

1 Espressioni analitiche del primo principio della termodinamica applicato ai sistemi chiusi

Il primo principio della termodinamica viene espresso mediante differenti relazioni analitiche a seconda delle modalità con cui viene scambiata energia, termica e/o meccanica, tra un sistema chiuso e l'ambiente esterno.

Ciascuna di queste modalità rappresenta le condizioni a seguito delle quali si può sviluppare una particolare trasformazione termodinamica.

Possono presentarsi i seguenti casi:

1. somministrazione di calore al sistema: in determinate condizioni si realizza una trasformazione *isocora* (o *isovolumica*), cioè a volume costante;
2. cessione di lavoro all'ambiente esterno da parte del sistema: è la premessa per l'effettuazione di una trasformazione *adiabatica*, cioè senza scambio di calore;
3. somministrazione di calore al sistema e contemporanea cessione di lavoro all'ambiente esterno: da qui si può realizzare una trasformazione *isotermica*, cioè a temperatura costante;
4. scambio di lavoro con l'ambiente esterno: in certe condizioni, questa è la premessa per l'effettuazione di una trasformazione *isobarica*, cioè a pressione costante.

1.1 Caso 1: somministrazione di calore a un sistema chiuso – Trasformazione isocora

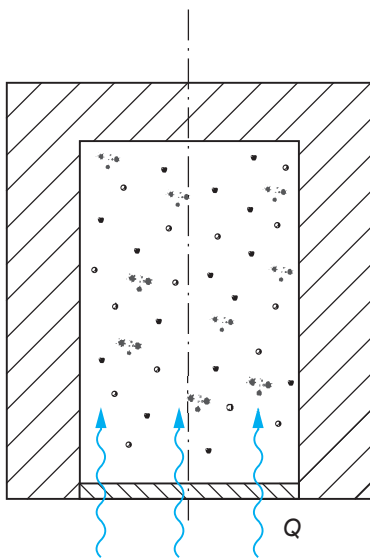


Figura 1

Sistema termodinamico con pareti fisse, adiabatiche, e fondo permeabile al calore.

Consideriamo il sistema chiuso di **Figura 1**, costituito da un cilindro le cui pareti non consentono passaggi di calore – cioè sono tutte *adiabatiche* – salvo una, quella inferiore. Questa parete quindi è l'unica parete *diabatica* (o *diatermica*) del sistema.

Attraverso tale parete somministriamo una quantità Q_{12} di calore al gas contenuto nel cilindro. Ipotizziamo inoltre che il cilindro sia costituito da sole pareti fisse.

Dal momento che non vi è altro scambio di energia con l'esterno, è logico a questo punto prevedere che sia la pressione sia la temperatura del gas contenuto nel cilindro aumentino rispetto ai valori iniziali. Anche il livello energetico del gas, ovvero la sua *energia interna* U aumenterà. Tale incremento di energia sarà esattamente uguale alla quantità di calore Q_{12} che è stata ceduta al gas.

L'espressione analitica del primo principio della termodinamica in definitiva sarà:

$$U_2 - U_1 = Q_{12} \quad [\text{J}] \quad (1)$$

con:

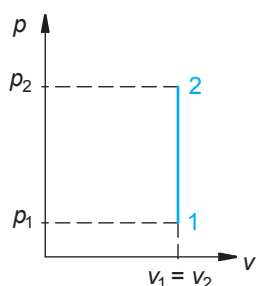
$$U_2 > U_1$$

dove U_1 e U_2 rappresentano l'energia interna del sistema negli stati, rispettivamente, iniziale e finale.

A fine trasformazione, il nuovo stato fisico del gas sarà caratterizzato dai valori p_2 , T_2 dei suoi parametri, con:

$$p_2 > p_1 \quad \text{e} \quad T_2 > T_1$$

È ancora $V_2 = V_1$ perché si è ipotizzato che nessuna parete del cilindro sia mobile; perciò il volume occupato dal gas non può essere variato.

**Figura 2**

Rappresentazione sul piano di Clapeyron p/v di una trasformazione isocora.

Una trasformazione termodinamica di questo tipo, ovvero una trasformazione termodinamica a volume costante, viene detta *isocora* o *isovolumica*.

Sul piano di Clapeyron pressione/volume massico essa è rappresentata da un segmento parallelo all'asse delle ordinate (**Figura 2**).

Nota bene

Le trasformazioni reversibili

Le trasformazioni termodinamiche che esamineremo verranno rappresentate in un *diagramma termodinamico* (p/v , T/s ecc.). Per poter essere rappresentate su un qualsiasi diagramma, esse devono ritenersi *reversibili*, cioè "percorribili" in entrambi i sensi: dallo stato fisico 1 allo stato fisico 2 e viceversa. Ciò significa che tutti i punti che costituiscono la linea che rappresenta una certa trasformazione devono intendersi riferiti a stati di equilibrio termodinamico.

1.2 Caso 2: cessione di lavoro all'ambiente esterno da parte di un sistema chiuso – Trasformazione adiabatica

Consideriamo ora un sistema chiuso (**Figura 3**) costituito da un cilindro ad asse verticale le cui pareti sono tutte adiabatiche; la parete superiore, anch'essa adiabatica, è mobile e può scorrere all'interno del cilindro stesso a tenuta e senza attriti. Ipotizziamo che la pressione iniziale p_1 del gas contenuto nel cilindro sia superiore alla pressione dell'ambiente esterno. È logico allora attendersi che lo stantuffo venga sollevato: h è il tratto di cui si solleva.

Il gas cioè subisce un'espansione; si tratta di un'espansione adiabatica, in quanto non c'è scambio di calore con l'esterno. La pressione del gas diminuisce e così pure la sua temperatura. In altre parole, il suo livello energetico (*energia interna*) finale U_2 risulterà inferiore a quello iniziale U_1 .

Il sistema infatti ha ceduto all'esterno sotto forma di lavoro, cioè di energia meccanica, l'intero ammontare della differenza tra l'energia interna iniziale e quella finale.

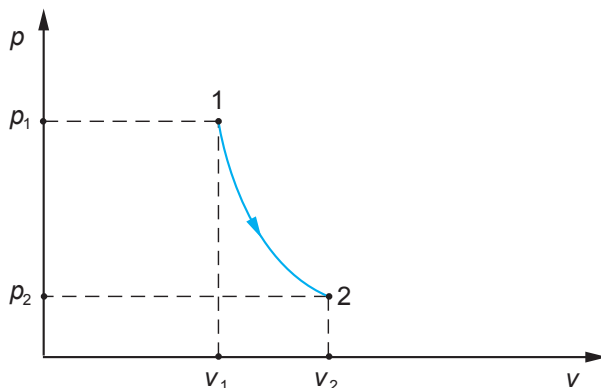
Se indichiamo con L_{12} l'energia meccanica prodotta nello spostamento dello stantuffo, l'espressione analitica del primo principio della termodinamica diviene:

$$U_1 - U_2 = L_{12}$$

con:

$$U_2 < U_1 \quad (2)$$

Dal momento che si tratta di un'espansione, il volume finale V_2 occupato dal gas risulta maggiore di quello iniziale V_1 . Sul piano di Clapeyron p/v un'espansione adiabatica viene rappresentata come in **Figura 4**.

**Figura 4**

Rappresentazione sul piano di Clapeyron p/v di un'espansione adiabatica.

1.3 Caso 3: somministrazione di calore a un sistema chiuso e contemporanea cessione di lavoro all'ambiente esterno – Trasformazione isoterma

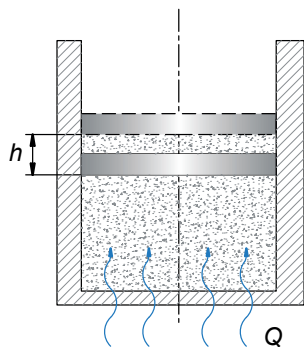


Figura 5

Sistema termodinamico con superficie laterale adiabatica, parete superiore adiabatica e mobile, parete inferiore permeabile al calore.

Consideriamo un sistema chiuso costituito da un cilindro ad asse verticale la cui superficie laterale è adiabatica. La parete superiore (anch'essa adiabatica) è mobile e può scorrere a perfetta tenuta e senza attriti all'interno del cilindro stesso. La parete inferiore è invece permeabile al calore (**Figura 5**).

Supponiamo di somministrare al sistema una certa quantità Q_{12} di energia termica.

Supponiamo inoltre che, contemporaneamente, il sistema ceda all'ambiente esterno una determinata quantità L_{12} di energia meccanica. Essa corrisponde al lavoro prodotto per effetto dell'espansione del gas dalla pressione p_1 alla pressione p_2 , con $p_1 > p_2$.

Prendiamo in considerazione i due casi: $Q_{12} > L_{12}$ e $Q_{12} = L_{12}$.

1. Se in una trasformazione termodinamica risulta:

$$Q_{12} > L_{12}$$

la differenza: $Q_{12} - L_{12}$ rappresenta l'energia che complessivamente è stata introdotta nel sistema durante la trasformazione termodinamica.

Tale energia avrà incrementato l'energia interna del sistema, la quale sarà passata dal valore iniziale U_1 al valore finale U_2 . L'espressione analitica del primo principio della termodinamica diviene:

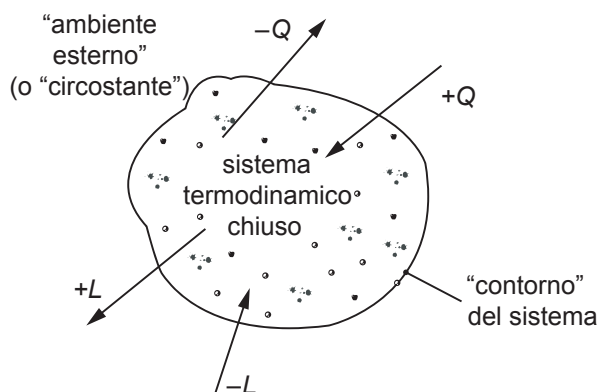
$$Q_{12} - L_{12} = U_2 - U_1 \quad [\text{J}] \quad (3)$$

con: $U_2 > U_1$

Convenzionalmente (**Figura 6**) si assume positivo il calore somministrato al sistema, negativo il calore ceduto dal sistema all'ambiente circostante. Inversamente, si considera positivo il lavoro ceduto dal sistema all'ambiente esterno, cioè il lavoro ottenuto per espansione di un gas; negativo il lavoro trasferito dall'esterno al sistema, cioè il lavoro effettuato sul gas dall'esterno, per comprimerlo.

Figura 6

Schema di sistema termodinamico: convenzioni relative ai segni da attribuire all'energia termica e a quella meccanica, scambiate con l'ambiente circostante.



Nota bene

L'equazione (3) mantiene la sua validità qualunque sia il modo con cui il sistema termodinamico interagisce con l'ambiente circostante, cioè che ceda o riceva energia termica e/o meccanica.

Nel caso di un ciclo termodinamico, la variazione complessiva dell'energia in-

terna è nulla. Infatti il sistema, al termine del ciclo, ha riacquisito gli stessi valori di pressione, temperatura ecc. che aveva all'inizio e quindi anche lo stesso valore iniziale di energia interna. In questo caso l'equazione (3) può essere scritta:

$$Q_{\text{ciclo}} - L_{\text{ciclo}} = U_{\text{finale ciclo}} - U_{\text{iniziale ciclo}} \quad (4)$$

Ma, dato che è:

$$U_{\text{finale ciclo}} = U_{\text{iniziale ciclo}}$$

e quindi:

$$U_{\text{finale ciclo}} - U_{\text{iniziale ciclo}} = 0$$

l'espressione (4) diviene:

$$Q_{\text{ciclo}} = L_{\text{ciclo}} \quad (5)$$

Un ciclo termodinamico è rappresentato, su un qualsiasi diagramma termodinamico, da una linea chiusa (**Figura 7**, relativamente a un diagramma p/v).

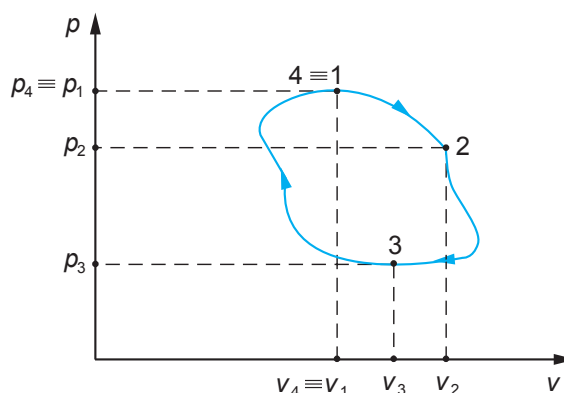


Figura 7

Rappresentazione sul piano di Clapeyron p/v di un ciclo termodinamico.

2. Se in una trasformazione termodinamica risulta:

$$Q_{12} = L_{12}$$

anche l'energia interna resta costante. Si ha cioè:

$$U_1 = U_2$$

L'energia interna è una funzione di stato che varia al variare della temperatura; perciò, se nell'intero corso di una trasformazione termodinamica l'energia interna resta costante, nel corso dell'intera trasformazione anche la temperatura resta costante. Risulta cioè:

$$T_1 = T_2$$

Una tale trasformazione viene chiamata *trasformazione isoterma*.

Una trasformazione isoterma è quindi una trasformazione termodinamica durante la quale resta costante la temperatura.

Il primo principio della termodinamica, nel caso di una trasformazione isoterma, assume quindi la forma:

$$Q_{12} = L_{12} \quad (6)$$

Nota bene

Le espressioni (5) e (6) che esprimono con estrema evidenza il principio dell'equivalenza tra calore e lavoro (*primo principio della termodinamica*) devono essere lette alla luce del secondo principio (vedi Paragrafo 3.8 del volume).

1.4 Caso 4: lavoro scambiato con l'esterno da un sistema chiuso – Trasformazione isobarica

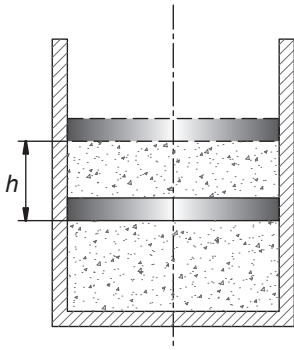


Figura 8

Consideriamo un sistema termodinamico costituito da un cilindro nel quale è racchiuso del gas a pressione p_1 ; all'interno del cilindro scorre uno stantuffo a perfetta tenuta e senza attriti (Figura 8).

Ipotizziamo che il gas modifichi il suo stato fisico, cioè subisca una trasformazione termodinamica nel corso della quale la pressione iniziale resti inalterata.

Nota bene

Se si vuole ad esempio che il sistema fornisca lavoro all'esterno e che contemporaneamente si mantenga costante la pressione, occorre fornirgli un'opportuna quantità di calore in quanto il solo trasferimento di lavoro dal sistema all'esterno comporterebbe una diminuzione della pressione del gas (vedi Paragrafo 3.5.2 del volume).

Al termine di tale trasformazione (che chiameremo *trasformazione isobarica*) sia la temperatura del gas sia il volume occupato dal gas stesso saranno cambiati. Supponiamo che il volume del gas abbia subito un aumento, passando dal valore iniziale V_1 a quello finale V_2 , con:

$$V_2 > V_1$$

Abbiamo perciò supposto che il gas abbia subito un'espansione. In tal caso lo stantuffo sarà stato sollevato di un'altezza h . La spinta esercitata dal gas sul pistone vale:

$$F = p \cdot A \quad [\text{N}] \quad (7)$$

dove:

p = pressione assoluta esercitata dal gas sullo stantuffo (in pascal o N/m^2);

A = area dello stantuffo (in m^2).

Nel suo espandersi, il gas ha sollevato il pistone della quantità h ; ha perciò compiuto un lavoro L_{12} pari a:

$$L_{12} = F \cdot h \quad [\text{J}] \quad (8)$$

Se si sostituisce l'espressione (7) nella (8) si ricava:

$$L_{12} = p \cdot A \cdot h \quad [\text{J}] \quad (9)$$

Osserviamo che il prodotto $A \cdot h$ che compare nella (9) altro non è che l'incremento di volume subito dal gas, cioè $(V_2 - V_1)$.

Il lavoro di dilatazione del gas diviene allora:

$$L_{12} = p \cdot (V_2 - V_1) \quad [\text{J}] \quad (10)$$

o anche, se si dividono entrambi i membri della (10) per la massa m di gas presente nel cilindro:

$$\frac{L_{12}}{m} = p \cdot \left(\frac{V_2}{m} - \frac{V_1}{m} \right) \quad \left[\frac{\text{J}}{\text{kg}} \right] \quad (11)$$

Se indichiamo con:

$l_{12} = \frac{L_{12}}{m}$ il lavoro massico, riferito cioè a 1 kg di gas;

$v_1 = \frac{V_1}{m}$; $v_2 = \frac{V_2}{m}$ i volumi massici rispettivamente di inizio e di fine trasformazione, la relazione (11) può scriversi:

$$l_{12} = p \cdot (v_2 - v_1) \quad \left[\frac{\text{J}}{\text{kg}} \right] \quad (12)$$

L'espressione (12) consente di calcolare il lavoro massico compiuto dal gas nell'effettuare lo spostamento dello stantuffo, nel caso in cui la trasformazione avvenga a pressione costante.

Sul piano di Clapeyron p/v una trasformazione isobarica è rappresentata da un segmento parallelo all'asse delle ascisse (Figura 9).

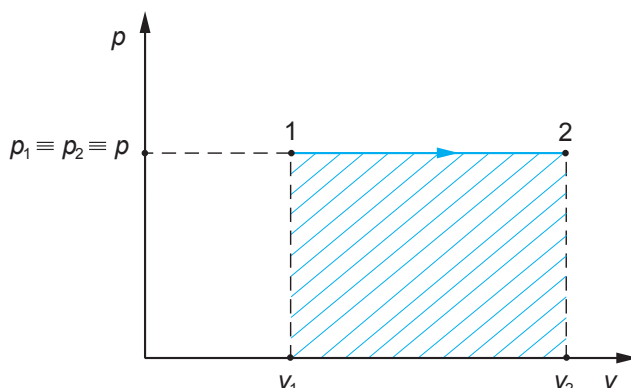


Figura 9

Rappresentazione sul piano di Clapeyron p/v di una trasformazione isobarica (tratto 1-2) e del lavoro scambiato con l'esterno (area tratteggiata).

L'area sottesa dal segmento 1-2 sull'asse delle ascisse, cioè l'area tratteggiata di Figura 9, è l'area di un rettangolo di base $(v_2 - v_1)$ e altezza p e pertanto vale:

$$(v_2 - v_1) \cdot p$$

Potremo allora concludere, in base all'espressione (12), che il lavoro massico di una trasformazione isobarica 1-2 è rappresentato, sul piano di Clapeyron p/v , dall'area sottesa sull'asse delle ascisse dal segmento 1-2.

In generale potremo affermare che, per una generica trasformazione termodinamica, il lavoro massico scambiato dal sistema con l'ambiente esterno è rappresentato, sul piano di Clapeyron p/v , dall'area sottesa sull'asse delle ascisse dalla curva che rappresenta la trasformazione stessa (Figura 10).

La determinazione di tale area è assai complessa. In modo approssimativo la si può calcolare con il seguente procedimento:

- suddividiamo idealmente la trasformazione termodinamica in un numero qualsiasi di trasformazioni elementari, ciascuna a pressione costante;
- sommiamo le aree sottese da ciascuna trasformazione elementare (Figura 11).

Il risultato si avvicina tanto più al valore reale quanto maggiore è il numero delle suddivisioni fatte.

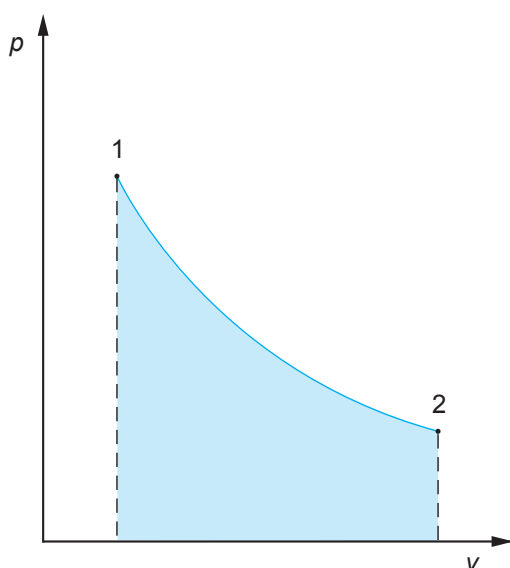


Figura 10

Rappresentazione sul piano di Clapeyron p/v del lavoro massico scambiato dal sistema con l'esterno, in una generica trasformazione termodinamica.

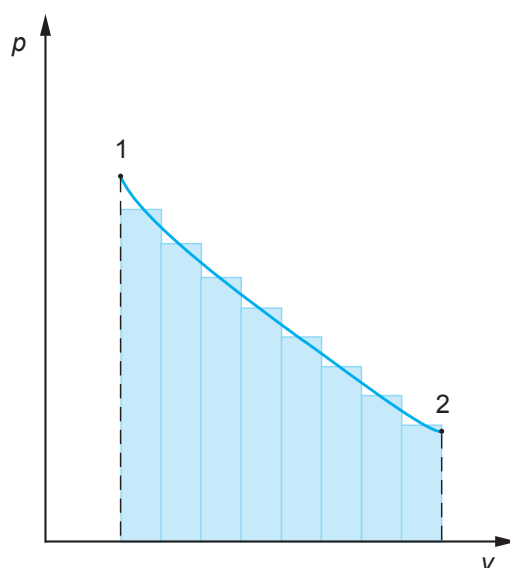


Figura 11

Determinazione approssimativa sul piano di Clapeyron p/v del lavoro massico scambiato dal sistema con l'esterno, in una generica trasformazione termodinamica.