

Appunti ed Esercizi di *Fisica Tecnica*

Cap. 1. Nozioni introduttive di Termodinamica

Paolo Di Marco

Versione 2020.00 – 30.09.2020.

La presente dispensa è redatta ad esclusivo uso didattico per gli allievi dei corsi di studi universitari dell'Università di Pisa. L'autore se ne riserva tutti i diritti. Essa può essere riprodotta solo totalmente ed al fine summenzionato, non può essere alterata in alcuna maniera o essere rivenduta ad un costo superiore a quello netto della riproduzione. Ogni altra forma di uso e riproduzione deve essere autorizzata per scritto dall'autore.

L'autore sarà grato a chiunque gli segnali errori, inesattezze o possibili miglioramenti.

Introduzione

Lo scopo di questo primo capitolo è quello di consentire all'allievo di acquisire in poche ore una conoscenza operativa ed applicativa dei concetti fondamentali della termodinamica, nonché una definizione corretta di tutte le variabili di stato, inclusa l'entropia, in modo da potersi quanto prima dedicare all'applicazione ai problemi pratici.

Per dare alla trattazione un maggior senso pratico, si fa uso fin dall'inizio di concetti quali calore, temperatura, energia che si considerano noti in maniera almeno intuitiva. Tali concetti vengono poi definiti in maniera più formale nel seguito.

Le parti di testo scritte in questo carattere rappresentano un'estensione od una riformulazione di concetti precedentemente esposti: esse possono essere tralasciate in una prima lettura e non sono strettamente necessarie alla comprensione.

Definizioni preliminari

Sistema e scambi

Si definisce *sistema* la porzione di spazio che intendiamo studiare. Essa è delimitata da una superficie arbitrariamente scelta, detta *parete* o *contorno*. La rimanente parte di universo (esterna al sistema) è detta *ambiente* o *esterno*. È bene precisare che la parete del sistema è una superficie, pertanto ad essa non è associabile alcuna massa e le proprietà del sistema sono continue attraverso di essa. Ad esempio, se il nostro sistema è l'aria contenuta in una stanza, non possiamo dire che esso è delimitato dai muri della stanza: bisogna precisare se il contorno è costituito dalla superficie interna od esterna dei muri.

Attraverso la parete avvengono gli *scambi* del sistema con l'esterno: tali scambi, come vedremo in seguito, sono sostanzialmente scambi di *massa*, *energia* ed *entropia*. Un sistema che non esercita alcuno scambio con l'esterno (le cui condizioni non sono quindi influenzate da ciò che avviene fuori di esso) si dice *isolato*. Un sistema la cui parete è impermeabile alla massa si dice *sistema chiuso*. Un sistema chiuso ha quindi massa costante e viene detto pertanto anche *massa di controllo*. In contrapposizione, un sistema in cui si ha scambio di massa con l'esterno viene detto *sistema aperto* o *volume di controllo*.

La definizione di sistema, per quanto possa sembrare a prima vista astratta ed inutile, è fondamentale in termodinamica. Data l'arbitrarietà con cui il sistema può essere individuato, è necessario essere sicuri di averlo bene identificato prima di applicarvi leggi o bilanci. Gli errori più insidiosi e gravi nell'applicazione della leggi della termodinamica derivano spesso da una *scorretta identificazione del sistema*.

Proprietà, stato, trasformazione

La materia è costituita da un gran numero di molecole che interagiscono tra loro tramite forze le cui modalità ci sono note. Applicando le leggi della meccanica a tali molecole (un sistema di equazioni differenziali con relative condizioni al contorno) si potrebbe pensare di essere in grado di predire la evoluzione nel tempo di qualunque sistema. In realtà anche ammesso di avere una conoscenza perfetta delle leggi di interazione tra le molecole, numerose difficoltà si frappongono alla realizzazione di ciò. In primo luogo, un sistema anche piccolo, es. 1 cm^3 di aria in condizioni normali, è costituito da circa 2×10^{19} molecole: per predire la sua evoluzione

sarebbero quindi necessarie 12×10^{19} equazioni differenziali (nelle incognite posizione e velocità di ogni molecola) e un numero doppio (trattandosi di equazioni differenziali del secondo ordine) di condizioni al contorno.

Il numero 2×10^{19} è al di fuori della nostra concezione comune. Per farsi un'idea, per contare tali molecole al ritmo di 10000 al secondo occorrerebbero circa 65 milioni di anni, ovvero il tempo trascorso dall'estinzione dei dinosauri!

La risoluzione di tale sistema di equazioni è al di là della capacità attuale, e probabilmente futura, di qualunque supercalcolatore. Tuttavia, gli sviluppi della fisica portano a concludere che non è solo questione di tempo: tale sistema di equazioni è insolubile in linea di principio. Siamo pertanto costretti, per caratterizzare il nostro insieme di molecole, a ricorrere ad una descrizione statistica (termodinamica statistica), oppure a limitarci a fornire delle grandezze complessive a livello macroscopico: quest'ultimo è l'approccio che seguiremo.

Questo d'altra parte pone un limite alle dimensioni minime del sistema, che deve essere abbastanza grande da contenere un numero significativo di molecole. Tale limite fortunatamente è solo un problema teorico in quanto i sistemi che noi considereremo sono di dimensioni largamente superiori ad esso.

Le grandezze in questione sono dette *proprietà* del sistema, e possono essere definite come: attributi del sistema, valutabili mediante un insieme di misure ed operazioni che hanno come risultato un valore numerico.

Tali proprietà devono essere indipendenti dal dispositivo di misura, da altri sistemi e dal tempo. Esempi di proprietà del sistema sono la massa, il volume, la pressione, la temperatura, etc. Una proprietà, per essere tale, deve essere determinabile solo a partire condizioni in cui il sistema si trova e non dal modo in cui le ha raggiunte.

Ad esempio, la posizione di un punto è una proprietà (è misurabile senza alcuna informazione su come il punto l'ha raggiunta) mentre la distanza percorsa dal punto non può essere considerata tale, in quanto per misurarla occorre sapere il comportamento negli istanti precedenti del punto stesso.

Viene detto *stato* del sistema la sua caratterizzazione ad un certo istante di tempo. L'identificazione dello stato richiede dunque la misura di un insieme completo di proprietà, che per tali ragioni sono anche dette *proprietà* (o *variabili*, o *funzioni*: i tre termini verranno usati come sinonimi nel seguito) *di stato*. Le definizioni di *stato* e *proprietà di stato* sono, come si vede, strettamente connesse.

È bene osservare fino da adesso che le proprietà di stato non sono tutte indipendenti. Noi considereremo in genere sistemi in cui se si hanno condizioni di equilibrio, date due proprietà di stato le rimanenti sono univocamente assegnate, e che sono detti pertanto *sistemi bivarianti*. Riprenderemo meglio questo concetto tra un paio di paragrafi.

Uno stato di un sistema si dice *di equilibrio* quando esso non cambia in assenza di stimoli esterni, ovvero quando il sistema non può abbandonarlo se è isolato dall'esterno; l'equilibrio può essere *stabile* (il sistema tende a tornare in tale stato a seguito di una perturbazione), *instabile* (basta una piccola perturbazione perché il sistema si porti in un nuovo stato di equilibrio radicalmente diverso), *metastabile* (è necessaria una perturbazione di una certa entità perché il sistema si porti in un nuovo stato di equilibrio radicalmente diverso).

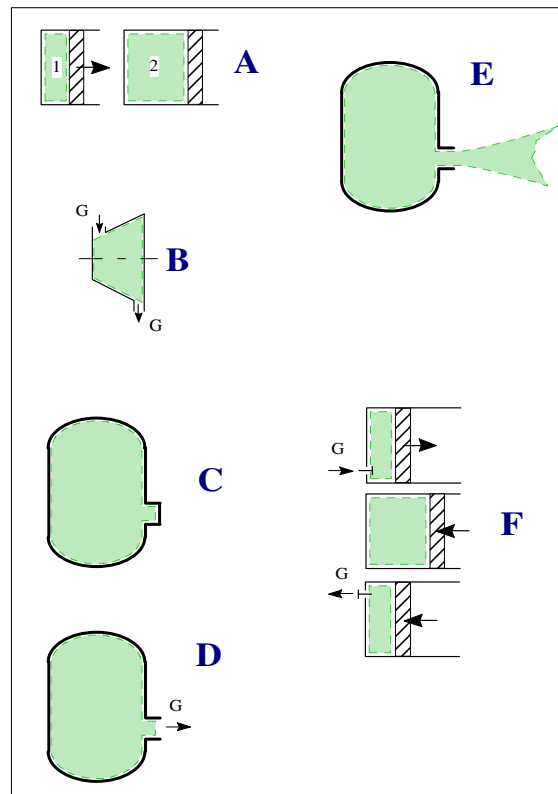


Figura 1.1: Alcuni esempi di sistemi termodinamici: A) sistema chiuso, non a regime; B) sistema aperto a regime stazionario; C) sistema chiuso a regime stazionario; D) sistema aperto, non a regime; E) sistema chiuso non a regime; F) sistema aperto a regime periodico.

Uno stato del sistema si dice *stazionario* se esso non cambia nel tempo. Nella tecnica, un sistema in stato stazionario viene detto anche *a regime permanente*. Si parla invece di sistemi *a regime periodico* se le proprietà non sono costanti nel tempo, ma riassumono lo stesso valore dopo un determinato intervallo di tempo detto appunto *periodo*. Ad esempio, un motore a scoppio a quattro tempi che funziona a velocità costante non può considerarsi a regime permanente perché le misure di temperatura e pressione in un cilindro variano nel tempo; tuttavia la pressione e la temperatura in ogni cilindro tornano ad avere lo stesso valore dopo un intervallo di tempo corrispondente a due giri dell'albero motore: il sistema è pertanto a regime periodico.

La stazionarietà o meno di uno stato dipende non solo dal sistema, ma dal *riferimento scelto*: ad esempio, se io osservo l'espansione di un gas in un ugello da un sistema di riferimento solidale con la parete dell'ugello, non vedo variazione *nel tempo* delle proprietà (es. la pressione) e concludo che lo stato è stazionario. Se invece il mio sistema di riferimento è solidale con una particella che si muove dentro l'ugello, osservo una variazione di pressione nel tempo e concludo che lo stato non è stazionario.

Quando lo stato del sistema cambia nel tempo (e questo si vede perché cambiano le sue proprietà) si dice che esso subisce una *trasformazione*. Una trasformazione può essere spontanea o indotta dagli scambi del sistema con l'esterno.

Ad esempio, una certa quantità di acqua (il sistema) viene riscaldata (la parete del sistema è attraversata da calore), essa si trasforma (la sua temperatura varia). Se si pongono due blocchi di materiale a temperatura diversa dentro un recipiente isolato dall'esterno, essi evolveranno fino a portarsi alla stessa temperatura.

Una trasformazione viene detta *reversibile* se al termine di essa è possibile riportare sia il sistema che l'ambiente nelle condizioni iniziali.

Per quanto a questo livello sembri scontato di poter realizzare un tale tipo di trasformazione, dopo aver introdotto il secondo principio della termodinamica apparirà chiaro che in realtà ogni trasformazione reale è irreversibile e solo in particolari circostanze può essere approssimata come reversibile.

Una trasformazione è detta *quasistatica* quando avviene abbastanza lentamente da poter essere considerata una successione di stati di equilibrio. Il concetto di "abbastanza lento" va inteso relativamente ai tempi di rilassamento caratteristici del sistema: anche l'espansione dei gas in un cilindro di un motore a scoppio, che avviene in millesimi di secondo, può molto spesso essere considerata "abbastanza lenta".

Non è detto che una trasformazione quasistatica sia reversibile: se sono presenti fenomeni dissipativi, quali l'attrito, questo non avviene. Viceversa, una trasformazione reversibile deve necessariamente essere quasistatica.

Variabili intensive ed estensive. Variabili specifiche

Una variabile di stato si dice *estensiva* se il suo valore dipende dalla massa del sistema; tali variabili sono dette anche *additive* perché il loro valore totale può essere ricavato come somma (o integrale) dei valori delle varie parti del sistema. Una variabile si dice invece *intensiva* se il suo valore è una funzione locale, ovvero di un particolare punto del sistema.

Ad esempio, la pressione è una variabile intensiva: può essere diversa in ogni punto del sistema, il suo valore totale nel sistema non si ottiene sommando il valore delle pressioni nelle varie parti. Al contrario, il volume è una variabile estensiva: non è definibile localmente, e se si divide il sistema in parti il volume totale è la somma dei volumi parziali.

Per ogni variabile estensiva è possibile definire una corrispondente *variabile specifica* (o più propriamente *massica*), vale a dire il rapporto tra la variabile in questione e la massa del sistema. In genere le variabili estensive sono indicate con una lettera maiuscola, le corrispondenti variabili specifiche con la corrispondente lettera minuscola. Come primo esempio, il volume del sistema si indica con V , e si misura in m^3 ; la corrispondente variabile specifica (volume specifico) si indica con $v = V/M$, si misura in m^3/kg , e rappresenta il volume della unità di massa.

Le variabili di stato estensive ed intensive di cui faremo uso sono elencate in Appendice 3. La maggior parte di esse verrà definita nei paragrafi successivi.

Alcune variabili di stato e relazioni tra loro

Volume e densità.

Il concetto di *volume* è un concetto primitivo e non verrà definito. Il *volume specifico* (v) rappresenta il volume dell'unità di massa ed è definito rigorosamente come:

$$v = \lim_{dV \rightarrow dV'} \frac{dV}{dM} \quad (1.1)$$

Il limite dV' rappresenta il valore al di sotto del quale il sistema non può essere considerato continuo. La *densità* è il reciproco del volume specifico e rappresenta la *massa* dell'unità di volume e pertanto:

$$\rho = \frac{1}{v} = \lim_{dV \rightarrow dV'} \frac{dM}{dV} \quad (1.2)$$

La densità dell'acqua (a 4 °C e 1 atm) vale 1000 kg/m³; quella dell'aria e del vapore a pressione atmosferica circa 1 kg/m³; quella del mercurio circa 13000 kg/m³. Molto spesso si usa anche la densità relativa (adimensionale) ovvero il rapporto tra la densità del fluido e quella dell'acqua in condizioni standard. La densità relativa dell'acqua è quindi 1, quella del mercurio 13.

Attenzione a non confondere la densità con il *peso specifico* (*peso* dell'unità di volume) che si indica in genere con γ . La relazione tra le due quantità è ovviamente la stessa che c'è tra massa e peso, ovvero $\gamma = g \rho$. Il peso specifico dell'acqua in condizioni standard di temperatura, pressione e gravità è quindi 9806.6 N/m³.

Pressione

Si definisce pressione la componente normale di una forza divisa per la superficie su cui è applicata. In altri termini

$$p = \lim_{dA \rightarrow dA'} \frac{d(\vec{F} \cdot \vec{n})}{dA} \quad (1.3)$$

Dove n è il versore normale alla superficie e per dA' vale la stessa osservazione fatta nel paragrafo precedente per dV' .

Tale quantità è detta più genericamente sforzo normale; nei fluidi a riposo lo sforzo normale è di *tipo idrostatico*, ovvero il suo valore è indipendente dall'orientamento della superficie dA (legge di Pascal).

Esiste anche una componente tangenziale di sforzo, detta *sforzo di taglio*. Noi non considereremo sforzi di taglio in quanto di solito trattiamo sistemi fluidi in condizione vicine a quelle di riposo, e i fluidi per definizione non trasmettono sforzi di taglio statici (questo è il motivo per cui non sono in grado di mantenere una forma propria).

La pressione è detta *assoluta* quando il valore zero è riferito al vuoto; si dice invece *relativa* se il valore zero è assunto alla pressione atmosferica. La differenza tra i due valori è dunque, in condizioni normali, di 1 atm (101.325 kPa). Le variazioni meteorologiche della pressione atmosferica influenzano dunque le letture di pressione relativa, ma non quelle di pressione assoluta.

Come è noto, in un fluido a riposo soggetto al campo gravitazionale, la pressione è proporzionale alla profondità z secondo la legge di Stevin: $p = \rho g z$.

Questo comportamento può essere sfruttato per misurare la pressione tramite un tubo riempito di liquido, da cui l'origine delle unità di misura mm di mercurio (detto anche torr, corrispondente a circa 133.3 Pa) e mm d'acqua (98.066 Pa).

Alcune caratteristiche delle proprietà di stato.

In questo corso, noi ci occuperemo unicamente di *sostanze pure*, ovvero sostanze la cui composizione è *omogenea ed invariabile nel tempo*. Come già accennato, i sistemi contenenti sostanze pure sono *bivarianti*, ovvero, una volta assegnato il valore di due proprietà di stato indipendenti, anche le rimanenti hanno valore assegnato.

Due proprietà di stato non sono indipendenti se il valore di una dipende esclusivamente dal valore dell'altra. Come vedremo in seguito, è questo il caso della pressione e della temperatura per una sostanza bifase, o dell'entalpia e della temperatura per un gas ideale.

Non occorre che una sostanza pura abbia una precisa formula chimica: anche le miscele di due componenti chimici, purché di composizione omogenea, si possono considerare sostanze pure. Possono dunque essere considerate sostanze pure l'acqua, l'ossigeno, ma anche l'aria (miscela di gas) o l'acqua salata (finché il sale non cristallizza). Tuttavia in alcuni testi la definizione di sostanza pura è ristretta alle sole specie chimiche (ovvero, le sostanze costituite da molecole tutte identiche tra loro). Un sistema sede di combustione invece, ancorché omogeneo, non si può considerare comunque una sostanza pura perché la sua composizione varia nel tempo (spariscono i reagenti e compaiono i prodotti della combustione).

E' opportuno soffermarsi adesso su alcune caratteristiche delle funzioni (o proprietà) di stato che ci saranno molto utili nel seguito.

1) L'integrale di una funzione di stato X lungo un qualunque percorso aperto (ovvero, i cui estremi non coincidono) dipende solo dagli estremi di integrazione e non dal percorso.

$$\int_{1A2} dX = \int_{1B2} dX = \dots \quad (1.4)$$

2) L'integrale di una funzione di stato X lungo un qualunque percorso chiuso è nullo.

$$\oint dX = 0 \quad (1.5)$$

3) In un sistema *bivariante*, se X, Y, Z sono funzioni di stato e Y e Z sono *indipendenti*, vale la seguente espressione

$$dX = AdY + BdZ \quad (1.6)$$

dove A e B sono le derivate parziali della funzione X rispetto ad Y e Z

$$A = \left(\frac{\partial X}{\partial Y} \right)_Z ; B = \left(\frac{\partial X}{\partial Z} \right)_Y \quad (1.7)$$

e

$$\left(\frac{\partial A}{\partial Z} \right) = \left(\frac{\partial B}{\partial Y} \right) \quad (1.8)$$

in matematica, la Eq.(6) viene detta *forma differenziale esatta* o semplicemente *differenziale esatto*)

Si potrebbe dimostrare che tutte le condizioni summenzionate sono equivalenti. Nella pratica, questo vuol dire che se una funzione soddisfa anche ad una sola delle condizioni precedenti allora è una funzione di stato e viceversa.

Come vedremo nel seguito, ci interesseremo più alla variazione di una funzione di stato che non al suo valore assoluto: ogni funzione di stato sarà quindi *definita a meno di una costante*, che rappresenta il suo valore in una condizione prefissata. Il valore di tale costante è in principio arbitrario, anche se in alcuni casi viene fissato dalle convenzioni internazionali.

Diagrammi di stato

Come già accennato, noi considereremo solo *sistemi bivarianti*, ovvero sistemi il cui stato è fissato univocamente da *una coppia di variabili di stato indipendenti*. Se lo stato del sistema dipende dai valori di due sole variabili, allora è possibile rappresentarlo con un punto su un piano che verrà pertanto detto diagramma di stato. Per adesso, possiamo introdurre il piano p - V (altri diagrammi, es. p - T , verranno introdotti in seguito) in cui si riporta lo stato del sistema in funzione delle due variabili suddette (punto 1 in Fig.2).

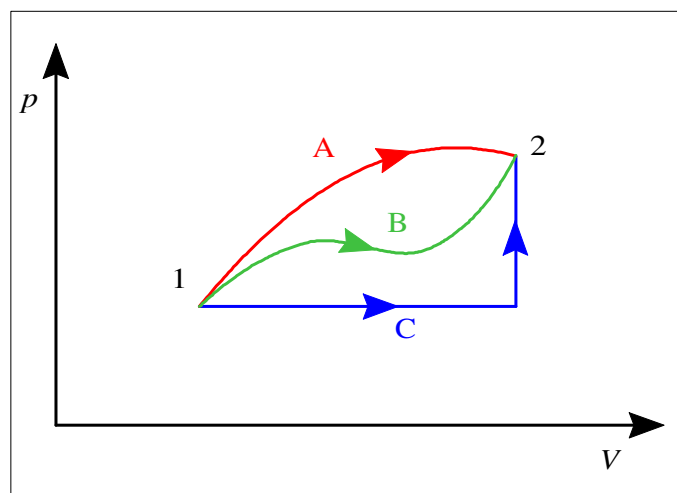


Figura 1.2: Esempi di tre diverse trasformazioni aventi gli stessi stati estremi. In particolare, la trasformazione C è costituita da un ramo a pressione costante (trasformazione *isobara*) ed uno a volume costante (trasformazione *isovolumica* od *isocora*).

Se il sistema subisce una trasformazione e questa trasformazione è *quasistatica* (ovvero, tale che il sistema è in ogni istante infinitamente vicino ad una condizione di equilibrio, ed è quindi possibile definire univocamente i valori del volume e della pressione) allora essa sarà rappresentata sul piano da una linea che connette lo stato iniziale con quello finale (punto 2) e rappresenta la successione di stati occupati successivamente dal sistema. E' evidente che esistono infinite linee (es. le linee 1A2 e 1B2) che connettono i due punti, e quindi infinite modalità di trasformazione che portano il sistema nella stessa condizione finale.

Gli scambi di massa

Portata e velocità del fluido

Si definisce *portata massica* di fluido attraverso una superficie o la massa di fluido che attraversa la superficie (in particolare, la sezione di un condotto) nell'unità di tempo. Essa si indica in genere con G_m (o più semplicemente con G) e si misura in kg/s. Si definisce anche la *portata in volume* di fluido (G_V , misurata in m³/s) come il volume di fluido che attraversa una determinata sezione nella unità di tempo. Queste due quantità sono ovviamente legate dalla stessa relazione che lega massa e volume, ovvero, se la densità è costante nella sezione

$$G_m = \rho G_V \quad (1.9)$$

Il semplice termine *portata* si riferisce in genere alla portata massica (e nel seguito verrà usato con tale significato). Tuttavia, a volte viene anche usato con riferimento alla portata in volume. In caso di ambiguità, è bene controllare le unità di misura che sono specificate.

La velocità di una particella fluida può essere definita, in accordo con la meccanica, come la derivata della sua posizione rispetto al tempo e verrà indicata con \bar{w} (il modulo del vettore sarà indicato con w). In genere, la velocità all'interno di un fluido in moto non è costante in ogni punto: ci si può rendere conto di questo semplicemente osservando la superficie di un fiume da un ponte. In particolare, la velocità è in genere massima nella zona centrale del condotto ed è *nulla* nelle zone di contatto con le superfici solide.

In altre parole, un fluido non scorre su una superficie come fa un solido su un altro solido: la velocità relativa nella zona di contatto è sempre nulla. Lo scorrimento si verifica tra gli strati di fluido immediatamente adiacenti alla superficie, dove i gradienti di velocità sono in genere elevati.

Se la velocità sulla superficie di interesse non è uniforme, possiamo dividere la superficie stessa in elementini di superficie dS e vettore normale \underline{n} , e procedere per integrazione

$$G = \iint_S \rho w_{\perp} dA \quad \text{dove} \quad w_{\perp} = \underline{w} \cdot \underline{n} \quad (1.10)$$

Dove abbiamo considerato solo la componente di velocità perpendicolare alla superficie, in quanto il fluido che scorre parallelamente ad essa non la attraversa. Si può definire una *velocità media* (detta più precisamente *velocità media di portata*, indicata con \bar{w}) del fluido come la velocità del fluido, ipotizzata costante nella sezione, che produrrebbe la stessa portata in volume. Il fluido che attraversa una sezione del condotto in 1 s, in tali condizioni, è quello contenuto in un cilindro di altezza \bar{w} e sezione pari a quella del condotto, A . La velocità media \bar{w} è quindi data da

$$\bar{w} = \frac{\iint_S w_{\perp} dA}{A} \quad (1.11)$$

e si ha

$$G_V = \bar{w} A \quad (1.12)$$

Di conseguenza la relazione che lega la portata massica alla velocità media è

$$G = \rho \bar{w} A \quad (1.13)$$

Seppure in modo molto indicativo, si può dire che nella pratica ingegneristica la velocità media dei liquidi nei condotti ha valori di 2-5 m/s, mentre per gli aeriformi i valori più comuni sono intorno a 10-30 m/s.

ESEMPIO 1.1 - Calcolo del diametro di una tubazione

Una tubazione trasporta una portata $G = 80000$ t/h di acqua marina ($\rho = 1030$ kg/m³) per il raffreddamento del condensatore di una centrale termoelettrica. Supponendo una velocità media nel condotto di 4 m/s, calcolare il diametro della tubazione (supposta circolare).

La portata deve essere convertita in unità SI (kg/s)

$$G = 80000 \frac{\text{t}}{\text{h}} = 80000 \frac{1000 \text{ kg}}{3600 \text{ s}} = 22200 \text{ kg/s}$$

La sezione del condotto si ricava dall'Eq. (11)

$$A = \frac{G}{\rho \bar{w}} = \frac{22200}{1030 \cdot 4} = 5.4 \text{ m}^2$$

e quindi il suo diametro vale

$$D = \sqrt{\frac{4A}{\pi}} = 2.6 \text{ m}$$

Da notare che i dati sono realistici. Le opere di presa dell'acqua di raffreddamento delle centrali termoelettriche hanno dimensioni simili.

□

Gli scambi energetici

Lavoro

In meccanica, il lavoro di una forza è dato da:

$$L_{12} = \int_{t_1}^{t_2} \vec{F} \cdot \vec{w} dt \quad (1.14)$$

o in termini infinitesimi da

$$\delta L = \vec{F} \cdot \vec{w} dt = \vec{F} \cdot d\vec{s} \quad (1.15)$$

Nella quale abbiamo utilizzato il simbolo δ al posto di d per evidenziare che, come vedremo in seguito, *il lavoro non è un differenziale esatto*. e quello di una di un sistema di forze di momento M applicate ad un albero rotante con velocità Ω da

$$L_{12} = \int_{t_1}^{t_2} \vec{M} \cdot \vec{\Omega} dt \quad (1.16)$$

In termodinamica, il lavoro viene convenzionalmente considerato *positivo* quando il sistema fornisce lavoro all'esterno e *negativo* nel caso contrario. L'unità di misura SI del lavoro è il *joule* (J).

La definizione di lavoro deve essere generalizzata per poter tenere conto di altre forme di lavoro non meccanico. Si definisce pertanto *lavoro generalizzato* "una qualunque azione esercitata dal sistema sull'ambiente il cui unico effetto sull'ambiente può essere ricondotto al sollevamento di un peso".

Ad esempio, il lavoro di un generatore elettrico collegato ad un verricello soddisfa tale condizione (si deve disporre di un motore elettrico e di un verricello di rendimento unitario, ma questo è teoricamente possibile). La definizione può apparire astratta e cervellotica, ma esprime in sostanza il concetto che il lavoro generalizzato è qualunque azione trasformabile teoricamente e *integralmente* in lavoro meccanico

Il lavoro generalizzato è esprimibile tramite il prodotto di una forza generalizzata per uno spostamento generalizzato. A noi interessa in particolare l'espressione del lavoro elettrico:

$$L_{el,12} = \int_{t_1}^{t_2} V I dt \quad (1.17)$$

Lavoro di dilatazione

Una particolare forma di lavoro che si incontra in termodinamica è il lavoro connesso alla variazione di volume di un sistema al cui esterno è applicata una pressione p_0 . Facendo riferimento al caso di un pistone senza attrito (v. Fig.3, ma il risultato ottenuto è del tutto generale) si ottiene

$$L_{12} = - \int_{t_1}^{t_2} \vec{F} \cdot \vec{w} dt = - \int_{x_1}^{x_2} (p_0 A) dx = - \int_{V_1}^{V_2} p_0 dV \quad (1.18)$$

In questo caso abbiamo aggiunto il segno negativo per tenere conto della convenzione adottata in termodinamica sul segno del lavoro (positivo se ceduto all'esterno, ovvero quando p_0 e w sono discordi, come in Fig.3). In particolare, se la trasformazione è reversibile, si può considerare $p=p_0$, nel qual caso si ottiene la classica espressione

$$L_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (1.19)$$

o in termini infinitesimi

$$\delta L = p dV \quad (1.20)$$

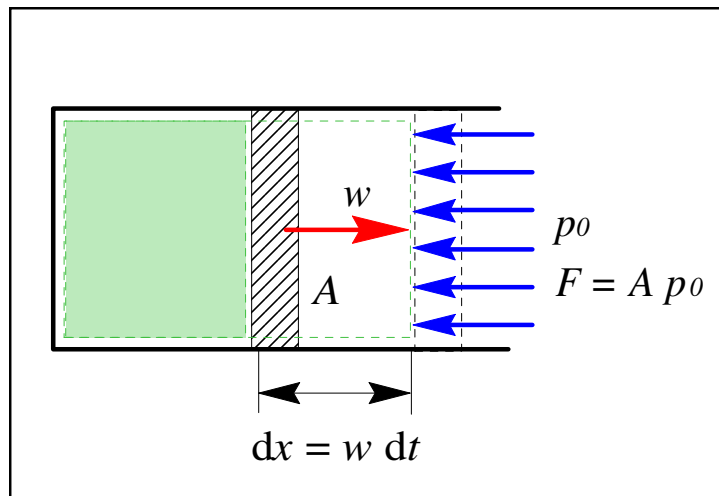


Figura 1.3: Lavoro di dilatazione in un sistema cilindro-pistone.

Si deve notare che in un sistema il lavoro di dilatazione è nullo se il contorno del sistema è rigido (variazione di volume nulla) o se le forze esterne sono nulle (es., un gas che si espande nel vuoto: in questo caso la trasformazione è irreversibile). Anche in tal caso però altre forme di lavoro possono essere non nulle (lavoro elettrico, lavoro di un albero rotante, etc.).

La (17) si presta ad una interpretazione grafica del lavoro di dilatazione reversibile: in un diagramma p - V , esso sarà rappresentato dall'area sottesa dalla trasformazione (vedi Fig. 4). Dalla stessa figura, risulta che il lavoro dipende dal percorso della trasformazione (è diverso lungo i cammini A e B) e non solo dai suoi estremi, e pertanto non è una funzione di stato.

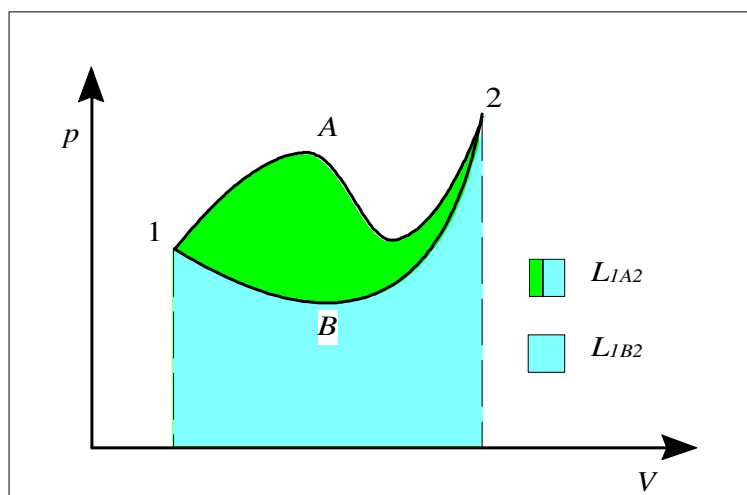


Figura 1.4: Lavoro di dilatazione reversibile in due diverse trasformazioni aventi gli stessi estremi.

Lavoro specifico

Il lavoro specifico è il lavoro compiuto per unità di massa del sistema; nel caso particolare del lavoro di dilatazione si ha

$$\delta l = \frac{1}{M} p \, dV = p \, d\frac{V}{M} = p \, dv \quad (1.21)$$

e analogamente, in forma integrale

$$l_{12} = \int_{v_1}^{v_2} p \, dv \quad (1.22)$$

Il lavoro specifico si misura in J/kg.

Anche il lavoro specifico ha una interpretazione geometrica analoga a quella del lavoro totale, ma facendo riferimento ad un diagramma in cui in ascissa si riporti il *volume specifico* (v) al posto del volume totale (V).

ESEMPIO 1.2 - Calcolo del lavoro di dilatazione

Si comprime reversibilmente anidride carbonica in un sistema cilindro-pistone dalle condizioni iniziali $p_1 = 100 \text{ kPa}$, $V_1 = 0.004 \text{ m}^3$, alla pressione finale $p_2 = 500 \text{ kPa}$. La trasformazione segue la legge $pV^n = \text{costante}$ con $n = 1.22$. Determinare il lavoro di dilatazione.

Abbiamo a che fare con un sistema chiuso (il gas contenuto nell'insieme cilindro-pistone) che subisce una trasformazione reversibile. Per cui, dalla Eq.17

$$L_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p \, dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{C}{V^n} \, dV = C \int_{V_1}^{V_2} V^{-n} \, dV = \frac{C}{1-n} (V_2^{1-n} - V_1^{1-n})$$

Il valore di V_2 potrebbe essere calcolato dalle legge della trasformazione

$$p_2 V_2^n = \text{cost} = p_1 V_1^n$$

Tuttavia, per evitare la propagazione degli errori di arrotondamento, conviene sostituire direttamente nella precedente espressione per ottenere.

$$\begin{aligned} L_{12} &= \frac{C}{1-n} (V_2^{1-n} - V_1^{1-n}) = \frac{p_1 V_1^n V_1^{1-n}}{1-n} \left[\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1-n} - 1 \right] = \\ &= \frac{p_1 V_1}{1-n} \left[\left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1-n}{n}} - 1 \right] = \frac{p_1 V_1}{1-n} \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right] = \\ &= \frac{100 \cdot 10^3 \cdot 0.004}{-0.22} \left[\left(\frac{500 \cdot 10^3}{100 \cdot 10^3} \right)^{\frac{0.22}{1.22}} - 1 \right] = -612 \text{ J} \end{aligned}$$

Il segno negativo indica che il lavoro viene fatto dall'ambiente sul sistema, come è logico aspettarsi in una compressione. Da notare che il risultato ha le dimensioni del prodotto pV , ovvero

$$[\text{N/m}^2 \text{ m}^3] = [\text{N m}] = [\text{J}]$$

quindi la verifica dimensionale è consistente. Inoltre, per ottenere il risultato in J abbiamo dovuto riportare i valori numerici delle pressioni in Pa, anche se nel rapporto delle pressioni non sarebbe stato necessario.

□

Lavoro meccanico nei sistemi aperti a regime

Consideriamo un sistema aperto a regime. A titolo di esempio si consideri un compressore a pistone; in questo caso il sistema è in condizioni di regime periodico. Nella fase di aspirazione (1-2, v. Fig.5), considerando nulle le perdite di pressione nei condotti di aspirazione, si può assumere che la pressione nel cilindro e sul pistone rimanga costante e pari al valore lato aspirazione (p_A); il lavoro compiuto *dal pistone* (che indichiamo con la lettera L') sarà pertanto dato da (seguendo un ragionamento analogo a quello riportato nel paragrafo precedente)

$$L'_{12} = p_A(V_2 - V_1) = p_A V_2 \tag{1.23}$$

dove il segno positivo indica che il lavoro viene ceduto dal sistema all'ambiente (la pressione spinge sul pistone) Nella fase successiva di compressione (2-3), con entrambe le valvole chiuse, il lavoro è dato dalla classica espressione

$$L'_{23} = \int_{V_2}^{V_3} p dV \tag{1.24}$$

mentre durante lo scarico nell'ambiente a pressione p_S (fase 3-4), il lavoro è dato da (il segno meno indica che esso viene ceduto al sistema)

$$L'_{34} = p_S(V_4 - V_3) = - p_S V_3 \tag{1.25}$$

In totale, come si vede graficamente in Fig.5, il lavoro scambiato tramite il pistone è dato dall'area del trapezoide 1234, che rappresenta il valore dell'integrale:

$$L'_{14} = - \int_{p_A}^{p_S} V dp \tag{1.26}$$

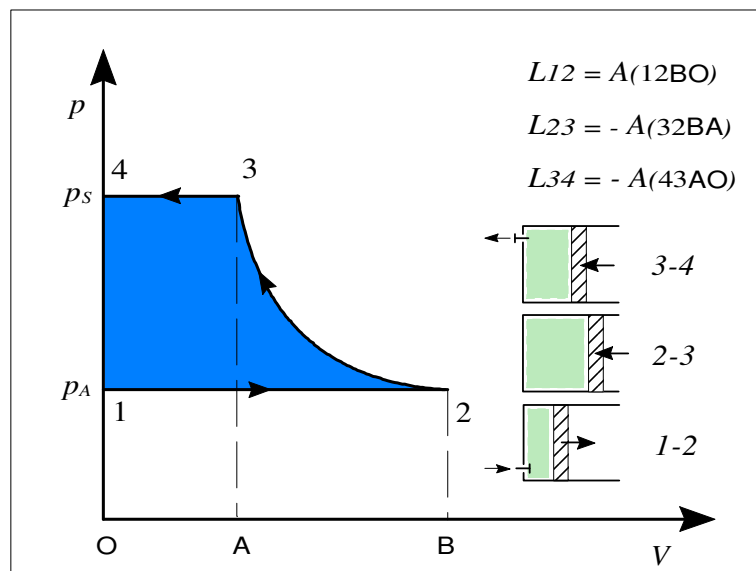


Figura 1.5: Lavoro compiuto sul pistone in un sistema aperto a regime periodico.

Tale lavoro, che effettivamente si cede tramite il pistone (e quindi anche tramite gli organi meccanici ad esso collegati) durante tutto il ciclo, viene detto *lavoro esterno netto* (o anche: *lavoro tecnico* o *lavoro utile*). Esso si indica generalmente con l'apice per non confonderlo con il lavoro di dilatazione nei sistemi chiusi. Quanto appena esposto non ha certo il rigore di una dimostrazione; tuttavia, sebbene tale risultato sia stato ottenuto in un caso particolare, esso è generalizzabile a qualunque sistema aperto a regime (purché ovviamente la trasformazione sia reversibile).

L'espressione precedente può anche essere posta in termini differenziali

$$\delta L' = -V dp \quad (1.27)$$

e anche per unità di massa

$$\delta l' = -v dp, \quad l'_{12} = - \int_{p_1}^{p_2} v dp \quad (1.28)$$

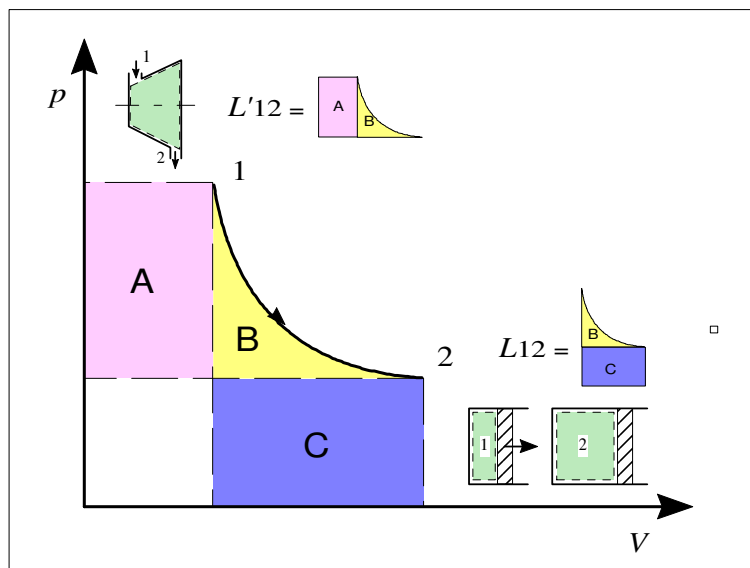


Figura 1.6: Differenza tra il lavoro meccanico per una stessa trasformazione in sistemi chiusi (A) e sistemi aperti a regime (B).

La differenza tra il lavoro utile raccolto in un sistema aperto ed uno chiuso consiste nel fatto che una parte del lavoro scambiato nei sistemi aperti è associato solo alla introduzione od estrazione di fluido dal sistema. Questo lavoro, che non è utilizzabile a fini tecnici, viene detto anche *lavoro di pulsione*.

Come risulta in Fig. 6, la stessa trasformazione dà luogo a due interpretazioni grafiche del lavoro totalmente diverse a seconda che si compia in un sistema chiuso o in uno aperto.

ESEMPIO 1.3 - Calcolo del lavoro utile in sistemi aperti a regime

Si comprime reversibilmente una portata $G = 120$ kg/min di acqua in una pompa, dalle condizioni iniziali $p_1 = 100$ kPa, alla pressione finale $p_2 = 500$ kPa. La pompa lavora in condizioni di regime. Determinare il lavoro specifico e la potenza assorbita.

Abbiamo a che fare con un sistema aperto a regime (l'acqua contenuta nella pompa) che subisce una trasformazione reversibile. Per cui, dalla Eq.26

$$l'_{12} = - \int_{p_1}^{p_2} v dp$$

L'acqua allo stato liquido si può considerare un fluido incomprimibile, ovvero il cui volume specifico è costante. Si può assumere allora

$$v = \text{costante} = \frac{1}{\rho} \cong \frac{1}{1000} = 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

per cui

$$l'_{12} = - v \int_{p_1}^{p_2} dp = - v (p_2 - p_1) = \frac{1}{1000} (100 \cdot 10^3 - 500 \cdot 10^3) = - 400 \frac{\text{J}}{\text{kg}}$$

Il segno negativo indica che il lavoro viene fatto dall'ambiente sul sistema, come è logico aspettarsi in una compressione.

Per ottenere la potenza assorbita dalla pompa (lavoro per unità di tempo) bisogna moltiplicare il lavoro per unità di massa per la massa che attraversa il sistema nell'unità di tempo, ovvero la portata. Quindi

$$W'_{12} = G l'_{12}$$

La portata deve essere espressa nelle unità SI (kg/s)

$$G = 120 \frac{\text{kg}}{\text{min}} = 120 \frac{\text{kg}}{60 \text{ s}} = 2 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

E otteniamo infine

$$W'_{12} = G l'_{12} = 2 \cdot (- 400) = - 800 \text{ W}$$

□

Calore

Si constata sperimentalmente che due sistemi che vengono posti in contatto senza alcuna possibilità di scambiarsi lavoro subiscono comunque una trasformazione che li porta in uno stato finale che si dice di *equilibrio termico*. Tale trasformazione avviene solo se i sistemi sono posti in condizioni di interagire attraverso una parete: deve quindi esistere una forma di scambio differente dallo scambio di lavoro, che (come vedremo meglio in seguito) si traduce ugualmente in una variazione del contenuto di energia del sistema. Tale forma di scambio energetico viene detta *scambio di calore*.

Due sistemi che si scambiano calore vengono detti in *contatto termico*.

Si dice *adiabatica* (da una parola greca che significa "inattraversabile") una parete attraverso cui non può avvenire lo scambio di calore (ad esempio, le pareti di un vaso Dewar, ovvero la versione per laboratorio del comune thermos, sono con ottima approssimazione adiabatiche). Analogamente, verrà detta *trasformazione adiabatica* una trasformazione durante la quale lo scambio di calore è nullo.

Per completezza, si riportano due ulteriori definizioni di calore che si ritrovano nei testi di termodinamica:

- *Calore è uno scambio di energia tra due sistemi associato ad una differenza, anche infinitesima, di temperatura.*
- *Calore è lo scambio di energia associato ad uno scambio di entropia.*

E' evidente che tali definizioni danno per pre-acquisiti i concetti di temperatura e di entropia, che noi invece illustreremo nel seguito.

Da notare che il calore, come il lavoro, è una *forma di energia in transito*. Non è quindi formalmente corretto (anche se è in uso) dire che “un corpo immagazzina calore” o parlare di “calore contenuto in un sistema”: in entrambi i casi il termine corretto da usare è *energia*. Il calore si manifesta come tale solo quando si trasferisce da un sistema ad un altro.

Il calore, avendo le stesse dimensioni dell'energia, viene misurato in joule [J]. Convenzionalmente, si considera *positivo* il calore ceduto dall'ambiente al sistema e *negativo* quello ceduto dal sistema all'ambiente.

Il calore è stato considerato una entità fisica separata dal lavoro, ovvero una sorta di fluido immateriale ed indistruttibile (detto *calorico*) che permeava i corpi trasferendosi dall'uno all'altro, fino a quando James P. Joule (1818-1889), dando sostanza scientifica ad una serie di osservazioni precedenti, non dimostrò in maniera evidente il contrario (intorno al 1840).

Come retaggio della teoria del calorico, sopravvive fino ai giorni nostri una diversa unità di misura per il calore, la *grande caloria* [kcal], definita generalmente come il calore necessario per innalzare di un grado centigrado (precisamente da 14.5 a 15.5 °C) la temperatura di 1 kg di acqua a pressione di 1 atm. Lo stesso Joule stabilì con misure accurate che 1 kcal = 4186.8 J. A seguito dell'obbligo di adozione del Sistema Internazionale di unità di misura (1982 in Italia) la caloria deve essere definitivamente abbandonata in favore del joule.

La corrispondente unità nel sistema britannico, la British Thermal Unit [Btu] equivale a 1055.06 J ed è (purtroppo) tuttora usata per caratterizzare le prestazioni degli impianti di condizionamento dell'aria.

Il calore W_T scambiato per unità di tempo (*potenza termica*, espressa in W) tra due corpi a temperature rispettivamente T_1 e T_2 è dato da (come vedremo meglio nel capitolo sulla trasmissione del calore)

$$W_T = u A (T_2 - T_1) \quad (1.29)$$

dove A è la superficie attraverso cui avviene lo scambio e u è una opportuna quantità, detta *coefficiente globale di scambio* o *conduttanza globale*, che si misura in [W/m² K]: impareremo nel capitolo sulla trasmissione del calore a valutarla in alcuni casi di particolare interesse tecnico. Per ora l'espressione suddetta viene presentata unicamente per richiamare l'attenzione sui punti seguenti:

- Nella pratica, perché avvenga scambio di calore tra due corpi, è necessaria una differenza di temperatura *finita* tra essi;
- Idealmente (talvolta lo faremo in seguito) si può anche supporre che tale differenza di temperatura sia *infinitesima*: questo fa sì, come risulta dell'espressione precedente, che in tali condizioni per scambiare una quantità finita di calore [J] sia necessaria una *superficie infinitamente estesa* od un *tempo infinito*.

- La Eq.(1.29) presenta notevoli analogie con la legge di Ohm ($I = (V_2 - V_1)/R$), che regola il passaggio di corrente nei conduttori, dove W_T gioca lo stesso ruolo della corrente elettrica e la differenza di temperatura quello della differenza di potenziale. Non stupisce quindi che u venga detta *conduttanza termica globale* (reciproco della resistenza termica).

Attenzione a non confondere la conduttanza globale con l'energia interna, che verrà introdotta in seguito. Pur avendo lo stesso simbolo u , le due grandezze non hanno nulla a comune.

Talvolta si fa riferimento anche al *flusso termico*, ovvero il calore scambiato per unità di superficie [W/m^2], espresso da

$$q'' = u(T_2 - T_1) \quad (1.30)$$

Ovviamente, nella tecnica dello scambio termico, si ha interesse ad aumentare quanto possibile il valore del coefficiente globale di scambio: questo consente di scambiare una quantità di calore maggiore a parità di superficie e differenza di temperatura. Fanno ovviamente eccezione i casi in cui si debbano impedire le fughe di calore da un corpo (*isolamento termico*), in cui u deve assumere i valori più bassi possibile.

Lo scambio di energia può assumere forme radicalmente diverse al variare del confine assunto per il sistema, vedi Fig.7. In essa è rappresentato un contenitore A pieno di acqua, riscaldata da una resistenza R connessa ad un generatore elettrico G che a sua volta è azionato da un peso che cade tramite la puleggia P. Gli organi intermedi R e G sono a regime. Supponendo che il generatore abbia rendimento elettrico unitario, la stessa quantità di energia fluisce come lavoro meccanico attraverso il confine 3, come lavoro elettrico attraverso il confine 2 e infine come calore attraverso il confine 1. Se poi si considera come sistema l'insieme di tutti gli organi descritti (il contorno è allora il bordo della figura), esso non scambia alcuna forma di energia con l'ambiente, ma al suo interno energia potenziale si converte in energia termica.

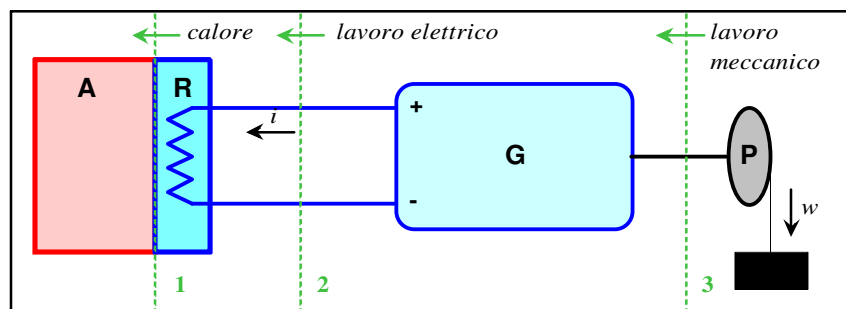


Figura1.7: L'energia fluisce in forme diverse a seconda del confine assunto per il sistema.

Principio zero della termodinamica - Temperatura

Intuitivamente, il nostro concetto di *temperatura* è correlato alla sensazione di caldo o di freddo che riceviamo toccando un corpo. Tuttavia non siamo in grado di misurarla con precisione basandoci solo sui nostri sensi. Abbiamo già visto nel precedente paragrafo che due sistemi posti in contatto senza possibilità di scambiarsi lavoro evolvono verso uno stato comune di *equilibrio termico*. Ci chiediamo allora se esiste una proprietà di stato dei corpi, tale da metterci in grado di stabilire se due corpi sono o meno in equilibrio termico. Nel

seguito, vedremo che tale proprietà esiste, la definiremo *temperatura* e stabiliremo come sia possibile costruire strumenti in grado di misurarla.

Equilibrio termico

Siano A, B, C tre sistemi arbitrari. Poniamo A in contatto termico con C e aspettiamo che i due sistemi si portino in equilibrio termico. Dopodiché poniamo C in contatto con B e constatiamo che i due sistemi sono già in equilibrio termico. Questo comporterà anche che A e B (che non sono mai stati posti in contatto) sono in equilibrio termico tra loro.

In altre parole, se due sistemi sono *separatamente* in equilibrio termico con un terzo sistema, sono anche in equilibrio termico tra loro.

L'affermazione appena fatta appare del tutto ovvia, e lo è a tal punto che solo nei primi anni del secolo ci si rese conto che essa aveva la dignità di un principio della fisica concettualmente precedente al primo e secondo principio della termodinamica, che erano già stati abbondantemente teorizzati. Per non cambiare di nome a questi ultimi, questo principio è stato denominato (Fowler, 1931) *principio zero della termodinamica*.

L'utilità del principio zero sta nel fatto che consente di poter definire il corpo C come un *termometro*, ovvero un apparato in base al quale stabilire se due sistemi sono in equilibrio termico o meno senza doverli porre in contatto termico. Si dirà allora che due corpi sono in equilibrio termico quando con un termometro misureremo lo stesso valore di una proprietà detta *temperatura*. La temperatura è una proprietà di stato.

Termometri e temperatura

La temperatura è una grandezza fondamentale della fisica, ed è pertanto definita dalla sua stessa procedura di misura. Si possono costruire diversi tipi di termometri che sono tutti basati su sistemi di *misura indiretta*: invece della temperatura, si misura una *variabile termometrica* ad essa correlata (es. l'allungamento di una colonna di mercurio, la corrente in un particolare dispositivo elettronico, la pressione in un ampolla contenente gas ...).

Un primo esempio di rudimentale termometro, denominato barotermoscopio, fu descritto da G. Galilei nel 1592. Boyle e Mariotte perfezionarono il termometro a gas attorno al 1660 sviluppando una precedente idea di Amontons. Infine, Fahrenheit inventò il termometro a mercurio nel 1714. Recentemente, col progredire dell'elettronica, si sono resi disponibili a basso costo vari dispositivi di misura di precisione anche molto elevata, quali termocoppie, termistori, termoresistenze.

Bisognerà quindi accertarsi che la relazione tra la variabile termometrica e la temperatura sia *biunivoca*, ovvero che ad un valore della prima corrisponda uno ed un sol valore della seconda, e viceversa). Successivamente, questi termometri andranno *tarati*, ossia messi in condizione di dare tutti la stessa indicazione se posti in contatto con lo stesso corpo.

A titolo di esempio, in Appendice 1 si riportano alcuni cenni sulla taratura del termometro a gas, che rappresenta a tutt'oggi il dispositivo di misura di riferimento e il più preciso, anche se di uso poco pratico. La taratura viene effettuata utilizzando i cosiddetti *punti fissi*, ovvero sistemi di cui è definita esattamente (per convenzione internazionale) la temperatura: alcuni esempi sono riportati in tabelle 1 e 2.

Punto fisso	T (K)	T ($^{\circ}\text{C}$)	T ($^{\circ}\text{R}$)	T ($^{\circ}\text{F}$)
Zero assoluto	0	-273.15	0	-459.67
Punto di solidificazione dell'acqua a $p=101.325$ kPa (1 atm)	273.15	0	491.67	32
Punto triplo dell'acqua	273.16	0.01	491.69	32.02
Punto di ebolliz. dell'acqua a $p=101.325$ kPa (1 atm)	373.15	100	671.67	212

Tabella 1.1: Corrispondenza tra scale di temperatura.

Lord Kelvin (1824-1907) si rese conto che sarebbe stato opportuno disporre, almeno dal punto di vista concettuale, di una scala di temperatura *indipendente dalle proprietà di ogni sostanza*. Vedremo in seguito come, sulla base del secondo principio della termodinamica, egli riuscì a definire una scala di temperature aventi tali caratteristiche, detta *scala termodinamica*. Dal punto di vista pratico, questo non porta alcuna complicazione poiché i valori di temperatura misurati col termometro a gas perfetto (e quindi con ogni altro dispositivo empirico ben tarato) sono *perfettamente coincidenti* con i valori della scala termodinamica.

Accanto alla scala assoluta di temperatura (vale a dire quella del termometro a gas) sopravvivono alcune scale pratiche adottate storicamente in passato: la scala Celsius (detta anche impropriamente centigrada), la scala Fahrenheit, la scala Rankine. Sia la scala Celsius che quella Kelvin dividono l'intervallo di temperatura tra il punto di fusione del ghiaccio e quello di ebollizione dell'acqua in 100 parti: conseguentemente, il grado Celsius e quello Kelvin hanno la stessa ampiezza e *le differenze di temperatura hanno lo stesso valore misurate in entrambe le scale*. Le scale Rankine e Fahrenheit dividono lo stesso intervallo in 180 parti. La tabella 1 riporta i valori di temperatura delle varie scale in corrispondenza di alcuni punti fissi.

Scala internazionale pratica di temperatura

L'uso del termometro campione a gas, per la sua complessità, è limitato ai laboratori specializzati. Si sono quindi misurate le temperature di punti fissi facilmente riproducibili (in genere, punti di fusione o ebollizione di sostanze a pressione atmosferica) allo scopo di consentire tramite essi la taratura dei termometri di uso pratico.

Punto fisso	T (K)
Punto triplo dell'idrogeno	13.81
Punto di ebollizione dell'idrogeno a $p=33,3306$ kPa	17.042
Punto di ebollizione dell'ossigeno a $p=101.325$ kPa (1 atm)	90.188
Punto triplo dell'acqua	273.16
Punto di ebollizione dell'acqua a $p=101.325$ kPa (1 atm)	373.15
Punto di solidificazione dello zinco a $p=101.325$ kPa (1 atm)	692.73
Punto di solidificazione dell'oro a $p=101.325$ kPa (1 atm)	1337.58

Tabella 1.2: Alcuni valori della Scala Internazionale di Temperatura.

L'insieme di tali punti e le regole che definiscono la interpolazione tra un punto e l'altro costituiscono la scala internazionale pratica di temperatura. Tale scala viene periodicamente sottoposta a revisione ed aggiornamento da parte della Conferenza Internazionale di Pesi e Misure. A titolo di esempio, si riportano alcuni punti della scala nella tabella 1.2.

Primo principio della termodinamica. Energia interna

Consideriamo un sistema chiuso che compie una trasformazione ciclica. In generale possiamo osservare che, *in generale*, il lavoro ed il calore scambiati in tale trasformazione sono diversi da zero, ovvero

$$\oint \delta Q \neq 0 \quad , \quad \oint \delta L \neq 0 \quad (1.31)$$

Il che ci permette di asserire che lavoro e calore scambiati non sono (in generale) differenziali esatti. Per tale ragione, indichiamo la relativa quantità infinitesima con il simbolo δ e non d .

Il primo principio della termodinamica può essere enunciato nella maniera seguente:

In un sistema chiuso che compie una trasformazione ciclica la quantità di calore scambiata tra sistema ed esterno è uguale alla quantità di lavoro netto scambiato.

Ovvero, in termini matematici

$$\oint (\delta Q - \delta L) = 0 \quad (1.32)$$

Il primo principio stabilisce in definitiva *l'equivalenza tra lavoro e calore*.

Il primo principio fu enunciato da James P. Joule (1818-1889) a Manchester nel 1849, e venne originariamente pubblicato nella cronaca del giornale locale. Come molti dei fondatori della termodinamica, Joule non aveva laurea né formazione accademica.

Si vede dalla precedente espressione che, a differenza dei due addendi considerati singolarmente, la quantità $\delta Q - \delta L$ è una proprietà di stato (in quanto il suo integrale su un percorso chiuso qualunque è nullo) a cui si dà il nome di *energia totale*:

$$\delta Q - \delta L = dU_t \quad (1.33)$$

ovvero, per unità di massa

$$\delta q - \delta l = du_t \quad (1.34)$$

Dalla meccanica sappiamo che due contributi all'energia totale derivano dall'energia cinetica e potenziale del sistema, che (per unità di massa) sono date rispettivamente da

$$de_c = \frac{1}{2} dw^2 = w dw \quad (1.35)$$

$$de_p = g dz$$

Essendo l'energia totale una proprietà estensiva (e quindi additiva) del sistema, potremo esprimerla come somma di tre contributi:

$$du_t = de_c + de_p + du \quad (1.36)$$

Il terzo contributo (du) viene detto *energia interna* del sistema. Esso rappresenta una novità rispetto alla meccanica e può essere interpretato fisicamente come la somma delle energie cinetiche delle singole molecole, dovuta all'agitazione termica.

Il primo principio della termodinamica non è altro che il principio di conservazione dell'energia in una forma più generale di quello incontrato in meccanica. Possiamo renderci conto di ciò annullando i termini di scambio termico e variazione di energia interna (non considerati in meccanica) nella Eq.(1.33) ottenendo così

$$-\delta l = de_c + de_p \quad (1.37)$$

ovvero, appunto il *principio di conservazione dell'energia meccanica* (il segno negativo deriva dalla convenzione termodinamica sul lavoro scambiato).

In genere i contributi dovuti all'energia cinetica e potenziale (detti anche *termini macroscopici*) sono di entità molto minore rispetto all'energia interna. Trascurandoli, si ottiene una formulazione del primo principio che useremo abbastanza di frequente:

$$\delta q - \delta l = du \quad (1.38)$$

Ci si può rendere conto che i termini macroscopici sono in genere trascurabili con il seguente ragionamento: per riscaldare 1 kg di acqua di 10 K, occorrono circa 42 kJ. Con la stessa quantità di energia, è possibile sollevare quello stesso chilogrammo di acqua da 0 a 4280 m, oppure accelerarlo da condizioni di quiete fino alla velocità di 250 km/h. La verifica è lasciata per esercizio all'allievo.

In tutto il paragrafo non si è minimamente accennato alla reversibilità o meno delle trasformazioni: *il primo principio rimane valido per ogni trasformazione, sia essa reversibile o no.*

Da notare che l'energia interna (come ogni altra proprietà di stato) risulta definita a meno di una costante arbitraria: definiremo tale costante di volta in volta, ma trattando quasi sempre *variazioni di energia*, questo sarà raramente necessario.

Entalpia

Risulta utile definire una nuova variabile, detta *entalpia*, che ci sarà molto utile successivamente nello studio di particolari trasformazioni:

$$H=U+pV \quad (1.39)$$

ed anche, per unità di massa

$$h=u+pv \quad (1.40)$$

L'entalpia, essendo una combinazione di funzioni di stato, è essa stessa *una funzione di stato*. Ha le stesse dimensioni dell'energia e la sua unità SI è pertanto il *joule* ([J/kg] per l'entalpia specifica).

Il nome *entalpia* deriva dal greco "calore interno" e fu coniato dall'olandese Kamerlingh-Onnes intorno al 1930.

Cenni al secondo principio della termodinamica

Nel seguito, il secondo principio della termodinamica verrà trattato preliminarmente al solo scopo di dare una definizione rigorosa dell'entropia. In una successiva sezione del corso, torneremo su di esso per enunciarlo in forme diverse ed illustrarne altre importanti conseguenze sul modo di operare delle macchine termiche. Enunceremo pertanto il secondo principio nella forma

$$\left\{ \begin{array}{l} \oint_{rev} \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad \text{per trasformazioni reversibili} \\ \oint_{irr} \frac{\delta Q}{T} < 0 \quad \text{per trasformazioni irreversibili} \end{array} \right. \quad (1.41)$$

Dove dQ rappresenta la quantità di calore scambiata dal sistema e T la temperatura della superficie del sistema nel punto in cui avviene lo scambio. L'integrale a primo membro viene detto *integrale di Clausius* (da Rudolf Clausius, 1822-1888).

Una prima importante conseguenza del secondo principio della termodinamica è che esiste una classe di trasformazioni (quelle per cui l'integrale di Clausius assume valore positivo) che, anche se non violano il primo principio della termodinamica, *non possono ugualmente mai avvenire*. Torneremo su questo in una successiva parte del corso, quando parleremo più estesamente delle implicazioni del secondo principio.

La seconda conseguenza è che nelle trasformazioni reversibili la quantità dQ_{rev}/T , è una *funzione di stato*, dato che il valore del suo integrale è nullo su qualunque ciclo. Notare che abbiamo aggiunto il suffisso *rev* al calore scambiato per ricordare che ci riferiamo solo a trasformazioni reversibili. A tale funzione di stato Clausius dette il nome di *entropia*:

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad \left[\frac{\text{J}}{\text{K}} \right] \quad (1.42)$$

e per unità di massa

$$ds = \frac{\delta q_{rev}}{T} \quad \left[\frac{\text{J}}{\text{kg K}} \right] \quad (1.43)$$

L'entropia ha un significato fisico molto meno intuibile di quello della energia interna: si dice spesso, sulla base di considerazioni derivate dalla meccanica statistica, che l'entropia di un sistema è tanto maggiore quanto maggiore è il suo stato di "disordine". Entropia e disordine sono anche diventati sinonimi in un certo tipo di linguaggio. Tuttavia la definizione scientifica di "disordine" richiederebbe un livello di approfondimento non opportuno in questa sede.

La formulazione del secondo principio qui data può apparire ostica e di difficile interpretazione fisica. Cerchiamo quindi di chiarire il significato dell'integrale di Clausius con un esempio.

ESEMPIO 1.4

Una barra metallica cilindrica ha le due basi mantenute a temperatura T_a e $T_b < T_a$. Il sistema si trova in condizioni stazionarie. La superficie laterale della barra è adiabatica. Determinare il verso degli scambi di calore.

Dato che il sistema è in condizioni stazionarie ($dU = 0$) ed è da escludersi ogni forma di scambio di lavoro ($\delta L = 0$) perché la superficie del sistema è rigida, detti Q_a e Q_b i calori scambiati attraverso le facce a e b, il primo principio fornisce

$$Q_a + Q_b = 0$$

ovvero

$$Q_a = -Q_b$$

in altri termini, il primo principio ci dice solo che gli scambi di calore hanno verso opposto, senza precisare quale dei due sia positivo e quale negativo.

L'integrale di Clausius si riduce alla forma

$$\frac{Q_a}{T_a} + \frac{Q_b}{T_b} < 0$$

Dato che $T_b < T_a$, questo implica che $Q_b < 0$. In altri termini, in assenza di altre azioni esterne, il calore entra dalla faccia a ed esce dalla faccia b, e l'opposto è impossibile perché l'integrale di Clausius sarebbe maggiore di zero. L'esperienza comune ci dice infatti che il calore fluisce *spontaneamente* nella barretta dalle zone più calde a quelle più fredde.

□

Legame tra entropia e calore scambiato

E' indispensabile ricordare sempre che l'entropia è una funzione di stato: *pertanto il suo integrale su una trasformazione ciclica è comunque nullo, indipendentemente dal fatto che la trasformazione considerata sia reversibile o meno.*

Se la trasformazione è reversibile, il calore scambiato è dato da:

$$\delta Q_{rev} = T dS \quad (1.44)$$

Questo ha come conseguenza una interpretazione grafica del calore scambiato durante una trasformazione reversibile: il calore scambiato *reversibilmente* sarà rappresentato dall'area sottesa dalla trasformazione nel diagramma T - S (vedi Fig. 8). Notare l'analogia con la rappresentazione del lavoro di dilatazione scambiato reversibilmente sul diagramma p - V .

Se invece la trasformazione è irreversibile, si può dimostrare (vedi App.2) che (attenzione al segno della disuguaglianza)

$$\delta Q_{irr} < T dS \quad , \quad dS > \frac{\delta Q_{irr}}{T} \quad (1.45)$$

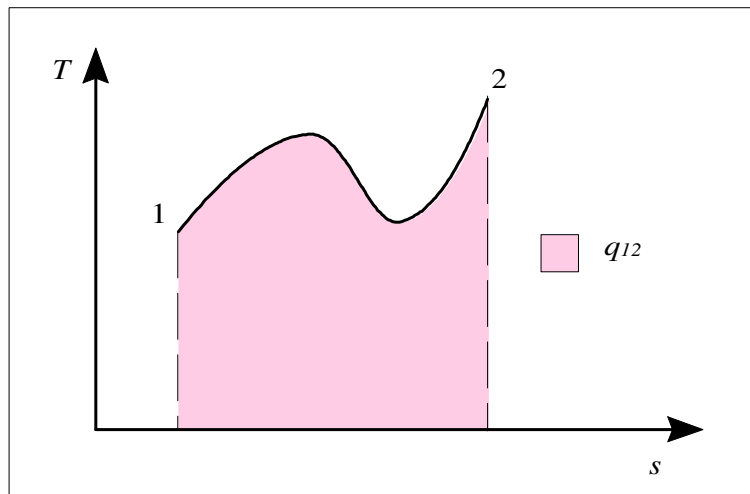


Figura 1.8: Interpretazione grafica del calore scambiato reversibilmente sul diagramma $T - s$.

Dato che è più comodo avere a che fare con delle uguaglianze piuttosto che con disuguaglianze, le due espressioni precedenti possono essere compattate nella forma:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_s \quad (1.46)$$

Dove il termine δS_s , viene definito in varie maniere nei testi di termodinamica: *sorgente entropica, termine di irreversibilità*.

Ovviamente si ha

$$\begin{aligned} \delta S_s &= 0 && \text{per trasformazioni reversibili} \\ \delta S_s &> 0 && \text{per trasformazioni irreversibili} \end{aligned} \quad (1.47)$$

Il lettore a questo punto potrebbe essere confuso dalla moltitudine di relazioni e segni di disuguaglianza riguardo all'entropia. Per riepilogare e fissare le idee, è opportuno riflettere sui seguenti concetti:

1. L'entropia è una funzione di stato, al pari di volume, temperatura, energia interna etc. Il suo integrale su una trasformazione ciclica è quindi *comunque nullo*.
2. La funzione $\delta Q/T$ *non* è sempre una funzione di stato; lo è solo se il calore viene scambiato *reversibilmente*. Il suo integrale su una trasformazione ciclica è detto integrale di Clausius ed è dato dalla Eq.(1.41).
3. La quantità δS_s *non* è una *proprietà termodinamica né una funzione di stato*, e non va confusa con la variazione di entropia, anche se in casi particolari può coincidere con essa.
4. La relazione fondamentale tra entropia e calore scambiato è in ogni caso la Eq.(1.46).

Entropia e trasformazioni adiabatiche

Dalla Eq.(1.46) discende che in una trasformazione *adiabatica* (vale a dire in una trasformazione in cui il calore scambiato è per definizione nullo, $\delta Q=0$) si ha $dS=dS_s$ e quindi

$$\begin{aligned} dS &= 0 && \text{per trasformazioni reversibili} \\ dS &> 0 && \text{per trasformazioni irreversibili} \end{aligned} \quad (1.48)$$

e quindi l'entropia tende sempre a crescere all'interno di un sistema adiabatico. Quando essa raggiunge un massimo, nessuna ulteriore trasformazione può avvenire ed il sistema rimane indefinitamente in tale stato.

Si rimarca che quanto detto vale *solo per sistemi adiabatici*: se un sistema cede una quantità sufficiente di calore all'esterno, la sua entropia può diminuire anche in presenza di trasformazioni irreversibili: basta (vedi Eq. 1.43) che il termine dQ/T (che è negativo, dato che il calore è ceduto) sia in valore assoluto superiore a dS_s .

Dato che un sistema isolato è anche adiabatico, queste considerazioni portarono R. Clausius a formulare in maniera sintetica, in una nota del 1865, i due principi della termodinamica nel modo seguente

- *L'energia di un sistema isolato è costante.*
- *L'entropia di un sistema isolato è crescente.*

In realtà Clausius (esagerando un poco) parlò di *universo* anziché di *sistema isolato*. Nell'opinione di alcuni, tra cui chi scrive, sappiamo ancora troppo poco sulla struttura dell'universo per poter ritenere i due principi validi su tale scala. Questo tuttavia non toglie valore alla fulminante sintesi dell'enunciato, che suscitò una vivissima impressione tra i fisici del tempo.

Legami tra funzioni di stato

Abbiamo già detto più volte come, nei casi che prendiamo in considerazione (sistemi bivarianti), in genere una volta assegnato il valore a due funzioni di stato anche le rimanenti assumono un valore definito. Nel presente paragrafo affrontiamo il problema di determinare la variazione di una funzione di stato nota quella di altre due.

La rilevanza pratica di quanto verrà esposto sta nel fatto che abbiamo la possibilità di misurare *direttamente* (con strumenti) solo tre proprietà: pressione, temperatura e volume. Le rimanenti devono pertanto essere determinate a partire da queste tre.

A rigore, date arbitrariamente due funzioni di stato indipendenti, è possibile costruire per una terza una relazione del tipo dell'Eq.(6). Si possono così ottenere un gran numero di relazioni, tra le quali prenderemo in considerazione solo le più rilevanti ai fini pratici.

Legame tra volume, pressione, e temperatura

Il legame tra variazioni di volume, temperatura e pressione si esprime spesso nella forma

$$\frac{dv}{v} = \beta dT - \kappa dp \quad (1.49)$$

dove

$$\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (1.50)$$

$$\kappa = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$$

Il coefficiente β è detto *coefficiente di dilatazione isobara*, in quanto rappresenta la variazione di volume dovuta a quella di temperatura a pressione costante (ciò che ordinariamente viene detto dilatazione termica); β è generalmente maggiore di zero, ovvero le sostanze aumentano di volume al crescere della temperatura, con alcune rimarchevoli eccezioni (es. l'acqua ad 1 bar tra 0 e 4 °C).

Il coefficiente κ è detto invece *coefficiente di comprimibilità isoterma* e rappresenta la variazione di volume dovuta alle variazioni di pressione a temperatura costante (ovvero, la comprimibilità meccanica del corpo). Dato che, per ragioni di stabilità meccanica, ogni corpo deve contrarsi a seguito di un aumento della pressione esterna, κ è sempre maggiore di zero.

Notare che β e κ , come gli altri coefficienti termodinamici che introdurremo in seguito, non sono in generale costanti ma variano al variare, ad es., di temperatura e pressione. La Tab.3 riporta i valori di tali coefficienti per l'acqua a pressione atmosferica.

Temperatura, °C	β , K ⁻¹	κ , Pa ⁻¹
0	-68.14x10 ⁻⁶	50.89x10 ⁻¹¹
10	87.90x10 ⁻⁶	47.81x10 ⁻¹¹
20	206.6x10 ⁻⁶	45.90x10 ⁻¹¹
30	303.1x10 ⁻⁶	44.77x10 ⁻¹¹
40	385.4x10 ⁻⁶	44.24x10 ⁻¹¹
50	457.8x10 ⁻⁶	44.18x10 ⁻¹¹
60	523.4x10 ⁻⁶	44.32x10 ⁻¹¹
70	585.3x10 ⁻⁶	44.97x10 ⁻¹¹

Tabella 1.3: coefficienti β e κ per l'acqua a pressione $p = 1$ bar.

ESEMPIO 1.5 - Dilatazione termica del liquido in un impianto di riscaldamento

Un impianto di riscaldamento domestico contiene un volume $V = 50$ L di acqua alla pressione $p_i=1$ bar e alla temperatura iniziale $T_i=20$ °C. Il sistema è dotato di un vaso di espansione, in contatto con l'atmosfera, che fa sì che la pressione al suo interno si mantenga costante, e viene riscaldato fino alla temperatura finale di esercizio $T_2 = 70$ °C. Sapendo che per l'acqua $\beta = 400 \times 10^{-6}$ K⁻¹, (che si può considerare un valore medio nell'intervallo considerato) trovare l'incremento di volume dell'acqua.

Applicando la Eq.(1.49), tenuto conto che $dp=0$, si ha

$$\frac{dv}{v} = \beta dT$$

Ovvero anche, moltiplicando numeratore e denominatore per la massa del sistema

$$\frac{dV}{V} = \beta dT$$

Integrando tra i due stati estremi, supponendo, $\beta = cost$ nell'intervallo di integrazione

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = \beta (T_2 - T_1)$$

Dato che ipotizziamo che le variazioni di volume siano piccole, si può considerare il rapporto $V_2/V_1 \cong 1$ e quindi, approssimando $\ln(1+x) \cong x$ (la verifica è lasciata al lettore)

$$\frac{V_2 - V_1}{V_1} = \beta(T_2 - T_1)$$

da cui infine

$$V_2 - V_1 = V_1 \beta (T_2 - T_1) = 50 \cdot 400 \cdot 10^{-6} (70 - 20) = 1.0 \text{ L}$$

Dalla Tab.3, si nota che in effetti β varia fortemente nell'intervallo di temperature considerato. Una valutazione più accurata si può avere dividendo l'integrale in 5 intervalli di 10 °C ciascuno entro i quali assumere i valori di β più accurati: la sua esecuzione è lasciata per esercizio al lettore.

□

Relazione tra energia interna, temperatura e volume

La relazione tra energia interna, temperatura e volume si esprime in genere nella forma

$$du = c_v dT + B_u dv \quad (1.51)$$

dove

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \left[\frac{\text{J}}{\text{kg K}} \right] \quad (1.52)$$

$$B_u = \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \left[\frac{\text{J}}{\text{m}^3} \right]$$

c_v è detto *calore specifico a volume costante*, ed il significato di tale nome è spiegato dal seguente esempio. Il coefficiente B_u non ha molta importanza per i nostri scopi.

ESEMPIO 1.6 - Riscaldamento a volume costante

Un recipiente rigido contiene una massa $M = 5 \text{ kg}$ di azoto alla pressione iniziale $p_1 = 2 \text{ bar}$ e alla temperatura iniziale $T_1 = 20 \text{ °C}$. Il sistema viene riscaldato a volume costante con una quantità di calore $Q_{12} = 5000 \text{ J}$. Sapendo che per l'azoto $c_v = 743 \text{ J/kg K}$, trovare l'incremento di temperatura del gas.

Dato che le pareti del sistema sono rigide, il lavoro scambiato nella trasformazione è nullo. Il primo principio si riduce pertanto a

$$du = dq$$

(in questo caso, essendo lo scambio di lavoro nullo, il calore scambiato diviene una funzione di stato)

e tenendo conto della Eq.(1.51), considerando anche che $dv = 0$

$$c_v dT = dq$$

da cui si vede che c_v può essere interpretato fisicamente come il rapporto tra il calore fornito a volume costante ed il corrispondente incremento di temperatura.

Integrando tra i due stati estremi, supponendo $c_v = \text{cost}$ nell'intervallo di integrazione

$$c_v (T_2 - T_1) = q_{12}$$

e moltiplicando entrambi i membri per la massa del sistema

$$M c_v (T_2 - T_1) = Q_{12}$$

da cui infine

$$T_2 - T_1 = \frac{Q_{12}}{M c_v} = \frac{5000}{5 \cdot 743} = 1.35 \text{ K}$$

□

Relazione tra entalpia, temperatura e pressione

La relazione tra entalpia, temperatura e pressione si esprime in genere nella forma

$$dh = c_p dT + B_h dp \quad (1.53)$$

dove

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \left[\frac{\text{J}}{\text{kg K}} \right] \quad (1.54)$$

$$B_h = \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T \left[\frac{\text{J}}{\text{kg Pa}} \right]$$

Da notare che tale relazione cade in difetto nel caso che il nostro sistema sia una sostanza bifase: come vedremo in seguito, in tal caso pressione e temperatura *non sono variabili indipendenti*.

c_p è detto *calore specifico a pressione costante*, ed il significato di tale nome è spiegato dal seguente esempio. Anche il coefficiente B_h , come B_u , non ha molta importanza per i nostri scopi.

ESEMPIO 1.7 - Riscaldamento a pressione costante

Un recipiente contiene una massa $M = 5 \text{ kg}$ di azoto alla pressione iniziale $p_1 = 2 \text{ bar}$ e alla temperatura iniziale $T_1 = 20 \text{ °C}$. Il sistema viene riscaldato a pressione costante con una quantità di calore $Q_{12} = 5000 \text{ J}$. Sapendo che per l'azoto $c_p = 1040 \text{ J/kg K}$, trovare l'incremento di temperatura del gas.

Supponendo che la trasformazione sia reversibile e che l'unica forma di scambio di lavoro sia il lavoro di dilatazione, possiamo scrivere il primo principio come

$$du = \delta q - p dv$$

ovvero

$$du + p dv = \delta q$$

possiamo sommare al primo membro il prodotto $v dp$, che, essendo la pressione costante, è nullo, ottenendo

$$du + p dv + v dp = \delta q$$

$$d(u + pv) = \delta q$$

$$dh = \delta q$$

Tenendo conto della Eq.(1.53), considerando anche che $dp = 0$

$$c_p dT = \delta q$$

da cui si vede che c_p può essere interpretato fisicamente come il rapporto tra il calore fornito a pressione costante ed il corrispondente incremento di temperatura.

Integrando tra i due stati estremi, supponendo $c_p = \text{cost}$ nell'intervallo di integrazione

$$c_p(T_2 - T_1) = q_{12}$$

e moltiplicando entrambi i membri per la massa del sistema

$$M c_p(T_2 - T_1) = Q_{12}$$

da cui infine

$$T_2 - T_1 = \frac{Q_{12}}{M c_p} = \frac{5000}{5 \cdot 1040} = 0.96 \text{ K}$$

□

Relazioni di Gibbs (o del Tds)

Riprendiamo l'espressione del primo principio per unità di massa, Eq.(1.38); ipotizzando le trasformazioni reversibili e il lavoro solo di dilatazione, possiamo sostituire

$$\begin{aligned} \delta l &= p \, dv \\ \delta q &= T \, ds \end{aligned} \tag{1.55}$$

Si ottiene quindi

$$du = T \, ds - p \, dv \tag{1.56}$$

ovvero

$$T \, ds = du + p \, dv \tag{1.57}$$

aggiungendo ad entrambi i membri il differenziale del prodotto $p \, v$, e ricordando la definizione di entalpia (Eq. 1.37), si ha inoltre

$$T \, ds = dh - v \, dp \tag{1.58}$$

le Eqq.(1.57) e (1.58) sono dette *equazioni del Tds o di Gibbs* (dal chimico-fisico americano J.W. Gibbs, 1839-1903) e permettono, ad esempio, di calcolare le variazioni di entropia note quelle di energia interna e di volume.

Spesso lo studente si chiede se le relazioni suddette, che sono state ottenute ipotizzando trasformazioni reversibili, sono valide anche nel caso di trasformazioni irreversibili: dato che esse esprimono variazioni di funzioni di stato, e queste sono indipendenti dal tipo di trasformazione, esse saranno applicabili ad ogni trasformazione, sia essa reversibile o meno. È importante notare anche che, come sempre, la loro validità è comunque ristretta al caso in cui gli stati iniziale e finale sono *stati di equilibrio*. Ad esempio, se il sistema è costituito inizialmente da due masse di acqua di diversa temperatura a contatto ma non mescolate, questo non è uno stato di equilibrio (dato che il sistema evolve *spontaneamente* fino a quando la temperatura non diviene uniforme) e le relazioni di Gibbs non sono applicabili nella forma sopra esposta.

Notare che dalla Eq.55 discende una definizione rigorosa di temperatura (una volta definite

entalpia ed entropia) ovvero $T = \left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_p$

Relazioni tra entropia, pressione, volume e temperatura.

Combinando le Eqq.(1.51) e (1.57) si ottiene facilmente

$$ds = \frac{c_v}{T} dT + \frac{B_u + p}{T} dv = \frac{c_v}{T} dT + \frac{\beta}{\kappa} dv \quad (1.59)$$

ed in maniera analoga, combinando le (1.53) e (1.58)

$$ds = \frac{c_p}{T} dT + \frac{B_h - v}{T} dp = \frac{c_p}{T} dT - \beta v dp \quad (1.60)$$

le relazioni suddette permettono di calcolare le variazioni di entropia note quelle di volume e temperatura o di pressione e temperatura.

Legami tra i coefficienti termodinamici

Nei paragrafi precedenti abbiamo introdotto un certo numero di coefficienti (detti coefficienti termodinamici, es. c_p , β , B_h ...) che variano da sostanza a sostanza e la caratterizzano dal punto di vista termodinamico. Tali coefficienti devono essere determinati sperimentalmente. Sembrerebbe quindi che per caratterizzare una sostanza occorra fare un gran numero di esperimenti. Tuttavia le proprietà dei differenziali esatti ci vengono in aiuto: si può dimostrare che *tutti i coefficienti termodinamici sono esprimibili in funzione di tre soli*: in genere (seguendo un approccio dovuto originariamente a Bridgman, 1914) si fa riferimento a c_p , β , κ , che sono i più facili da determinare sperimentalmente. La Tab.4 riporta il legame tra i coefficienti termodinamici che abbiamo introdotto ed i tre fondamentali.

Coefficiente	Definizione	Legame con c_p , β , κ
c_v	$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$	$c_v = c_p - \frac{T\beta^2 v}{\kappa}$
B_u	$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T$	$B_u = \frac{\beta T}{\kappa} - p$
B_h	$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T$	$B_h = (1 - \beta T) v$

Tabella 1.4: Legame tra i coefficienti termodinamici.

BIBLIOGRAFIA

Quasi tutti i testi di termodinamica riportano un'introduzione alle grandezze termodinamiche ed ai relativi principi. In particolare per approfondimenti si può consultare:

- Y.A. Cengel, Termodinamica e Trasmissione del Calore, McGraw-Hill, 1998, capp. 1, 3, 5, 6.
- J. Moran and H. Shapiro, Fundamentals of Engineering Thermodynamics, Wiley, NY, capp. 1, 2, 5, 6.

Chi cercasse una introduzione razionale alle grandezze termodinamiche può consultare:

- E.P. Gyftopoulos, G.P. Beretta, Thermodynamics – Foundations and Applications, McMillan, NY, 1991, cap. 14.

Ed infine un'ottima introduzione, con cenni storici ai vari approcci, si trova su:

- A. Bejan, Advanced Engineering Thermodynamics, Wiley, NY, 1988, capp. 1 e 2.

ESERCIZI

ESERCIZIO 1.1

Identificare un sistema per lo studio dei processi indicati nel seguito, classificarlo in aperto o chiuso, a regime o meno, e determinare le sue interazioni con l'esterno (la risposta non è sempre univoca: lo scopo dell'esercizio è abituarsi a schematizzare varie configurazioni).

- Riscaldamento di una bombola di gas, con valvola chiusa;
- un estintore a CO₂ in funzione (valvola aperta);
- una pentola di acqua che bolle;
- una billetta di acciaio che viene temprata in un bagno d'olio;
- un frigorifero domestico in funzione;
- la turbina a vapore di un impianto termoelettrico a regime;
- un razzo dopo il lancio;
- il motore di aereo alla velocità di crociera.

ESERCIZIO 1.2

Determinare la pressione assoluta su un batiscafo immerso in mare alla profondità di 4000 m. La densità dell'acqua marina è 1020 kg/m³ e la pressione atmosferica sul livello del mare vale 980 hPa. [40.11 Mpa]

ESERCIZIO 1.3

Il camino di una centrale termoelettrica deve trasportare una portata volumetrica $G_V = 577$ m³/s di fumi. Supponendo che il camino sia circolare e di adottare un valore della velocità media del fluido di 15 m/s, calcolare il diametro del camino.

[7 m]

ESERCIZIO 1.4

Dell'ossido nitroso, con calore specifico a volume costante $c_v = 0,674$ kJ/kg K, $B_u = 0$, fluisce con una velocità di 5 m/s e ad una temperatura di 120 °C in una tubazione posta a 120 m rispetto al livello del mare. Si valuti l'energia cinetica e_c , l'energia potenziale gravitazionale e_p e l'energia interna u di 1 kg di gas assumendo il mare come livello di riferimento per l'energia

potenziale gravitazionale e considerando nulla alla temperatura di 0 °C l'energia interna del gas.

$$[u = 80880 \text{ J/kg}; e_c = 12.5 \text{ J/kg}; e_p = 1177 \text{ J/kg}]$$

ESERCIZIO 1.5

Un gas contenuto in un sistema chiuso cilindro pistone è inizialmente nelle condizioni $p_1 = 4$ bar, $V_1 = 0.15 \text{ m}^3$. Esso si espande reversibilmente a pressione costante fino ad un volume $V_2 = 0.36 \text{ m}^3$. Calcolare il lavoro di dilatazione.

$$[L = 84 \text{ kJ}]$$

ESERCIZIO 1.6

Ripetere il calcolo del precedente esercizio nella ipotesi che, a partire dalle stesse condizioni iniziali, l'espansione avvenga secondo la legge $pV = \text{cost}$.

$$[L = 52.5 \text{ kJ}]$$

ESERCIZIO 1.7

Ripetere il calcolo del precedente esercizio nella ipotesi che, a partire dalle stesse condizioni iniziali, l'espansione avvenga secondo la legge $pV^{1.4} = \text{cost}$.

$$[L = 44.7 \text{ kJ}]$$

ESERCIZIO 1.8

Tracciare su un diagramma p - V le trasformazioni relative ai tre esercizi precedenti e giustificare graficamente che il lavoro maggiore si ottiene nella espansione isobara.

ESERCIZIO 1.9

Una massa $M = 1.5 \text{ kg}$ di fluido refrigerante è contenuta in un insieme pistone chiuso cilindro e viene compressa reversibilmente secondo la legge $pV^n = \text{cost}$ dalle condizioni iniziali $p_1 = 200 \text{ kPa}$, $v_1 = 83.54 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ allo stato finale $p_2 = 1 \text{ MPa}$, $v_2 = 21.34 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$. Determinare:

1. il volume iniziale e finale del contenitore;
2. il valore dell'esponente n ;
3. il lavoro compiuto.

$$[1. V_1 = 0.125 \text{ m}^3; V_2 = 0.032 \text{ m}^3; 2. n = 1.18; 3. L = -38.6 \text{ kJ}]$$

ESERCIZIO 1.10

Un gas contenuto in un sistema chiuso cilindro pistone subisce le due trasformazioni seguenti:

- *Trasformazione 1-2*: espansione da $p_1 = 300 \text{ kPa}$, $v_1 = 0.019 \text{ m}^3/\text{kg}$ a $p_2 = 150 \text{ kPa}$, secondo la legge $pv = \text{cost}$.
- *Trasformazione 2-3*: compressione isobara fino al volume $v_3 = v_1$.

Tracciare la trasformazione sul piano p - v e determinare il lavoro per unità di massa in tutto il processo.

$$[l = 1.1 \text{ kJ/kg}]$$

ESERCIZIO 1.11

In un sistema chiuso pistone-cilindro una certa quantità di vapore subisce una trasformazione per effetto della quale la sua energia interna U aumenta di 800 kJ. Se il calore somministrato durante il processo è stato pari a 850 kJ, valutare l'entità del lavoro in gioco.

$$[L = 50 \text{ kJ}]$$

ESERCIZIO 1.12

Un compressore (sistema aperto a regime) comprime reversibilmente un fluido dalle condizioni $p_1 = 0.1$ MPa, $v_1 = 1.5$ m³/kg alla pressione finale $p_2 = 400$ kPa seguendo la legge $p v = \text{cost}$.

- Determinare il lavoro esterno netto per unità di massa necessario.
- Ripetere il calcolo nel caso che la trasformazione sia isovolumica ($v = \text{cost}$).
- Tracciare nei due casi le trasformazioni sul piano p - v ed individuare graficamente su di esso il lavoro compiuto nei due casi precedenti.

[a. $l = -208$ kJ/kg; b. $l = -450$ kJ/kg]

ESERCIZIO 1.13

Un serbatoio chiuso, rigido ed adiabatico di volume $V = 0.2$ m³ contiene aria la cui densità iniziale è $\rho = 1.2$ kg/m³. Un mulinello che assorbe 40 W viene azionato per 20 min all'interno del serbatoio. Determinare:

- il volume specifico finale dell'aria;
- la variazione di energia interna specifica dell'aria.

[1. $v_2 = 0.83$ m³/kg (invariato rispetto allo stato iniziale); 2. $\Delta u = 200$ kJ/kg]

ESERCIZIO 1.14

Un gas in un insieme pistone-cilindro senza aperture subisce due trasformazioni reversibili in serie. La trasformazione 1-2 è isocora ed implica uno scambio di calore $Q_{12} = 500$ kJ. La trasformazione 2-3 è isobara a $p = 400$ kPa con uno scambio di calore $Q_{23} = -450$ kJ. Sono noti i valori di energia interna allo stato iniziale e finale, $U_1 = 1200$ kJ e $U_3 = 3500$ kJ. Le variazioni di energia cinetica e potenziale sono trascurabili. Nell'ipotesi che venga compiuto unicamente lavoro di dilatazione, trovare la variazione di volume tra lo stato iniziale e quello finale.

[$\Delta V = -5.625$ m³]

ESERCIZIO 1.15

Un motore elettrico lavora a regime assorbendo dalla rete una potenza elettrica $W_{el} = 1.5$ kW. L'albero ha una coppia resistente $M = 2$ kgf m e ruota ad un numero di giri $n' = 500$ rpm. Determinare:

- il calore dissipato dal motore in un'ora di funzionamento;
- la temperatura della carcassa del motore T_c , se lo scambio termico con l'aria ambiente avviene secondo la legge $W_t = hA (T_c - T_a)$ con $hA = 5$ W/K e $T_a = 20$ °C.

[1. 1.7 MJ; 2. 114 °C]

ESERCIZIO 1.16

Un gas in un sistema chiuso pistone cilindro subisce un ciclo termodinamico composto dalle seguenti trasformazioni reversibili:

Trasformazione 1-2: compressione a $pV = \text{cost}$ dalle condizioni $p_1 = 1$ bar, $V_1 = 1.5$ m³, fino alla pressione $p_2 = 2$ bar.

Trasformazione 2-3: trasformazione isovolumica

Trasformazione 3-1: trasformazione adiabatica con $L_{31} = 150$ kJ.

Determinare il calore scambiato totalmente nel ciclo.

[$Q = 47$ kJ]

ESERCIZIO 1.17 (adatto alla risoluzione tramite calcolatore)

Si misurano sperimentalmente i seguenti dati di pressione e volume durante l'espansione di un gas in un insieme pistone cilindro di un motore a combustione interna:

PUNTO	p (bar)	V (cm ³)
1	20.0	454
2	16.1	540
3	12.2	668
4	9.9	780
5	6.0	1175
6	3.1	1980

- Stimare (integrando con la regola dei trapezi) il lavoro compiuto durante l'espansione.
- Le espansioni di questo genere di seguono generalmente la legge $pV^n = \text{cost}$ (detta *politropica*). Tramite interpolazione, determinare il valore dell'esponente n , ripetere il calcolo del lavoro compiuto e confrontarlo con il precedente. (*Suggerimento*: determinare la pendenza della linea $\log p - \log V$ tramite interpolazione lineare).

ESERCIZIO 1.18

Un sistema chiuso compie un ciclo termodinamico costituito da tre trasformazioni. Durante il primo processo il lavoro è 5 kJ e il calore scambiato è 23 kJ. Nella seconda trasformazione non vi è lavoro in gioco e il calore scambiato è -50 kJ. La terza trasformazione è adiabatica.

- Trovare la variazione di energia relativa ad ogni trasformazione
 - Trovare il lavoro in gioco nelle terza trasformazione
- [a) 18 kJ, -50 kJ, 32 kJ; b) $L_{31} = -32$ kJ]

APPENDICI

APPENDICE 1.1 *Misura di temperatura con il termometro a gas.*

Il termometro viene fatto operare facendo mantenere al gas un volume costante e misurando la pressione nel bulbo. Si constata sperimentalmente che le misure divengono ben ripetibili e *indipendenti dal tipo di gas adottato* quando la pressione nel bulbo scende sotto un valore limite. Si stabilisce inoltre *arbitrariamente* che la pressione nel bulbo è direttamente proporzionale alla temperatura misurata. Si definisce pertanto la temperatura come

$$T = a \lim_{p \rightarrow 0} \frac{P}{P_0}$$

Dove a rappresenta il valore (arbitrario) che la temperatura assume in una condizione prefissata, facilmente ripetibile e caratterizzata da un valore univoco della temperatura, detta *punto fisso*, a cui il gas del termometro ha una pressione p_0 . Nel nostro caso si adotta come punto fisso il *punto triplo dell'acqua*, a cui si assegna, per motivi storici, il valore di temperatura di 273.16 K. Il limite ci ricorda che bisogna operare in condizioni di sufficiente rarefazione del gas.

Il punto triplo dell'acqua rappresenta una condizione (facilmente riproducibile) in cui acqua allo stato solido, liquido e vapore *coesistono in equilibrio ed in assenza di altri gas*. Tale condizione, come vedremo in seguito, è caratterizzata da un valore univoco della temperatura e della pressione.

Da notare che *a priori* avremmo potuto scegliere qualunque altra funzione matematica per legare la temperatura alla pressione: a posteriori, come vedremo, la scelta fatta si dimostrerà oculata.

La definizione *operativa* di temperatura risulta pertanto:

$$T = 273.16 \lim_{p \rightarrow 0} \frac{P}{P_{TP}}$$

l'unità di misura SI della temperatura è il *kelvin* [K].

Il termometro a gas presenta alcune limitazioni, tra le quali il fatto che tutti i gas divengono liquidi sotto una certa temperatura, ed è quindi impossibile misurare con esso temperature inferiori ad 1 K.

APPENDICE 1.2 Dimostrazione dell'Eq.(1.45).

Dati due stati A e B arbitrari, consideriamo il ciclo termodinamico costituito dalle due trasformazioni seguenti (anche il percorso delle trasformazioni è arbitrario):

- trasformazione *irreversibile* AiB;
- trasformazione *reversibile* BrA.

Essendo il ciclo nel suo complesso irreversibile, l'integrale di Clausius dovrà essere negativo:

$$\oint_{AiBrA} \frac{dq}{T} < 0$$

Ovvero, dividendo l'integrale in due parti corrispondenti alla prima ed alla seconda delle trasformazioni ipotizzate:

$$\int_{AiB} \frac{dq_{irr}}{T} + \int_{BrA} \frac{dq_{rev}}{T} < 0$$

invertendo il senso della trasformazione reversibile BrA si ha

$$\int_{AiB} \frac{dq_{irr}}{T} - \int_{ArB} \frac{dq_{rev}}{T} < 0$$

ma per definizione

$$\int_{ArB} \frac{dq_{rev}}{T} = \int_A^B ds$$

per cui

$$\int_{AiB} \frac{dq_{irr}}{T} - \int_A^B ds < 0 \Rightarrow \int_{AiB} \frac{dq_{irr}}{T} < \int_A^B ds$$

dato che i punti A e B sono del tutto arbitrari, la disequazione vale anche per gli integrandi. Si ha quindi infine

$$\boxed{ds > \frac{dq_{irr}}{T}}$$

APPENDICE 1.3 Tabella riassuntiva delle principali grandezze introdotte e delle relative unità di misura.

Proprietà	Simb.	Definizione	Unità SI	Altre unità tecniche
Volume	V	=	<i>metro cubo</i> [m ³]	
Temperatura	T	=	<i>kelvin</i> [K]	<i>celsius</i> [°C]: $T(K) = T(^{\circ}C) + 273.15$ <i>farhenheit</i> [°F]: $T(K) = [T(^{\circ}F) - 32] / 1.8 + 273.15$ <i>rankine</i> [°R]: $T(K) = T(^{\circ}R) / 1.8$
Massa	M	=	[kg]	1 lb = 0.4536 kg
Portata massica	G	=	[kg/s]	
Portata volumica	G_V	=	[m ³ /s]	
Volume specifico	v	V/M	[m ³ /kg]	
Pressione	p	F_n/A	<i>pascal</i> [Pa]	1 bar = 10 ⁵ Pa 1 kg/cm ² = 1 ata = = 98.0665 kPa 1 atm = 101.325 kPa 1 psi = 6894.76 Pa 1 mm Hg = 133.322 Pa 1 mm H ₂ O = 9.80665 Pa
Lavoro	L	=	<i>joule</i> [J]	1 kcal = 4186.8 J 1 kgm = 9.80665 J 1 kWh = 3.6 × 10 ⁶ J 1 Btu = 1055.06 J
Calore	Q	=	<i>joule</i> [J]	<i>v. lavoro</i>
Energia interna	U	=	<i>joule</i> [J]	
Entalpia	H	$U + pV$	<i>joule</i> [J]	
Entropia	S	dQ_{rev}/T	[J/K]	
Energia interna specifica	u	U/M	[J/kg]	
Entalpia spec.	h	H/M	[J/kg]	
Entropia spec.	s	S/M	[J/kg K]	
Calore specifico a $v=cost$	c_v	$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$	[J/kg K]	
Calore specifico a $p=cost$	c_p	$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p$	[J/kg K]	