

# Lezione XXIX

(Termodinamica:

Calore e Lavoro,

*Primo principio della Termodinamica*

Processi reversibili e irreversibili,

Ciclo di Carnot: generalità)



## FRUIZIONE E UTILIZZO DEI MATERIALI DIDATTICI

- ➔ **E' vietata** la **copia**, la **rielaborazione**, la **riproduzione** dei contenuti e immagini presenti nelle lezioni in qualsiasi forma
- ➔ **E' inoltre vietata** la **diffusione**, la **redistribuzione** e la **pubblicazione** dei contenuti e immagini, incluse le registrazioni delle videolezioni con qualsiasi modalità e mezzo non autorizzati espressamente dall'autore o da Unica

# Calore e lavoro

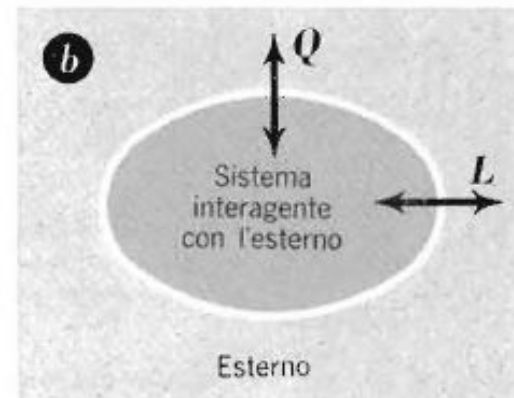
Alla luce della corrispondenza fra calore e lavoro, possiamo rivisitare la nostra **definizione di lavoro** già studiata, affermando che:

***Il lavoro è l'energia trasmessa da un sistema ad un altro che non origina da alcuna differenza di temperatura.***

**Cioè:** nella nostra precedente formulazione  $dL = Fdx$  la forza  $F$  può essere di qualsiasi natura, elettrica, magnetica, gravitazionale, etc... **Il termine lavoro** include tutti questi processi di trasferimento di energia, ma **esclude ogni trasferimento di energia che nasca da differenze di temperatura**

**In molti processi si ha evidentemente un flusso di calore e si esegue altresì del lavoro**  
**Questi sono i processi di interesse per la termodinamica**

In termodinamica quindi in generale avremo a che fare con processi del genere:



Consideriamo adesso un esempio specifico: **un corpo soggetto alla forza di gravità fa girare un generatore elettrico che a sua volta fa fluire corrente elettrica in una resistenza immersa in un contenitore d'acqua:**

### **1.o caso: Definiamo:**

Il nostro sistema: il generatore, il circuito elettrico, l'acqua, il contenitore

L'ambiente esterno : il peso che cade

Lo stato del sistema subirà dei cambiamenti e la causa di questi cambiamenti è il lavoro fatto dall'ambiente esterno. Il trasferimento di energia non è dovuto a differenze di temperatura: **non c'è quindi flusso di calore fra l'ambiente esterno e il nostro sistema**

## 2.o caso: definiamo:

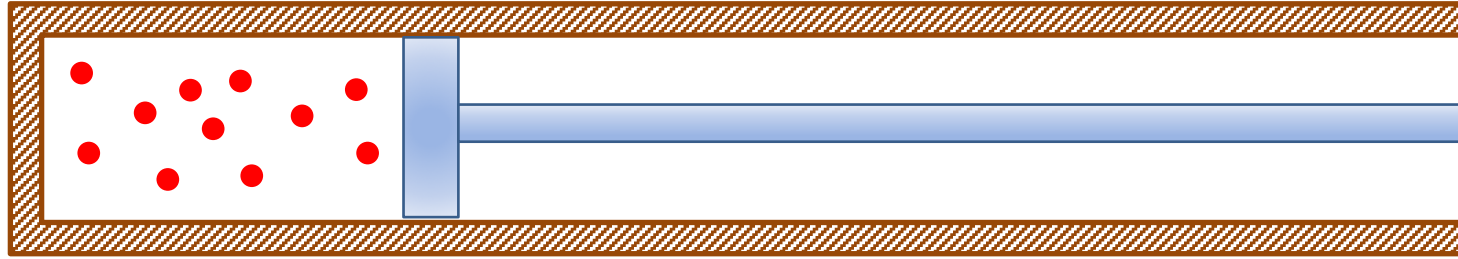
Il nostro sistema: l'acqua e il contenitore

L'ambiente esterno: il peso che cade, il circuito, la resistenza

In questo caso: dato che vi è una differenza di temperatura fra la resistenza e l'acqua, **vi sarà un flusso di calore fra l'ambiente esterno e il nostro sistema**

**Quindi in generale**: vi sarà trasferimento di calore fra l'ambiente esterno e il sistema (o viceversa) solo quando esiste fra i due una differenza di temperatura. **Nel caso in cui non esista una differenza di temperatura, il trasferimento di energia implica solo lavoro.**

Rivisitiamo adesso di nuovo il caso di un gas in un contenitore cilindrico con un pistone mobile:



Sia il **gas** il nostro **sistema**. All'inizio il sistema si trova in equilibrio con ciò che lo circonda e ha una pressione  $p_i$  e un volume  $V_i$ . Considereremo le pareti del cilindro come i confini del sistema. Il calore può fluire nel sistema o fuori di esso attraverso le pareti del cilindro, e si può fare lavoro sul sistema comprimendo il pistone, o il sistema può compiere lavoro su ciò che lo circonda espandendosi.

Consideriamo un processo in cui il sistema, attraverso l'interazione con l'ambiente esterno, raggiunge uno stato finale caratterizzato da pressione una  $p_f$  e un volume  $V_f$ .

Se per esempio il gas si è espanso contro il pistone, imprimendo al pistone uno spostamento infinitesimo  $ds$ , il lavoro infinitesimo  $dL$  compiuto dal gas abbiamo già visto che è dato da:

$$dL = F ds = p A ds$$

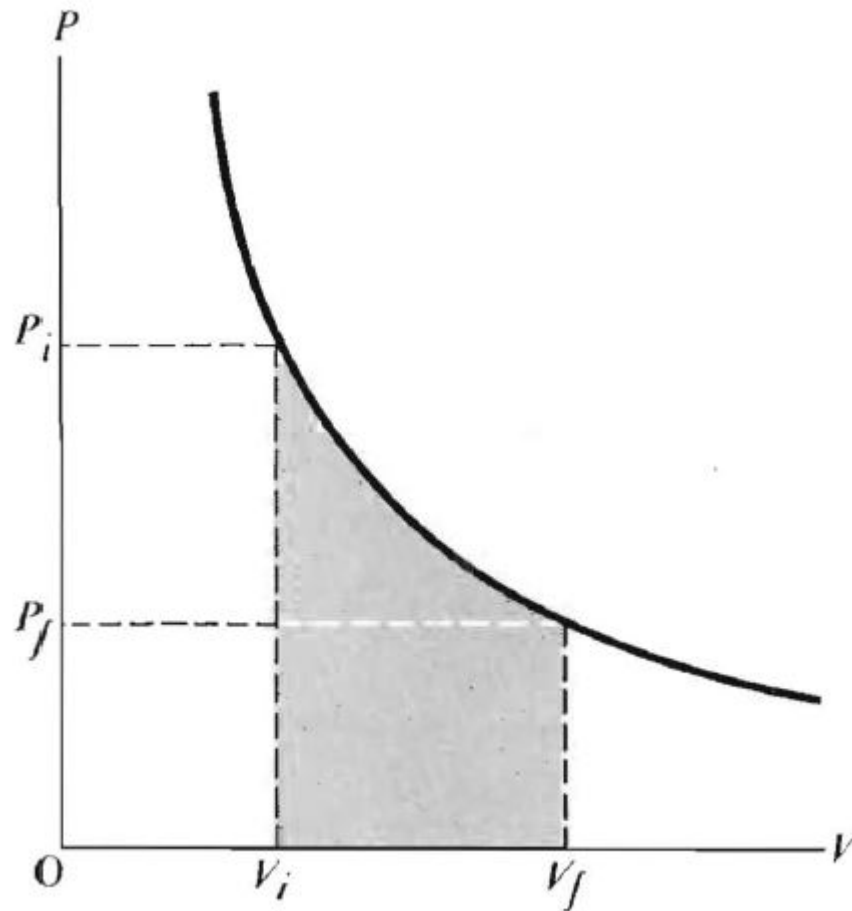
E cioè:

$$dL = p dV$$

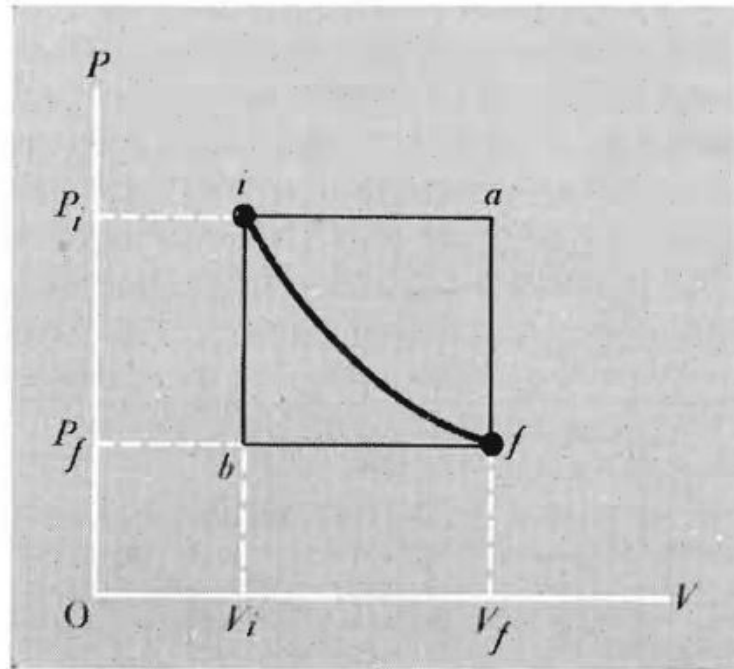
dove  $dV$  rappresenta l'incremento infinitesimo di volume dal gas. In generale, la pressione non rimarrà costante durante tutto il processo e quindi il lavoro totale comporta come abbiamo già visto il calcolo di un integrale

$$L = \int dL = \int p dV$$

Abbiamo visto che questo integrale ha una interpretazione grafica, e corrisponde all'area al di sotto della funzione  $p = p(V)$  nel piano  $p-V$  come in figura:



Tuttavia, ci sono differenti processi attraverso i quali il sistema può passare dallo stato iniziale  $i$  allo stato finale  $f$ . Per esempio, con riferimento alla seguente figura:



In questo caso la pressione è stata mantenuta costante da  $i$  ad  $a$ , e il volume è stato mantenuto costante da  $a$  fino a  $f$ . In questo caso il lavoro fatto dal gas è eguale a tutta l'area sotto la linea  $i-a$ . Un altro processo potrebbe essere quello che si articola lungo la linea  $i-b-f$ . In questo caso il lavoro fatto dal gas è quello individuato dall'area sotto la linea  $b-f$ .

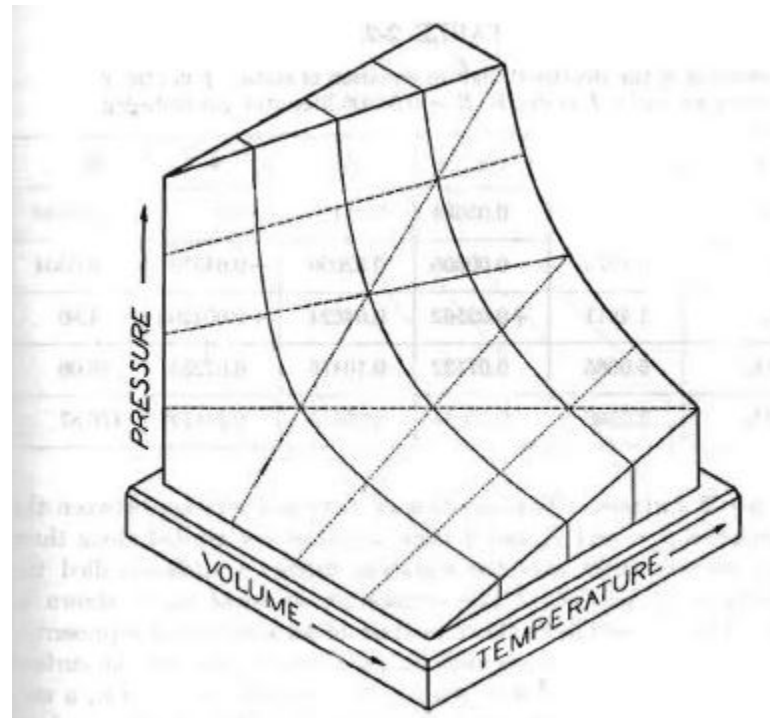
Quindi: **il lavoro** compiuto da questo sistema **dipende** non soltanto dagli stati iniziali e finali, ma anche dagli stati intermedi, e cioè **dal particolare percorso** seguito.

Si perviene alla stessa conclusione se si calcola il calore scambiato durante il processo:

Sia  $T_i$  la temperatura corrispondente allo stato  $i$  e  $T_f$  la temperatura corrispondente allo stato  $f$ . Lo scambio di calore avviene a seconda di come il sistema si evolve:

- si può per esempio scaldare il sistema a pressione costante  $p_i$ , finché non si raggiunge la temperatura  $T_f$ , e quindi cambiare la pressione mantenendo la temperatura costante.
- oppure si può abbassare la pressione fino a raggiungere il valore  $p_f$  e quindi riscaldare il sistema a pressione costante fino a quando non si raggiunge la temperatura  $T_f$

Questi differenti processi corrispondono a differenti percorsi nello spazio dei parametri termodinamici del sistema:



**Quindi:** come per il lavoro, **il calore perso o guadagnato dal sistema dipende non soltanto dagli stati iniziali e finali, ma anche dagli stati intermedi, e cioè dal particolare percorso seguito.**

**Quindi :**

**Tanto il calore che il lavoro scambiati da un sistema termodinamico con l'ambiente esterno, dipendono dal cammino percorso e pertanto nessuno dei due può soddisfare da solo ad una legge di conservazione.**

# Il Primo Principio della Termodinamica

Supponiamo il caso in cui un sistema passi dallo stato  $i$  allo stato  $f$  in un modo ben definito, cosicché il calore scambiato sia  $Q$  e il lavoro scambiato sia  $L$ . Quindi adottando unità di misura termiche oppure meccaniche per l'energia, possiamo calcolare la differenza:

$$Q - L$$

Cerchiamo adesso di fare compiere al sistema una trasformazione dallo stato  $i$  allo stato  $f$  in modi differenti. Si osserverà che:

$$Q - L = \text{costante}$$

Cioè, sebbene in ogni percorso sia  $Q$  che  $L$  possano essere differenti, la quantità  $Q - L$  è sempre la stessa, cioè dipende solo dallo stato iniziale e finale !

Come ricordiamo dalla **meccanica**, quando un corpo si muove da uno stato iniziale ad uno stato finale nel campo gravitazionale, il lavoro fatto dipende solo dalla posizione iniziale e finale e non dal percorso seguito. Da questo avevamo dedotto l'esistenza di una funzione delle coordinate spaziali, tale che la differenza fra il suo valore iniziale e il suo valore finale eguaglia il lavoro fatto nel corrispondente spostamento. Avevamo definito questa funzione **energia potenziale**.

In **termodinamica** si osserva che quando un sistema compie una trasformazione da uno stato  $i$  ad uno stato  $f$  esiste una quantità  $Q - L$  che dipende solo dalle coordinate iniziali e finali dei due stati. Ne deduciamo quindi che esiste una funzione delle coordinate termodinamiche del sistema il cui valore finale meno quello iniziale eguaglia la quantità  $Q - L$  relativa al processo.

Questa funzione viene denominata **energia interna** del sistema.

Ora, poiché  $Q$  rappresenta l'energia fornita al sistema durante il trasferimento di calore, mentre  $L$  è l'energia fornita dal sistema nel compiere lavoro,  $Q - L$  rappresenta il cambiamento di energia interna del sistema.

Indicando con  $U$  l'energia interna del sistema, avremo pertanto

$$U_f - U_i = Q - L$$

Cioè: **la variazione di energia di un sistema durante una trasformazione eguaglia la quantità di energia che il sistema riceve/scambia con l'ambiente esterno**

Questa formulazione, o equivalentemente, anche la seguente :

$$Q = (U_f - U_i) + L$$

costituiscono il **Primo Principio della Termodinamica**

Equivalentemente, il

## Primo Principio della Termodinamica

può anche essere espresso in forma differenziale:

$$dQ = dU + dL$$

Il primo principio stabilisce una regola generale per tutti i processi che avvengono in Natura, tuttavia non ci dice se un dato particolare processo può verificarsi.

Questo aspetto sarà contemplato dal

**Secondo Principio della Termodinamica**

# Il Secondo principio della Termodinamica

Fermo restando che il Primo Principio della Termodinamica estende ai processi termodinamici il principio generale della **conservazione dell'energia**, si riscontra che questo non è sufficiente per stabilire se alcuni processi possono di fatto avvenire in natura. Questo in quanto **ci sono processi che di fatto non sono attuabili, pur conservandosi l'energia, e quindi pur rispettando il I Principio.**

Per esempio, quando un corpo caldo ed uno freddo vengono messi a contatto, è impossibile che quello caldo si scaldi sempre più e quello freddo si raffreddi sempre più. Eppure, questo non violerebbe il I Principio.

Analogamente, **il I Principio non pone limite** alla quantità di calore che può essere convertita in lavoro, **eppure sappiamo dall'esperienza che dei limiti evidentemente ci sono** e questo in sostanza rappresenta il cuore del problema energetico globale.

## Serve qualche altra Legge !

# Processi reversibili e processi irreversibili

Per cercare questa nuova Legge, ricordiamo che abbiamo già introdotto il concetto di «processo reversibile». Adesso andiamo oltre:

Consideriamo un sistema in equilibrio termodinamico. Abbiamo già stabilito che uno stato termodinamico si definisce di equilibrio se rimane inalterato (cioè non cambiano le sue proprietà macroscopiche) e di conseguenza non cambiano le condizioni esterne.

**Quindi devono simultaneamente verificarsi le condizioni seguenti:**

- a) **Il sistema è in uno stato di equilibrio meccanico:** non esistono forze esterne che agiscono sul sistema
- b) **Il sistema è in equilibrio termico:** tutte le parti sono alla stessa temperatura e questa temperatura è la stessa dell'ambiente circostante.
- c) **Il sistema è in equilibrio chimico,** cioè non tende a cambiare la sua struttura interna.

Supponiamo di cambiare lo stato di un sistema. Un cambiamento di stato implica per definizione alcune deviazioni dall'equilibrio termodinamico. Per esempio, supponiamo di cambiare lo stato di un sistema da uno stato A caratterizzato da un certo volume, ad uno stato B caratterizzato da un volume pari alla metà.

Supponiamo di provocare questo **cambiamento di stato molto rapidamente**, per esempio muovendo repentinamente un pistone. Operando in questo modo, **il sistema non sarà in equilibrio termodinamico**:

- a) Vi sarà un moto relativo delle varie parti a causa della presenza di una forza non equilibrata
- b) Potrebbero generarsi differenze di temperatura in quanto la compressione nelle varie parti potrebbe influenzare diversamente il riscaldamento
- c) Potrebbero esserci cambiamenti chimici o cambiamenti di fase, per esempio condensazione

Poi il sistema, abbandonato a se stesso tornerebbe lentamente verso uno stato di equilibrio

Durante una trasformazione del genere l'equilibrio termodinamico non esiste.

Può succedere quindi che sistemi in equilibrio si evolvano attraverso stati di non equilibrio e poi tornino ad un nuovo stato di equilibrio.

Lo studio dettagliato degli stadi di questi processi è molto complesso.

La termodinamica invece consente di affrontare lo studio di quei processi in cui il sistema passa idealmente e lentamente attraverso stati successivi di equilibrio.

Questi processi, come abbiamo già visto, sono **denominati processi reversibili**

**In un processo reversibile, lo stato di un sistema cambia mediante una successione continua di stati di equilibrio.**

## Come si può effettuare una trasformazione reversibile?

Supponiamo di volere ridurre a metà il volume del gas in un cilindro, con una successione di cambiamenti infinitesimi, per esempio come di seguito:

- Supponiamo di aumentare la forza che agisce sul pistone di una quantità infinitesima  $dF$ .
- Questo ridurrà il volume del sistema di una quantità infinitesima  $dV$ .
- Il sistema si sposterà dall'equilibrio di quantità infinitesime e in un intervallo di tempo relativamente piccolo tornerà in equilibrio.
- A questo punto aumenteremo nuovamente la forza sul pistone di una quantità infinitesima  $dF$  e così via.

Con successive operazioni di questo tipo porteremo il sistema verso il nuovo stato desiderato, senza che durante il processo il sistema si trovi mai in uno stato che differisce in modo apprezzabile da uno stato di equilibrio.

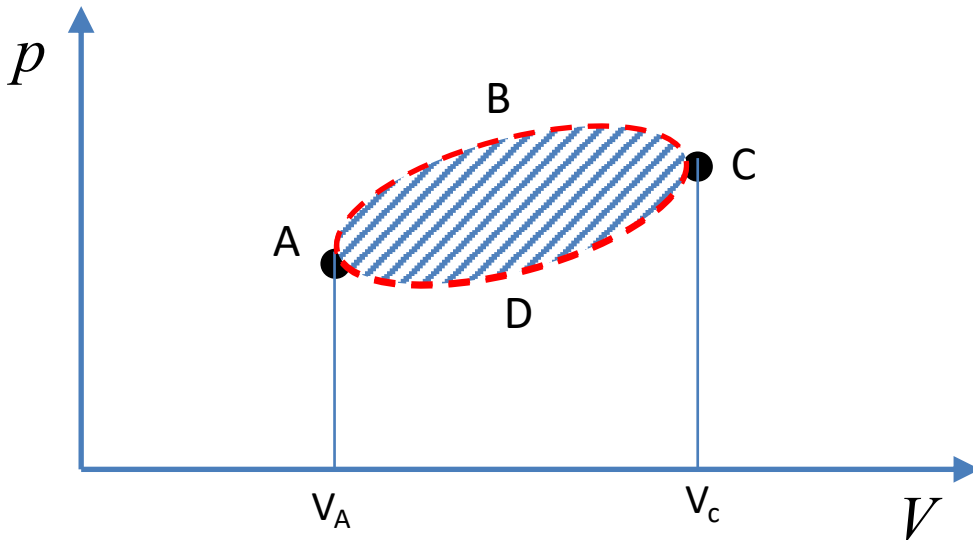
Possiamo quindi immaginare un processo ideale in cui il sistema passa lentamente attraverso stati successivi di equilibrio. Questo è un processo reversibile. **Un processo reversibile può essere approssimato cambiando le condizioni esterne del sistema molto lentamente.**

# Trasformazioni cicliche

Una serie di processi che fanno **ritornare un sistema al suo stato originario** è detta **ciclo**.

Un ciclo che comporta solo processi reversibile è denominato **ciclo reversibile**.

Di seguito si mostra un ciclo reversibile per un gas, nel diagramma  $p-V$ .



La linea continua rappresenta la successione di punti che corrispondono a successivi stati di equilibrio.

lungo la linea A-B-C il sistema si espande e il lavoro fatto dal sistema corrisponde all'area al di sotto della curva

Lungo la linea C-D-A il sistema si contrae e l'area sotto la curva rappresenta il lavoro fatto sul sistema

Il lavoro complessivo è l'area della curva chiusa.

# Ciclo di Carnot

Nel **Ciclo di Carnot**, il sistema è costituito da una sostanza omogenea, per esempio un gas, che compie **4 trasformazioni reversibili consecutive**, due isoterme e due adiabatiche in alternanza.

Vediamo in concreto: consideriamo **un gas ideale in un cilindro la cui base è un buon conduttore di calore, mentre le pareti del cilindro e il pistone sono isolanti**. Oltre al cilindro, avremo a disposizione:

- **due** corpi con una capacità termica molto elevata, che funzioneranno come **termostati** (ricordiamo che la capacità termica  $C = \Delta Q / \Delta T$  è la quantità di calore necessaria per innalzare la temperatura di un grado, quindi se  $C$  è molto elevata, il sistema tende a rimanere a temperatura pressoché costante → è un termostato)
- **due corpi impermeabili al calore**

