitraria di un gas perfetto, riportata qui per convenienza:

$$c_\alpha = \frac{1}{n} \left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_\alpha = c_V + \frac{p}{n} \left. \frac{dV}{dT} \right|_\alpha$$

Anzitutto, usando l'equazione di stato dei gas perfetti ci riconduciamo alle sole variabili  $T$  e  $V$ :

$$\frac{p}{n} = R \frac{T}{V} \Rightarrow c_\alpha = c_V + R \left. \frac{T}{V} \frac{dV}{dT} \right|_\alpha \qquad (7-27)$$

Invertendo e derivando appropriatamente  $TV^{\alpha-1} = C$  (cioè la prima delle (7-26), in cui abbiamo nominato  $C$  la costante), otteniamo:

$$V = \frac{C^{\frac{1}{\alpha-1}}}{T^{\frac{1}{\alpha-1}}} \quad (7-28)$$

$$\frac{dV}{dT} = -\frac{1}{\alpha-1} \frac{C^{\frac{1}{\alpha-1}}}{T^{\frac{\alpha}{\alpha-1}}} \quad (7-29)$$

per cui, sostituendo nella (7-27) si ha:

$$c_{\alpha} = c_V + RT \frac{T^{\frac{1}{\alpha-1}}}{C^{\frac{1}{\alpha-1}}} \cdot \left( -\frac{1}{\alpha-1} \right) \frac{C^{\frac{1}{\alpha-1}}}{T^{\frac{\alpha}{\alpha-1}}} = c_V - \frac{R}{\alpha-1} \quad (7-30)$$

e quindi, infine:

$$c_{\alpha} = c_V + \frac{R}{1-\alpha} \quad (7-31)$$

Notiamo che questa espressione dà, per le trasformazioni notevoli già studiate, i risultati che ci aspettiamo:

*isobare*  $\alpha = 0$ :

$c_{\alpha} = c_V + R = c_p$  già ricavato come *relazione di Mayer*

*isocore*  $\alpha \rightarrow +\infty$ :

$c_{\alpha} = c_V + 0 = c_V$

*isoterme*  $\alpha = 1$ :

$c_{\alpha} \rightarrow \infty$  infatti nella trasformazione isoterma, nonostante venga scambiato calore, non varia la temperatura del sistema

*adiabatiche*  $\alpha = \frac{c_p}{c_V} = 1 + \frac{R}{c_V}$ :

$c_{\alpha} = c_V + \frac{R}{1-1-\frac{R}{c_V}} = 0$  d'altra parte, nella trasformazione adiabatica si hanno variazioni di temperatura senza scambio di calore con l'esterno

Si osserva inoltre che il calore molare di una qualsiasi politropica è costante e non varia lungo la trasformazione. Questa proprietà è spesso usata per *definire* la trasformazione politropica.

Dal calore molare si può poi ricavare immediatamente il *calore scambiato* lungo la trasformazione:

$$Q = nc_{\alpha}\Delta T = nc_V\Delta T + \frac{nR\Delta T}{1-\alpha} \quad (7-32)$$

e applicando il Primo Principio della Termodinamica si può ricavare anche un'espressione per il *lavoro*:

$$\mathcal{L} = Q - \Delta U = Q - nc_V\Delta T = \frac{nR\Delta T}{1-\alpha} \quad (7-33)$$

## 8 Cicli termodinamici

### 8.1 Macchine termodinamiche e termostati

In virtù del Primo Principio della Termodinamica è possibile trasformare calore in lavoro e viceversa. Le macchine che eseguono questo tipo di trasformazioni hanno generalmente un funzionamento ciclico. Si definisce **macchina termica** un sistema termodinamico che compie una trasformazione ciclica per cui il lavoro netto prodotto è positivo (*ciclo termico*). Una **macchina frigorifera** è invece un sistema termodinamico che compie una trasformazione ciclica con lavoro netto negativo (*ciclo frigorifero*). Percorrendo un ciclo termico nel verso opposto si ottiene un ciclo frigorifero.

Dopo ogni ciclo, il sistema termodinamico che costituisce la macchina ritorna nello stato di partenza ( $\Delta U = 0$ ). In tal caso, il Primo Principio implica

$$Q = \mathcal{L}$$

essendo  $Q$  ed  $\mathcal{L}$  il calore e il lavoro netti scambiati dal sistema complessivamente su un ciclo.

Il calore netto scambiato  $Q$  è una somma algebrica di contributi di calore assorbito dal sistema  $Q_{ass}$  (che avranno segno positivo) e contributi di calore ceduto dal sistema all'ambiente  $Q_{ced}$  che (avranno segno negativo).

$$Q = \mathcal{L} = Q_{ass} + Q_{ced} = |Q_{ass}| - |Q_{ced}| \quad (8-1)$$

L'interazione termica tra sistema e ambiente in una trasformazione termodinamica è spesso descritta come **interazione del sistema con uno o più termostati**, o sorgenti di calore. Le trasformazioni isoterme, per definizione, mantengono l'equilibrio termico con l'ambiente a una data temperatura: l'ambiente può qui essere schematizzato come *un solo* termostato a quella temperatura. Più in generale, una trasformazione tra due stati di equilibrio a temperatura diversa necessiterà di *almeno due* termostati, uno in equilibrio con lo stato iniziale e uno in equilibrio con lo stato finale. Le trasformazioni quasistatiche, che procedono per stati successivi di equilibrio termodinamico (e perciò anche termico) con l'ambiente, possono essere viste come interazioni con una successione infinita di termostati a temperatura leggermente diversa.

Questa descrizione è particolarmente appropriata nei casi in cui il sistema si trova *realmente* ad interagire con una o più sorgenti o serbatoi di calore (fiamme, oggetti o grandi masse a una certa temperatura, fluidi in cambiamento di fase...). Tuttavia, si può vedere questo modello anche come un modo per descrivere il fatto che l'ambiente, in un dato istante e nella sua relazione con il sistema, si trova a una certa temperatura. Se l'ambiente cambia temperatura sarà semplicemente descritto come una successione di termostati a temperatura diversa. Perciò, la modellizzazione dell'interazione sistema-ambiente come interazione con termostati è del tutto generalizzabile.

Ci si può domandare quanti termostati siano necessari affinché si possa costruire un ciclo che produca lavoro. In particolare, ci si può chiedere se sia possibile costruire un ciclo termodinamico che sfrutti un solo termostato, cioè una sola sorgente di calore a una temperatura  $T_0$ , per produrre  $\mathcal{L} > 0$  (**macchina monoterma**). Tale ciclo dovrebbe essere costituito solamente da trasformazioni adiabatiche e trasformazioni isoterme (alla temperatura  $T_0$ ).

A questa domanda sarà data una risposta generale più avanti, trattando il Secondo Principio della Termodinamica. Nel caso particolare di un ciclo costituito da *trasformazioni reversibili di un gas perfetto*, si vede in modo semplice che ciò non è possibile. Si consideri una prima trasformazione isoterma da un punto A a un punto B. Se  $p_A > p_B$  si avrà  $V_B > V_A$ , ovvero un'espansione che produce un lavoro  $\mathcal{L}_{AB} = nRT_0 \ln \frac{V_B}{V_A}$  assorbendo dal termostato un calore  $Q = \mathcal{L}$  (vedi Figura 15). A questo punto, il sistema dovrebbe ritornare indietro al punto B. Non è tuttavia possibile connettere A e B tramite trasformazioni adiabatiche: per un gas perfetto una trasformazione adiabatica quasistatica ha l'espressione  $pV^\gamma = \text{cost.}$ , perciò l'adiabatica che passa per A non passa anche per B, né interseca mai l'adiabatica che passa per B. L'unico modo per tornare in B senza impiegare un altro termostato è di ripercorrere all'indietro l'isoterma AB: ma allora il lavoro svolto tornando indietro è esattamente opposto a quello prodotto in precedenza  $\mathcal{L}_{BA} = nRT_0 \ln \frac{V_A}{V_B} = -\mathcal{L}_{AB}$ . Il lavoro totale di un tale ciclo sarebbe perciò  $\mathcal{L} = \mathcal{L}_{AB} + \mathcal{L}_{BA} = 0$ .

## 8.2 Il ciclo di Carnot

Il più semplice ciclo termodinamico che impiega solo *due* termostati per produrre lavoro è il **ciclo di Carnot**. Esso è costituito da due trasformazioni isoterme, a temperature  $T_1$  e  $T_2$ , congiunte da due trasformazioni adiabatiche. La rappresentazione sul piano  $pV$  di questo ciclo, se svolto tramite trasformazioni *reversibili di gas perfetti*, è riportata in Figura 16, assumendo  $T_1 < T_2$ .

I contributi di lavoro e calore scambiato dalle quattro trasformazioni si possono dettagliare come segue (con i segni dati sempre nell'ipotesi  $T_1 < T_2$ ):

$$\text{isoterma AB} \quad \mathcal{L}_{AB} = Q_{AB} = nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} < 0$$

$$\text{adiabatica BC} \quad \mathcal{L}_{BC} = -\Delta U_{BC} = nc_V(T_1 - T_2) < 0; \quad Q_{BC} = 0$$

$$\text{isoterma CD} \quad \mathcal{L}_{CD} = Q_{CD} = nRT_2 \ln \frac{V_D}{V_C} > 0$$

$$\text{adiabatica DA} \quad \mathcal{L}_{DA} = -\Delta U_{DA} = nc_V(T_2 - T_1) > 0; \quad Q_{DA} = 0$$

Nel suo funzionamento, la macchina termica assorbe calore dalla sorgente a temperatura  $T_2$  (la più calda delle due), durante l'isoterma CD, mentre cede del calore alla sorgente a temperatura  $T_1$  (la più fredda delle due), durante l'isoterma AB:

$$|Q_{ass}| = |Q_{CD}| \quad |Q_{ced}| = |Q_{AB}| \quad (8-2)$$

Le coordinate termodinamiche dei vari stati coinvolti non sono però tutte indipendenti. Per le due adiabatiche BC e DA vale infatti:

$$\begin{cases} T_1 V_B^{\gamma-1} = T_2 V_C^{\gamma-1} \\ T_1 V_A^{\gamma-1} = T_2 V_D^{\gamma-1} \end{cases} \quad (8-3)$$

da cui, dividendo membro a membro le due equazioni, è immediato ottenere:

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D} \quad (8-4)$$

e perciò:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{AB} = Q_{AB} &= nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} = nRT_1 \ln \frac{V_C}{V_D} = \\ &= -\frac{T_1}{T_2} \left( nRT_2 \ln \frac{V_D}{V_C} \right) = -\frac{T_1}{T_2} \mathcal{L}_{CD} = -\frac{T_1}{T_2} Q_{CD} \end{aligned} \quad (8-5)$$

Si può valutare il lavoro netto svolto dal ciclo come:

$$\begin{aligned} \mathcal{L} = Q &= |Q_{ass}| - |Q_{ced}| = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CD} + Q_{DA} = \\ &= -\frac{T_1}{T_2} Q_{CD} + 0 + Q_{CD} + 0 = Q_{CD} \left( 1 - \frac{T_1}{T_2} \right) = nRT_2 \ln \frac{V_D}{V_C} \cdot \left( 1 - \frac{T_1}{T_2} \right) > 0 \end{aligned} \quad (8-6)$$

La macchina di Carnot preleva del calore dalla sorgente calda, ne converte una parte in lavoro ( $\mathcal{L} > 0$ ), mentre la rimanente parte è ceduta alla sorgente a temperatura più fredda. Per valutare la frazione di calore convertita in lavoro possiamo calcolare il **rendimento** del ciclo, definito come:<sup>10</sup>

$$\eta = \frac{\mathcal{L}}{|Q_{ass}|} = \frac{Q}{|Q_{ass}|} \quad (8-7)$$

<sup>10</sup> La definizione di rendimento data nella (8-7) vale per tutti i cicli termici e si può scrivere anche come:

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

Si vede immediatamente che, essendo  $\mathcal{L} = |Q_{ass}| - |Q_{ced}| > 0$ , il rendimento non potrà mai essere maggiore di 1.

## Ciclo di Carnot

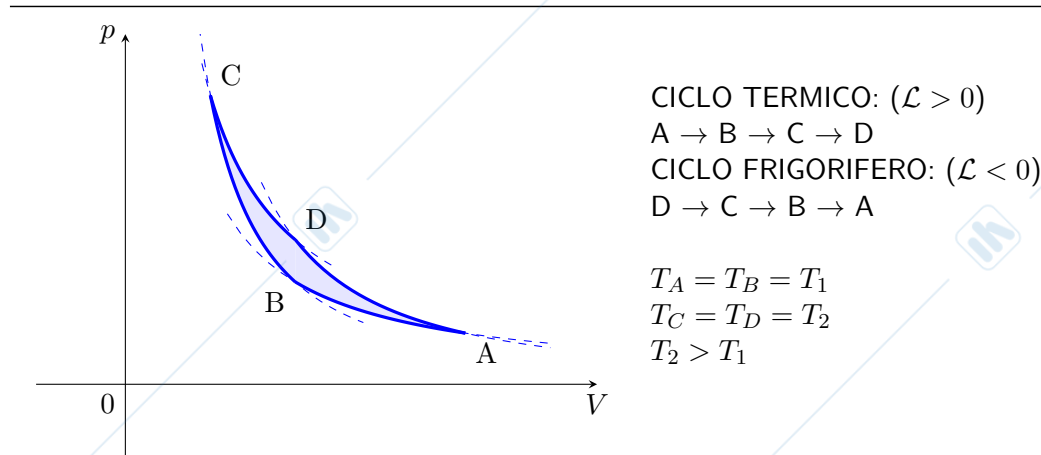


Figura 16: Rappresentazione grafica sul piano  $pV$  di un ciclo di Carnot composto da trasformazioni quasi statiche di un gas perfetto. A seconda del verso di percorrenza si ottiene un ciclo termico che compie lavoro netto positivo o un ciclo frigorifero.

per la macchina di Carnot si ha dunque:

$$\eta_{Carnot} = \frac{\mathcal{L}}{|Q_{ass}|} = \frac{Q_{CD} \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right)}{Q_{CD}}$$

$$\boxed{\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_1}{T_2}} \quad (8-8)$$

Il rendimento della macchina di Carnot dipende solamente dalle due temperature dei termostati e diventa tanto più alto quanto più piccolo è il rapporto  $T_1/T_2$ .

### 8.3 Il ciclo frigorifero di Carnot

Percorrendo il ciclo di Carnot in senso inverso otteniamo un **ciclo frigorifero**. Se il ciclo è composto da trasformazioni reversibili, le espressioni dei contributi di lavoro e calore scambiato rimangono uguali in modulo a quelle ricavate sopra, ma cambiano di segno. In dettaglio, assumendo sempre  $T_1 < T_2$  e facendo riferimento alla Figura 16 percorsa nel verso DCBA:

**isoterma DC**  $\mathcal{L}_{DC} = Q_{DC} = nRT_2 \ln \frac{V_C}{V_D} < 0$

**adiabatica CB**  $\mathcal{L}_{CB} = -\Delta U_{CB} = n c_V (T_2 - T_1) > 0$ ;  $Q_{CB} = 0$

**isoterma BA**  $\mathcal{L}_{BA} = Q_{BA} = nRT_1 \ln \frac{V_A}{V_B} > 0$

**adiabatica AD**  $\mathcal{L}_{AD} = -\Delta U_{AD} = n c_V (T_1 - T_2) < 0$ ;  $Q_{AD} = 0$

Poiché gli stati A, B, C e D sono sempre gli stessi del ciclo di Carnot, valgono ancora le relazioni (8-3), (8-4) e in particolare:

$$\mathcal{L}_{BA} = Q_{BA} = -\frac{T_1}{T_2} \mathcal{L}_{DC} = -\frac{T_1}{T_2} Q_{DC} \quad (8-9)$$

Al contrario della macchina termica descritta nella sezione precedente, la macchina frigorifera assorbe calore *dalla sorgente fredda* (durante l'isoterma BA) e cede calore *alla sorgente calda* (durante l'isoterma DC).

$$|Q_{ass}| = |Q_{BA}| \quad |Q_{ced}| = |Q_{DC}| \quad (8-10)$$

Dalla (8-9) si vede che  $|Q_{ass}| < |Q_{ced}|$ : il lavoro del ciclo è negativo e quindi fornito *dall'esterno* al sistema termodinamico:

$$\mathcal{L} = |Q_{ass}| - |Q_{ced}| = Q_{BA} + Q_{DC} = Q_{BA} \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \quad (8-11)$$

In una macchina frigorifera il lavoro esterno fornito alla macchina permette di trasferire calore da una sorgente fredda alla sorgente calda (cioè il passaggio contrario rispetto a quello che spontaneamente avviene in un processo che tenda a raggiungere l'equilibrio termico). Per il Primo Principio, il calore ceduto alla sorgente calda sarà il calore sottratto alla sorgente fredda sommato al lavoro fornito al sistema, convertito in calore. L'efficienza del ciclo nel sottrarre calore alla sorgente fredda si valuta con il **coefficiente di prestazione**,<sup>11</sup> definito come:

$$\omega = \frac{|Q_{ass}|}{|\mathcal{L}|} \quad (8-12)$$

e perciò per il frigorifero di Carnot:

$$\omega_{Carnot} = \frac{|Q_{ass}|}{|\mathcal{L}|} = \frac{Q_{ass}}{-\mathcal{L}} = \frac{Q_{BA}}{-Q_{BA} \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)}$$

$$\omega_{Carnot} = \frac{T_1}{T_2 - T_1} \quad (8-13)$$

<sup>11</sup>Anche questa definizione vale per tutti i cicli frigoriferi. Il coefficiente di prestazione può essere anche maggiore di 1, e lo è in realtà molto spesso nei casi pratici.