

3. INTRODUZIONE ALLA TERMODINAMICA

3.1 Introduzione

Con una definizione approssimativa si può dire che la termodinamica è quella disciplina che ha per oggetto le conversioni di energia termica in energia meccanica e viceversa. Una definizione più rigorosa è la seguente.

La termodinamica classica è la scienza che studia, da un **punto di vista macroscopico**, le modificazioni subite da un **sistema termodinamico** in conseguenza del trasferimento di energia, sotto forma di calore e lavoro.

Il sistema termodinamico è definito come **una porzione di spazio o una quantità di materia** in cui avvengono le trasformazioni oggetto di studio; esso è delimitato da una superficie di involuppo, che può essere materiale od immaginaria, e che prende il nome di **confine**.

Tutto quanto è situato oltre i confini del sistema, ma può influenzarne il comportamento è detto **“contorno”** o **“ambiente circostante”** o **“resto dell’universo”**.

I confini del sistema possono essere fissi o mobili, permeabili o impermeabili: possono cioè consentire o meno il transito attraverso di essi di massa. Conseguentemente il **sistema** termodinamico sarà detto **aperto** o **chiuso** a seconda che il suo confine consenta o meno il **transito di materia**. Qualora il sistema sia chiuso ed il suo confine non consenta neanche lo **scambio di energia**, in forma di calore o di lavoro, il sistema è detto **isolato**.

Se la limitazione interessa solo una o più forme di energia si dirà “sistema termicamente isolato”, “meccanicamente isolato” e così via.

Il sistema è detto **omogeneo** se la materia che lo costituisce si trova in un unico stato di aggregazione o **fase** (solido, liquido o gassoso), **eterogeneo** se costituito da più fasi, ed a **‘n’ componenti** se n sono le specie chimiche presenti in esso. Una miscela di O ed N allo stato gassoso è un sistema omogeneo (costituito da una sola fase) ma a due componenti, un miscuglio di H₂O e ghiaccio è invece un sistema eterogeneo (sono in esso presenti due fasi) ad un componente (l’H₂O).

Un qualunque **sistema** di massa costante che eserciti, nei confronti dell’ambiente circostante una pressione idrostatica uniforme, senza che compaiano effetti superficiali, gravitazionali, elettrici e magnetici è detto **idrostatico**.

Una volta definito il sistema, il passo successivo è quello di individuare delle grandezze fisiche che siano in grado di descriverlo e di descrivere le sue interazioni con l’ambiente. Per fare questo si possono adottare due diversi punti di vista, quello macroscopico (o esterno) e quello microscopico. L’utilizzo di modelli a scala macroscopica è la forza ed insieme il limite della termodinamica classica: infatti, se questo tipo di approccio da un lato semplifica notevolmente i problemi, dall’altro rende impossibile descrivere in modo differenziato il comportamento di singole parti del corpo in esame.

Si parla di **descrizione macroscopica** di un sistema se si utilizzano grandezze che non implicano alcuna ipotesi sulla struttura interna della materia, che sono soggette più o meno

direttamente ai nostri sensi e possono essere misurate direttamente. Queste grandezze, riferibili al sistema inteso come un continuum e non come un insieme di particelle, sono ad esempio il volume (V), la pressione (p), la composizione chimica.

Una descrizione di questo tipo comporta due vantaggi: il primo è che per lo studio del comportamento del sistema è sufficiente un piccolo numero di grandezze e di loro valori; il secondo è che si può prescindere da ipotesi sull'intima struttura della materia.

É possibile d'altra parte studiare i sistemi anche da un punto di vista microscopico. La materia possiede infatti una struttura particellare, é cioè costituita da particelle microscopiche: atomi, neutroni, protoni, elettroni e molecole ed è evidente che qualsiasi corpo altro non è che un insieme enorme di tali particelle elementari. Il punto di vista microscopico intende proprio descrivere i sistemi a partire da grandezze rilevabili a scala molecolare. Va sottolineato che anche questo approccio ha una grande validità e può consentire una comprensione approfondita dei fenomeni, esso è infatti alla base di quella disciplina che va sotto il nome di termodinamica statistica. Di esso verrà data una breve descrizione nel prossimo paragrafo.

I due punti di vista descritti risultano complementari, e solo la necessità di mettere in luce determinate caratteristiche del sistema può far optare per l'uno o l'altro. Per gli impieghi ingegneristici la descrizione macroscopica del sistema risulta nella maggior parte dei casi la più adeguata.

3.2 Punto di vista microscopico

Facendo riferimento alla teoria cinetica corpuscolare della materia, è noto che tra le diverse particelle elementari di cui è costituito un corpo avvengono urti ed altre interazioni e che ogni singola particella vibra e ruota intorno ad una posizione di equilibrio, possedendo, istante per istante, una propria posizione e velocità. Non si possono vedere le singole particelle, ma le traiettorie da esse seguite possono essere matematicamente descritte e da queste molto può dedursi relativamente alle proprietà dell'insieme. Per definire lo stato del sistema che si considera in termini microscopici è necessario conoscere la posizione **P** (quindi le tre coordinate cartesiane x, y, z) e la velocità **w** (quindi le tre componenti w_x, w_y, w_z) di ciascuna particella che lo costituisce. Dato il numero elevatissimo di particelle che costituiscono un corpo si intuisce facilmente il numero estremamente alto di valori che è necessario valutare e la difficoltà della loro gestione.

L'applicazione delle leggi della Meccanica, modificate dagli effetti relativistici, ha condotto, in alcuni casi, ad accurate predizioni anche a livello macroscopico, é tuttavia estremamente dispendioso per definire lo stato di un corpo seguire ciascuna particella elementare che lo costituisce. In molti casi è necessario ridurre le ambizioni e rinunciare alla conoscenza del moto di ogni singola molecola.

In particolare ci si può contentare di informazioni statistiche, ossia di individuare un comportamento medio delle particelle e di studiare i corpi, le loro trasformazioni e le loro interazioni da un punto di vista macroscopico. Come è stato detto, se si fa astrazione dalla sua struttura molecolare lo stato di un corpo può essere caratterizzato da un certo numero di proprietà macroscopiche facilmente misurabili.

3.3 Calore, Temperatura e misura della temperatura

Due grandezze fondamentali per la termodinamica sono **calore** e **temperatura**. Di esse è facile avere un'idea intuitiva ricavata dall'esperienza dei sensi. Tutti infatti conoscono le sensazioni di freddo e caldo che si provano toccando un corpo, o entrando in un ambiente; esse permettono di confrontare diversi corpi riconoscendo quale è il più caldo e quale è il più freddo. Questa idea di caldo e di freddo basata sulle nostre sensazioni viene quantificata mediante il concetto di stato termico o temperatura, la quale misura quanto un corpo è caldo o freddo. L'esperienza mostra che quando due corpi a temperatura diversa sono posti in contatto tra loro la loro temperatura si modifica raggiungendo, dopo un certo tempo, un valore comune; in tal caso si dice che i due sistemi hanno raggiunto l'equilibrio termico.

Possiamo definire l'**equilibrio termico** come quello stato che due sistemi raggiungono quando sono messi in comunicazione tra loro mediante una parete conduttrice.

Ancora l'esperienza comune mostra come, quando separatamente si verifici che un corpo si trova in equilibrio termico con due altri corpi, anche questi messi a contatto tra di loro sono in equilibrio termico.

Il concetto di equilibrio termico è talmente fondamentale in termodinamica da essere oggetto del **Principio Zero della Termodinamica**, il suo enunciato è il seguente: **due sistemi in equilibrio termico con un terzo sistema sono in equilibrio termico anche tra di loro**.

La numerazione con il numero zero indica che tale principio deve essere anteposto al Primo Principio, ovvero al principio di conservazione dell'energia di cui tratterà il prossimo capitolo.

La proprietà enunciata dal Principio Zero della Termodinamica è la proprietà che sta alla base, tra l'altro, di tutti i processi e gli strumenti relativi alla misura della temperatura.

Una ulteriore possibile definizione per la temperatura è la seguente: la **temperatura di un sistema** è quella sua proprietà che determina se esso sia o non sia in equilibrio termico con altri sistemi.

Questa definizione di temperatura può apparire troppo astratta tuttavia, a ben guardare, l'osservare se un sistema è o non è in equilibrio termico con altri è proprio quello che si fa quando si vuole valutare se un corpo è caldo e quanto lo è.

Esempio

Nella pratica corrente se si vuole sapere se una persona ha la febbre si verifica anzitutto se il suo corpo sia o no in equilibrio termico con il nostro che viene assunto come sistema di riferimento: gli si pone, per questo, una mano sulla fronte. Se la persona ha la febbre, questa operazione ci mostra che non c'è equilibrio termico, ovvero che la sua fronte è più calda della nostra mano. Se si vuole poi sapere quanto grave è la febbre è necessario misurare la temperatura in modo più oggettivo, con un termometro. La misura della temperatura termina quando l'indicatore del termometro, in genere la colonnina di mercurio, segna un valore costante nel tempo ovvero quando il sistema è in equilibrio termico con il corpo della persona che ha la febbre.

È evidente che una modifica della temperatura, e più in generale una modifica dell'assetto termico dei sistemi, avviene attraverso un'interazione o più precisamente attraverso uno scambio tra sistema ed ambiente: l'energia che viene scambiata è energia termica (*calore*).

Fino all'inizio del diciannovesimo secolo si postulava l'esistenza di una sostanza detta **calorico** e si pensava che un corpo ad elevata temperatura contenesse molto calorico mentre uno a bassa temperatura ne possedesse meno. Mettendo a contatto i due corpi quello più ricco di calorico ne avrebbe ceduto a quello più povero, e questo spiegava come la temperatura finale dei corpi raggiungesse un valore intermedio tra le loro temperature iniziali. Questa visione fu messa in crisi da *Benjamin Thompson* (1753-1814), il quale osservò che durante la formazione del foro di una canna di cannone mediante asportazione di truciolo metallico (con un trapano) si produceva calore, e la sua quantità era proporzionale al lavoro svolto, non alla quantità di metallo asportata.

Oggi sappiamo che il calore non è una sostanza la cui quantità totale resta costante, ma è semplicemente energia trasferita alla scala molecolare da corpi più caldi a corpi più freddi, come vedremo meglio nel seguito. Si può pertanto dare la seguente definizione di calore:

Il calore è la forma di energia che viene scambiata tra più corpi solamente in virtù della differenza della loro temperatura.

Se attraverso i confini di un sistema **non transita calore** esso è detto **adiabatico o termicamente isolato**. Un esempio reale che approssima tale sistema è il vaso Dewar (il comune thermos).

Se i nostri sensi ci suggeriscono i concetti di temperatura e calore, d'altra parte le nostre sensazioni non possono essere utilizzate per una misura della temperatura; è necessario ricorrere a un fenomeno fisico che accompagni le variazioni di temperatura di un corpo e sia indipendente dalle nostre sensazioni. Un fenomeno molto utilizzato per misurare la temperatura è la dilatazione termica, cioè la variazione di dimensioni che subiscono i corpi quando la loro temperatura varia. In genere un corpo, al crescere della sua temperatura aumenta di volume e la misura di temperature può essere così ricondotta a misure di variazione di volume. Un esempio noto a tutti di un dispositivo per la misura delle temperature, che sfrutta la dilatazione termica, è costituito da un bulbo di vetro che termina con un tubicino riempito di un liquido, per esempio mercurio, in modo che la sua superficie libera giunga ad una certa quota (*Fig. 3.1*).

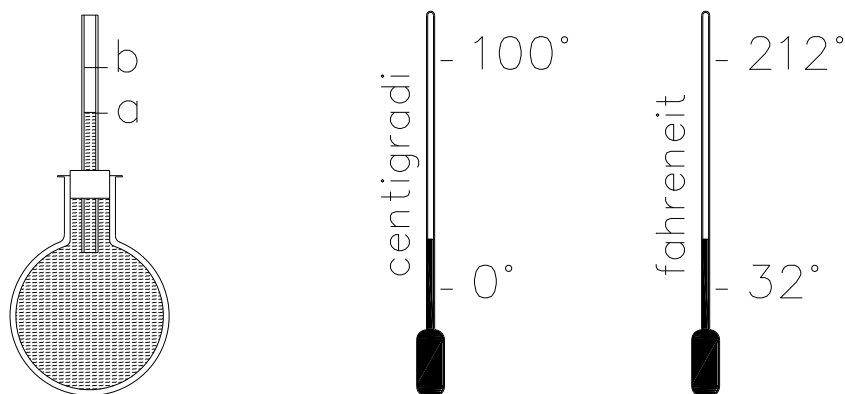


Figura 3.1 Termometro e diverse scale termometriche

Un aumento della temperatura porta ad un aumento di volume e di conseguenza a un innalzamento della quota della superficie libera, in figura da a fino a b . Posto a contatto con un altro corpo un dispositivo di questo tipo si porterà in equilibrio termico con esso, la maggiore o minore quota del livello nel capillare ci dirà la maggiore o minore temperatura raggiunta.

Ma misurare la temperatura significa attribuire ad ogni temperatura in maniera univoca un valore numerico, e il dispositivo considerato non è ancora in grado di fare questo, non è ancora un misuratore di temperatura o meglio un **termometro**, perché resta da fissare una scala di temperatura: cioè una temperatura da considerare di riferimento, lo zero della scala, e una unità di misura. Vediamo ora da un punto di vista operativo come si può procedere.

In generale **la grandezza fisica che si assume come indicatore di temperatura** (la quota del pelo libero nel caso considerato) viene chiamata **caratteristica termometrica** e qui verrà indicata con X . Essa è la grandezza che siamo in grado di misurare e poter misurare una temperatura significa poter attribuire ad ogni valore della caratteristica termometrica il corrispondente **valore di temperatura t** , avendo individuato la funzione (**funzione termometrica**) che lega X a t .

Ammettendo una dipendenza di tipo lineare, come accade realmente in molti casi, tale funzione può essere indicata con una scrittura generale del tipo:

$$t(X) = a \cdot X + b \quad (3.1)$$

Per determinare i valori di a e b è necessario associare a due stati di riferimento, in cui è possibile misurare X , due valori arbitrari di t (operazione che corrisponde a fissare lo zero della scala, e un'unità di misura). È utile scegliere due condizioni facilmente riproducibili (o "punti fissi") e in genere i due stati prescelti sono il punto di fusione normale (PFN) e il punto di ebollizione normale (PEN) dell'acqua, che corrispondono rispettivamente alle condizioni del ghiaccio fondente e del vapore d'acqua bollente a pressione atmosferica.

Per determinare la temperatura del ghiaccio fondente alla pressione atmosferica (101325 Pa) si mette il termometro in contatto con esso e si ha allora:

$$t(X_g) = a \cdot X_g + b$$

Analogamente, per il vapore d'acqua bollente alla pressione atmosferica (101325 Pa), si ha:

$$t(X_v) = a \cdot X_v + b$$

Dalle due relazioni si possono ricavare i valori di a e b , sottraendo membro a membro la prima alla seconda si ricava il coefficiente angolare "a", quindi, sostituendolo ad esempio nella prima, si ricava l'ordinata all'origine b :

$$a = \frac{t(X_v) - t(X_g)}{X_v - X_g} \quad b = t(X_g) - \frac{t(X_v) - t(X_g)}{X_v - X_g} \cdot X_g$$

per la condizione generica con caratteristica termometrica X , si avrà allora:

$$t(X) = \frac{t(X_v) - t(X_g)}{X_v - X_g} \cdot X + t(X_g) - \frac{t(X_v) - t(X_g)}{X_v - X_g} \cdot X_g$$

$$t(X) = t(X_g) + \frac{t(X_v) - t(X_g)}{X_v - X_g} \cdot (X - X_g) \quad (3.2)$$

Se si pone $t(X_g)=0^\circ$ e $t(X_v)=100^\circ$, cosa che equivale a dire che il numero degli intervalli di temperatura che separano i due stati di riferimento siano 100, la scala così ottenuta va sotto il nome di **scala Celsius** e l'unità di misura corrispondente a 1/100 dell'intervallo tra il punto di fusione normale e il punto di ebollizione normale dell'acqua viene chiamata **grado Celsius** indicato con $^\circ\text{C}$. La 3.2 si semplifica come segue:

$$t(X) = \frac{100}{X_v - X_g} \cdot (X - X_g) \quad (3.3)$$

Fissando per la temperatura $t(X_g)$ un valore arbitrario di 273,15 e mantenendo il numero degli intervalli di temperatura che separano i due stati di riferimento (ghiaccio fondente e vapore d'acqua bollente) pari a 100 come nella scala Celsius, si ottiene una nuova scala di temperatura che viene detta **temperatura assoluta**; essa è indicata con il simbolo **T** e si esprime in **Kelvin**, unità di misura che si indica con il simbolo **K**, e corrisponde all'unità di misura di temperatura nel sistema internazionale. La relazione che lega la temperatura nella scala Celsius (che si indica con il simbolo t) alla temperatura assoluta T è allora:

$$t = T - 273,15$$

Da questa relazione si vede come, **quando si debba assumere il valore della temperatura in termini assoluti o quando lo si debba elevare a potenza, non è indifferente esprimere la temperatura nella scala Celsius o nella scala assoluta**, ovvero esprimerne il valore in gradi centigradi o in Kelvin.

Viceversa **quando si considerino differenze di temperatura**, per il fatto che l'intervallo delle due scale (grado centigrado e Kelvin) ha il medesimo valore, **è indifferente esprimere la temperatura nella scala Celsius o nella scala assoluta**.

Per rendersi conto di questa semplice considerazione che è importantissima ai fini pratici di considerino due temperature espresse in gradi centigradi e in Kelvin.

$$t_1 = 20 \text{ }^\circ\text{C} \quad T_1 = t_1 + 273,15 = 293,15 \text{ K}$$

$$t_2 = 30 \text{ }^\circ\text{C} \quad T_2 = t_2 + 273,15 = 303,15 \text{ K}$$

Si noti che se esse devono essere elevate a potenza i risultati, esprimendole nelle due scale, sono ben diversi. Per esempio per la prima temperatura si avrà:

$$(t_1)^4 = 20^4 \text{ }^\circ\text{C} = 160'000 \text{ }^\circ\text{C} \quad (T_1)^4 = 293,15^4 \text{ K} = 7'385'154'649 \text{ K}$$

Pertanto quando il valore della temperatura deve essere assunto come valore assoluto o deve essere elevato a potenza esso deve essere espresso sempre in Kelvin.

Se invece si deve considerare la differenza delle temperature è, come si è detto sopra, indifferente esprimerle nell'una o nell'altra scala. Infatti:

$$t_2 - t_1 = (30 - 20) = 10 \text{ }^\circ\text{C} \quad T_2 - T_1 = 303,15 - 293,15 = 10 \text{ K}$$

Quando si considerano differenze di temperatura è indifferente esprimere il valore delle due temperature in gradi centigradi o in Kelvin.

Il Termometro a gas

Se la grandezza termometrica X prescelta è la pressione p a volume costante di un gas a bassa densità si ottiene:

$$t(p) = \frac{100}{\rho_v - \rho_g} \cdot (p - p_g)$$

Riducendo la quantità di gas contenuto nel bulbo del termometro in modo che la densità si riduca sempre più e si riduca anche la pressione del gas alle condizioni del ghiaccio fondente, si definisce la temperatura del gas ideale come:

$$T = \lim_{(p_g \rightarrow 0)} \frac{100}{\rho_v - \rho_g} \cdot p \quad (\text{con } V = \text{cost})$$

Anche nella scala della temperatura assoluta gli intervalli di temperatura che separano i due stati di riferimento (ghiaccio fondente e vapore d'acqua bollente) sono 100 come nella scala Celsius. Pertanto alle condizioni del ghiaccio fondente si ha (sostituendo p_g a p nella precedente espressione):

$$T_g = \frac{100}{\lim_{p_g \rightarrow 0} \left(\frac{\rho_v}{\rho_g} - 1 \right)}$$

Sperimentalmente si è visto che tale valore è pari a 273,15 K.

3.4 Energia interna e Energia totale

Nel capitolo precedente si è parlato di energia cinetica ed energia potenziale gravitazionale, vi sono, naturalmente, molte altre forme di energia che vengono spesso nominate e utilizzate. Per esempio, la forza elettrostatica tra due cariche elettriche, e quella magnetica tra cariche elettriche in movimento, conducono rispettivamente alla definizione di *energia elettrica* E_e ed *energia magnetica* E_m .

Facendo riferimento alla teoria cinetica della materia, è noto che tra le molecole avvengono

urti ed altre interazioni, e che le particelle elementari della materia posseggono energia sotto varie forme: le molecole come energia cinetica di traslazione, rotazione e vibrazione, gli elettroni come energia cinetica di rotazione attorno al nucleo ed al proprio asse e di traslazione lungo il reticolo cristallino nel caso di passaggio di corrente elettrica in un materiale conduttore. Tutte le particelle hanno poi energia potenziale in quanto soggette a forze di tipo coulombiano e gravitazionale.

Inoltre le forze a livello atomico e molecolare permettono di definire le forme di energia di legame, ovvero l'energia chimica E_c e quella nucleare E_n .

Si aggiunge poi, nei problemi di meccanica relativistica e di fisica nucleare, l'energia potenziale equivalente alla massa ($E=m \cdot c^2$), che si libererebbe nel caso di reazione nucleare che comportasse la completa annichilazione della materia.

In altre parole ogni molecola possiede una quota di energia che può essere valutata solo entrando nel merito della struttura della materia ovvero delle sue caratteristiche *microscopiche*.

In molte applicazioni correnti, tipiche del settore fisico tecnico ed impiantistico, si possono tralasciare i termini E_c , E_n , E_e ed E_m . I primi due, infatti, assumono significato solo se il corpo è il soggetto di reazioni chimiche (ad esempio un processo di combustione) e di reazioni nucleari (per esempio un processo di fissione nucleare); i secondi due assumono significato solo se sono presenti rilevanti campi elettrici e magnetici.

Un indice macroscopico del contenuto energetico molecolare è la **temperatura**. Secondo la teoria cinetica della materia infatti più elevata è la temperatura più intenso è il moto molecolare e le interazioni molecola-molecola, e quindi più elevata è anche la somma delle energie che la materia possiede a livello microscopico.

La somma di tutte le forme di energia, descrivibili solamente mediante le caratteristiche della materia e che implicano ipotesi relative alla sua struttura molecolare o microscopica, è detta **energia interna**. Essa viene indicata, in genere, con il simbolo U e misurata, al pari di tutte le altre forme di energia, con l'unità di misura **Joule** [J]. Quando si fa riferimento all'unità di massa, l'energia interna specifica si indica con u [J/kg].

Il commento "*al pari di tutte le altre forme di energia*" ha un notevole significato: esso evidenzia, infatti, che tutte le forme di energia sono omogenee tra loro e, pertanto, su di esse possono essere eseguite le operazioni di somma e sottrazione. Ne deriva che, poiché un corpo può possedere una o più forme di energia, è lecito definire energia totale del corpo la somma di tutte le forme di energia da esso possedute.

Si definisce **energia totale** E_{tot} di un corpo **la somma di tutte le forme di energia** che sono associabili a tale corpo **sia a livello macroscopico che a livello microscopico**.

$$E_{tot} = E_p + E_k + U \quad (3.4)$$

Un sistema che non riceva o ceda energia viene detto **sistema isolato**. In un sistema isolato possono svolgersi quanti fenomeni si vogliono: meccanici, termici, chimici, nucleari; in ognuno di essi si avrà trasformazione di una forma di energia in un'altra, ma la somma

totale dei valori delle varie forme di energia rimane costante. Così quella legge di conservazione che avevamo trovato valida nel caso dell'energia meccanica ha validità generale; essa con il nome di **legge di conservazione dell'energia**, afferma che **l'energia totale di un sistema isolato è costante**, cioè:

$$E_{tot} = E_p + E_k + U = \text{costante} \quad (3.5)$$

Ciò è valido qualunque sia il sistema isolato che si considera. In particolare, se si potesse misurare tutta l'energia esistente nell'universo (l'energia nucleare di tutta la materia, l'energia termica di tutti i corpi, l'energia cinetica di tutti i corpi in movimento, tutta l'energia potenziale, chimica ed elettrica) e se ne potesse fare la somma si vedrebbe che essa si mantiene costante; essa ha cioè oggi lo stesso valore che aveva ieri e che avrà domani o tra un miliardo di anni.

La legge di conservazione dell'energia, che è uno dei fondamenti della scienza moderna, chiarisce il significato fisico dell'energia: questa si manifesta sotto forma di energie di vario tipo, le quali, con le loro reciproche trasformazioni, determinano l'aspetto sempre mutevole delle cose e dei fenomeni.

3.5 Grandezze di stato

Un sistema possiede numerose caratteristiche o proprietà ma solo alcune di esse sono rilevanti dal punto di vista della termodinamica, queste sono dette **proprietà termodinamiche**.

Le **grandezze fisiche** sperimentalmente necessarie e sufficienti alla descrizione di un sistema da un punto di vista macroscopico costituiscono le **“coordinate macroscopiche”** del sistema, e comprendono:

- **coordinate** di tipo meccanico o **“esterne”**, come la posizione del sistema nello spazio e nel tempo (quota, velocità del sistema, sua energia potenziale e cinetica), sono proprietà osservabili da un operatore esterno al sistema,
- e **coordinate termodinamiche** o **“interne”**, che caratterizzano lo stato interno del sistema (sono funzione univoche di esso), quali: la massa (m), il volume (V), la temperatura (T), la pressione (p), la viscosità, l'indice di rifrazione, o la conduttività termica ed elettrica. Esse sono caratteristiche della materia in un sistema chiuso in equilibrio termodinamico, e finché permane questo equilibrio i valori delle sue coordinate termodinamiche sono indipendenti dal tempo.

Se il valore di queste coordinate cambia, spontaneamente o in seguito a un'influenza esterna, si dice che il sistema esegue **un cambiamento dello stato**, espressione da non confondersi con quella che nella fisica elementare designa ciò che in termodinamica è definita **“transizione di fase”** (ad es. passaggio da solido a liquido).

Le proprietà termodinamiche possono essere distinte in intensive ed estensive.

Sono dette **intensive** le proprietà il cui valore non dipende dalla massa del sistema come, ad esempio, la pressione, e la temperatura: miscelando due masse uguali di una stessa sostanza che hanno la medesima temperatura si ottiene una massa doppia di sostanza sempre alla medesima temperatura.

Sono dette **estensive** le grandezze di stato il cui valore dipende dalla massa del sistema come, ad esempio, il volume: miscelando due masse uguali di una stessa sostanza nello stesso stato termodinamico si ottiene un volume doppio. Una proprietà estensiva può sempre essere ricondotta nella classe delle proprietà intensive quando se ne consideri il valore specifico ovvero il valore riferito all'unità di massa: per esempio il volume specifico di una sostanza (che si misura in m^3/kg) è una sua proprietà intensiva, così come la densità (che in pratica è il suo inverso e si misura in kg/m^3) o l'energia interna specifica.

Le **proprietà** termodinamiche ed esterne definiscono lo **stato generale** del sistema, quelle **termodinamiche intensive** ne **definiscono** invece lo **stato termodinamico**, quando il sistema è in equilibrio termodinamico (vedasi successiva definizione). Ognuna di esse è riferibile al sistema come ad un tutto unico, e, potendo avere uno ed un solo valore in ogni stato di equilibrio del sistema viene detta grandezza o funzione di stato.

Le proprietà termodinamiche sono delle funzioni univoche dello stato (termodinamico) del sistema, ovvero sono assolutamente indipendenti dai processi che il sistema ha subito per raggiungere quello stato: tali proprietà sono anche dette **grandezze di stato** o **funzioni di stato**.

3.6 Stati di equilibrio di un sistema ed equilibrio termodinamico

Il concetto di equilibrio di un sistema è associato al concetto di stabilità e di assenza della tendenza al cambiamento spontaneo.

Si dice che un sistema è in equilibrio meccanico quando non esistono forze non equilibrate né all'interno del sistema né tra il sistema e l'ambiente circostante. Qualora queste condizioni non siano verificate: o solo il sistema o sia il sistema che l'ambiente cambieranno il loro stato fino a quando non sarà di nuovo stabilito l'equilibrio meccanico.

Quando entro un sistema in equilibrio meccanico non si verificano cambiamenti spontanei della struttura interna, come ad esempio reazioni chimiche, spostamenti di materia (anche se molto lenti) da una parte del sistema ad un'altra (come diffusioni o soluzioni di un componente in un altro), allora il sistema si dirà in equilibrio chimico. Un sistema non in equilibrio chimico cambia il suo stato, spesso in maniera estremamente lenta, il cambiamento cessa una volta raggiunto questo tipo di equilibrio.

Un sistema in equilibrio meccanico e chimico è anche in equilibrio termico se il valore delle sue coordinate macroscopiche non cambia quando il sistema viene separato dall'ambiente circostante mediante una parete isolante. Se la parete è conduttrice ed il sistema è in equilibrio termico tutte le parti di esso si trovano alla stessa temperatura dell'ambiente circostante, in caso contrario lo stato del sistema cambierà fino al raggiungimento dell'equilibrio termico.

Quando sono soddisfatte le condizioni per tutti e tre i tipi di equilibrio, si dice che il sistema è in uno stato di equilibrio termodinamico; è chiaro che in questa condizione

non si riscontra nessuna tendenza al cambiamento di stato, ne' da parte del sistema ne' da parte dell'ambiente. In condizioni di equilibrio termodinamico tra sistema ed ambiente non avviene alcun tipo di interazione, oppure avvengono interazioni che mediamente si compensano e le caratteristiche proprie del sistema permangono costanti nel tempo

Per contro, ogni scambio di energia o di materia attraverso il confine produce una variazione nelle caratteristiche del sistema o, in altri termini, ne modifica lo stato termodinamico. Dopo un tempo sufficientemente lungo, per cui si possa ritenere estinta ogni perturbazione, anche il nuovo stato raggiunto dal sistema si potrà ritenere uno stato di equilibrio.

Gli stati di equilibrio termodinamico possono essere descritti tramite coordinate macroscopiche in cui non compare il tempo, ovvero tramite le coordinate termodinamiche. La termodinamica classica non tratta i problemi che riguardano la velocità con cui un processo ha luogo.

La termodinamica classica studia unicamente sistemi in equilibrio termodinamico e viene pertanto definita anche *termodinamica degli stati di equilibrio* o *termodinamica dei tempi infiniti*, intendendo che per un tempo che tende all'infinito lo stato di un sistema deve necessariamente tendere all'equilibrio.

In condizioni di equilibrio le grandezze di stato che caratterizzano un sistema hanno in ogni istante e in ogni punto del sistema lo stesso valore.

Se un sistema non è in uno stato di equilibrio termodinamico possono aver luogo molteplici fenomeni entro di esso: accelerazioni, turbolenze, vortici, onde ecc.

Quando si prova a dare una descrizione macroscopica di tali stati ci si accorge che la pressione varia da una parte all'altra del sistema, non esiste un valore della pressione che possa essere riferito al sistema come ad un tutto unico. Analogamente, nel caso di un sistema non isolato a temperatura diversa dall'ambiente circostante, esiste all'interno del sistema una distribuzione non uniforme di temperatura, e non c'è un singolo valore di temperatura attribuibile al sistema nel suo insieme.

Concludiamo quindi che, quando non sono verificate le condizioni per l'equilibrio meccanico e termico, gli stati attraverso cui il sistema evolve non possono essere descritti per mezzo di coordinate termodinamiche riferite al sistema come un tutto unico. Non bisogna pensare tuttavia che non esista la possibilità di studiare questi stati di non equilibrio, se pensiamo di dividere il sistema in un gran numero di elementi, ciascuno di piccola massa, allora si possono trovare coordinate termodinamiche che descrivono approssimativamente il comportamento di ogni elemento.

Consideriamo ora una massa costante di **gas** contenuta in un recipiente munito di strumenti per la misura della pressione, del volume e della temperatura. Se fissiamo per il volume un valore arbitrario e facciamo in modo che la temperatura raggiunga un certo valore, anch'esso arbitrario, allora ci accorgeremo di non poter variare assolutamente la pressione. Una volta scelti valori di V e T , la natura fissa il valore di p all'equilibrio. Analogamente se fissiamo i valori di p e T resta fissato il valore di V all'equilibrio. Questo significa che, delle tre coordinate termodinamiche p , V e T , solo due possono variare in modo indipendente. Ciò implica l'esistenza di una equazione di equilibrio che connette tra loro le coordinate termodinamiche e che toglie ad una di esse la sua indipendenza. Una tale equazione prende il nome di **equazione di stato**.

Ogni sistema termodinamico ha la sua equazione di stato, nonostante si verifichino dei casi in cui la relazione è talmente complicata da non poter essere espressa per mezzo di semplici funzioni matematiche.

Una equazione di stato esprime le proprietà caratteristiche di un sistema, e deve essere determinata o dagli esperimenti o da una teoria molecolare.

Una teoria generale, come la termodinamica, fondata su leggi generali, non è in grado di spiegare il particolare comportamento di una sostanza rispetto ad un'altra. Pertanto, un'equazione di stato va vista non come una deduzione teorica dai principi della termodinamica, ma come un'aggiunta sperimentale alla termodinamica. Essa esprime il risultato di esperimenti nei quali le coordinate termodinamiche di un sistema vengono misurate con la maggior precisione possibile, entro un limitato intervallo di valori. Un'equazione di stato ha pertanto la precisione degli esperimenti su cui si basa e validità limitata all'intervallo in cui sono state eseguite le misure.

Ovviamente non esiste un'equazione che rappresenti gli stati attraverso cui evolve un sistema che non sia in equilibrio meccanico e termico, dal momento che tali stati non possono essere descritti in termini di coordinate termodinamiche riferite al sistema nella sua interezza.

Inoltre, lo stato di una nutrita classe di sistemi (ad esempio i gas ideali per i quali vale quanto anzidetto sull'equazione di stato) può essere individuato da una coppia di grandezze di stato intensive scelte tra le seguenti: pressione, volume specifico e temperatura assoluta: p , v , T .

Risulta assai utile rappresentare lo stato di un sistema graficamente su un **diagramma di processo**. Tale diagramma è costituito da un piano cartesiano sui cui assi vengono rappresentate le grandezze di stato indipendenti.

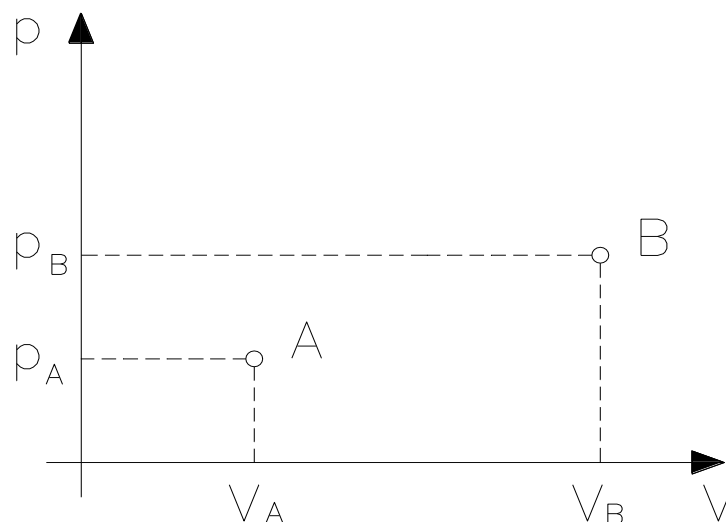


Figura 3.2 Diagrammi di processo: piano p-V.

Lo stato termodinamico del sistema resta determinato dal punto del piano le cui coordinate corrispondono alla coppia di valori assunti, caso per caso, dalle due grandezze di stato indipendenti. Sono diagrammi di processo, per esempio, i piani p - v (pressione - volume specifico), T - v (temperatura - volume specifico), p - T (pressione - temperatura).

3.7 Trasformazioni Termodinamiche

Se un sistema è in equilibrio termodinamico, il suo stato deve rimanere immutato nel tempo. Se ne deduce che se tale stato varia deve essere avvenuta qualche interazione tra sistema ed ambiente che ha perturbato l'equilibrio e quindi modificato lo stato del sistema. Si dice allora che è avvenuta una *trasformazione termodinamica*. Si noti che, poiché lo stato del sistema è definito dai valori delle grandezze di stato, la variazione di uno solo di tali valori è indice del fatto che è avvenuta, o sta avvenendo, una trasformazione; che il nuovo valore assunto della grandezza di stato permanga costante nel tempo è indice del fatto che la trasformazione è terminata.

Una trasformazione termodinamica è pertanto il processo che porta il sistema da uno stato di equilibrio ad un altro stato di equilibrio. In quanto stati di equilibrio, lo stato di partenza e quello finale sono completamente determinati dai valori assunti dalle grandezze di stato mentre non lo sono, durante una generica trasformazione, gli infiniti stati attraverso cui il sistema passa.

Se ad esempio il gas contenuto in un cilindro si espande ed imprime al pistone un moto accelerato, tale gas potrebbe avere in ogni istante, un volume ed una temperatura determinati, ma la pressione corrispondente non potrebbe essere calcolata semplicemente da un'equazione di stato. La pressione non sarebbe in questo caso una coordinata termodinamica, poiché non solo dipenderebbe dalla velocità e dall'accelerazione del pistone, ma assumerebbe valori diversi nelle varie parti del sistema.

Pertanto, una generica trasformazione non può essere rappresentata su un diagramma di processo: infatti ogni punto del diagramma deve corrispondere ad uno stato di equilibrio mentre non si può dire che gli stati attraversati dalla trasformazione lo siano.

Perché una trasformazione possa essere completamente determinata e rappresentata su un diagramma di processo essa deve avvenire mediante **la successione di piccolissime perturbazioni ognuna delle quali porta il sistema da uno stato di equilibrio ad un altro stato di equilibrio molto prossimo al precedente.** E' ovvio che una simile trasformazione deve evolvere molto lentamente ed è pertanto denominata **trasformazione quasistatica**.

La termodinamica classica studia solo trasformazioni quasistatiche che richiedono, per evolvere, tempi pressoché infiniti da cui diviene nuovamente pertinente la denominazione "termodinamica dei tempi infiniti".

Le trasformazioni quasistatiche possono essere rappresentate su un diagramma di processo mediante linee intese come un'infinita successione di punti estremamente prossimi uno all'altro che rappresentano ognuno uno stato di equilibrio.

Una trasformazione quasistatica nella quale sono assenti tutti i fenomeni dissipativi si dice reversibile. Quando una trasformazione reversibile viene percorsa prima in un senso e poi nell'altro non resta alcuna traccia del processo avvenuto né nel sistema né nell'ambiente.

Una trasformazione reversibile è una trasformazione ideale nella quale gli attriti sono nulli e gli scambi di energia possono essere invertiti di segno (uno scambio di energia termica ad esempio avviene per effetto di una differenza di temperatura così piccola che l'energia può fluire indifferentemente in un senso o nell'altro). È evidente che nella realtà ci si può solo

avvicinare a tale processo ideale senza però mai realizzarlo completamente.

Le **trasformazioni reali** sono pertanto trasformazioni **irreversibili**: le cause di irreversibilità e le loro conseguenze saranno chiarite nel seguito.

Un sistema può evolvere da uno stato iniziale i ad uno stato finale f attraverso una sola o più trasformazioni: quando gli stati iniziale e finale sono diversi tra loro il **processo** subito dal sistema è detto **aperto** mentre nel caso essi coincidano il processo è detto **chiuso** o **ciclico**.

Le *trasformazioni termodinamiche aperte* possono essere realizzate in modo tale che, durante tutto il loro evolversi, una delle grandezze di stato del sistema resti costante: esse si dicono allora **trasformazioni isoparametriche**. Si può ottenere, ad esempio, che resti costante la pressione, il volume oppure la temperatura; la trasformazione relativa si dirà allora rispettivamente: *isobara*, *isocora* oppure *isoterma*.

Le **trasformazioni termodinamiche cicliche**, o **cicli termodinamici**, sono processi estremamente importanti proprio per il fatto che il sistema torna, dopo ogni ciclo, nello stato iniziale: la trasformazione può allora aver luogo infinite volte senza che il sistema conservi traccia dell'evento. Tutte le macchine costruite dall'uomo funzionano secondo processi ciclici: esse devono infatti essere in grado di compiere un certo processo in modo identico per un numero di volte che tende all'infinito. Esempi di trasformazioni aperte e chiuse sono riportate in Fig. 3.3.

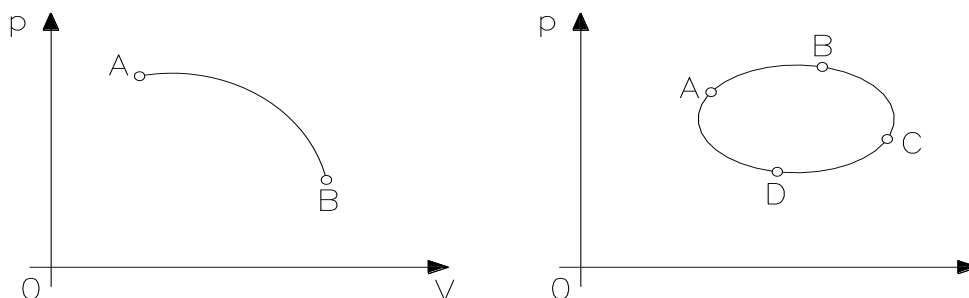


Figura 3.3 Trasformazione aperta e trasformazione chiusa o ciclica

3.8 Il lavoro termodinamico

Abbiamo visto nel paragrafo precedente come vi siano alcune grandezze termodinamiche, correlate allo stato del sistema, le quali permettono di descrivere questo stato. Esistono altre grandezze che invece descrivono gli scambi tra il sistema e l'ambiente e per questo sono chiamate **grandezze di scambio**. Il loro effetto si manifesta peraltro nella variazione delle grandezze di stato. Sono grandezze di scambio: il **lavoro** e il **calore**.

Nel capitolo precedente si è introdotto il concetto di lavoro e se ne è data la più semplice descrizione analitica mediante il prodotto di una forza per uno spostamento. Si è dimostrato inoltre che, utilizzando le unità di misura che competono ad ognuna delle grandezze fisiche coinvolte in tale definizione, la grandezza lavoro risulta dimensionalmente omogenea alla

grandezza energia.

L'omogeneità in termini dimensionali non deve tuttavia trarre in inganno in quanto l'energia è una proprietà del sistema mentre il lavoro non lo è. Se è infatti possibile affermare che un corpo, ovvero un sistema termodinamico, possiede una quantità di energia non è invece possibile affermare che esso possiede una quantità di lavoro. In altre parole: **l'energia è una grandezza di stato mentre il lavoro è una grandezza di scambio.**

Il lavoro scambiato da un sistema termodinamico con l'esterno è ricavabile dall'insieme di sollecitazioni a cui il sistema è sottoposto. Così se esiste un campo elettrostatico E (Volt) e la carica delle particelle componenti il sistema è pari a Q^+ (Coulomb), il lavoro scambiato con l'esterno sarà dato dall'integrale dell'espressione $E \cdot dQ^+$. Parimenti per un filo sottoposto ad una tensione J che ne provoca la variazione di lunghezza dl , il lavoro si ottiene integrando $J \cdot dl$. **E' sempre possibile esprimere il lavoro di un sistema come il prodotto di una forza generalizzata Y per uno spostamento generalizzato dx ,** riconducendo la determinazione del lavoro dL per una trasformazione infinitesima all'espressione: $dL = Y \cdot dx$.

Ai fini pratici della Termodinamica Applicata, importanti scambi di lavoro avvengono per variazione di volume. Il **lavoro di variazione di volume** è il lavoro scambiato con l'ambiente da un sistema capace di variare il proprio volume sotto l'azione di un certo tipo di sollecitazioni.

Sono efficaci esempi di sistemi di questo tipo un cilindro con pistone riempito di gas e un palloncino riempito di gas: entrambi rappresentano bene un sistema chiuso (la massa di gas) i cui contorni sono mobili e quindi capaci di ammettere scambi di lavoro con l'ambiente mediante variazione di volume. Il lavoro è dato dalla forza, pressione interna per area della superficie di confine, per lo spostamento del confine del sistema.

In termini differenziali, **l'espressione analitica del lavoro di variazione di volume** è la seguente:

$$dL = p \cdot A \cdot ds = p \cdot dV \quad (3.6)$$

dove **p** è la pressione del sistema (quantità intensiva) e **V** è il volume del sistema (quantità estensiva).

Se, anziché al lavoro svolto per variazione di volume da tutto il sistema, si fa invece riferimento al lavoro svolto dall'unità di massa, si ha:

$$dl = p \cdot dv \quad (3.7)$$

L'unità di misura *Joule*, che deve corrispondere all'espressione suddetta, si troverà immediatamente ricordando che la pressione è definita come forza diviso superficie (cioè dimensionalmente N/m^2) e la variazione di volume è espressa in m^3 .

Per esempio, si consideri un palloncino riempito di gas che, mantenendo invariata la sua pressione p , aumenti di volume fino alla linea tratteggiata come in figura 3.4. Si vede che il fatto che la pressione p agisca sulla superficie infinitesima dA fino a spostarla della distanza elementare ds corrisponde a dire che la forza $p \cdot dA$ ha prodotto lo spostamento ds ovvero

che è stato compiuto il lavoro $dL = p \cdot dA \cdot ds$.

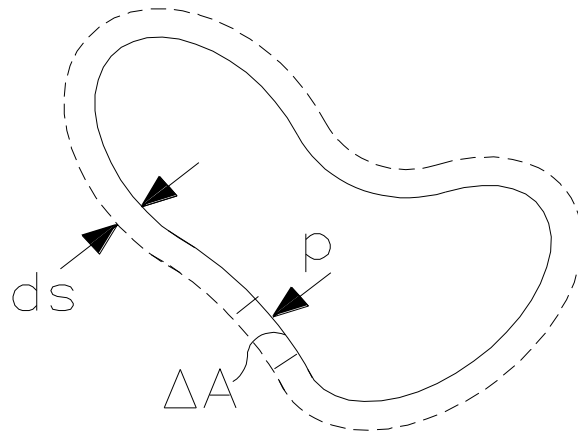


Figura 3.4 Lavoro di espansione

Il lavoro dovuto al moto di pale è il lavoro scambiato tra il sistema e l'ambiente per mezzo di un elemento rotante composto in genere da un sistema di palette collegate ad un albero rotante. Sono efficaci esempi di sistemi che compiono lavoro d'elica un mulino, un ventilatore e, ovviamente, l'elica di una nave. In termini differenziali, l'espressione analitica del lavoro è, in questo caso la seguente dove T_t è il momento torcente e θ è lo spostamento angolare.

$$dL = T_t \cdot d\theta \quad (3.8)$$

Il lavoro è stato precedentemente definito come una *grandezza di scambio* non una grandezza di stato. Ciò significa che per una generica trasformazione l'entità L del lavoro scambiato non dipende solo dagli stati finali e iniziali del sistema ma anche dal tipo di trasformazione eseguita. Si ricordi infatti che gli esempi fatti in precedenza, dove al lavoro svolto da una forza si poteva far corrispondere la variazione di energia (cinetica o di posizione) di un corpo, richiedevano, come premessa, che il campo fosse conservativo e/o che l'unica forza ad agire fosse la forza di gravità (in pratica che non esistessero forze di attrito).

3.9 Scambi di lavoro nei sistemi termodinamici

Si sono definiti in precedenza sistemi termodinamici aperti e chiusi ovvero che scambiano o no massa con l'ambiente. I sistemi aperti potranno anche essere chiamati *sistemi con deflusso di massa*, quelli chiusi potranno anche essere chiamati *sistemi senza deflusso di massa*.

Gli scambi di lavoro svolti tra **sistemi senza deflusso** ed ambiente avvengono, di fatto, per variazione di volume. Posto che la trasformazione sia quasistatica, per una variazione di volume infinitesima l'espressione di tali scambi di lavoro è pertanto la (3.6).

Per una variazione di volume finita, che mediante una trasformazione quasistatica porti il sistema dallo stato A (con volume specifico v_1) allo stato B (con volume specifico v_2) come

nella figura 3.5, il lavoro corrispondente all'unità di massa è:

$$l = \int_{v_1}^{v_2} p \cdot dv \quad (3.9)$$

Si badi che, per il fatto che il lavoro è una *grandezza di scambio*, la (3.9) può essere risolta solo esplicitando il tipo di trasformazione compiuta.

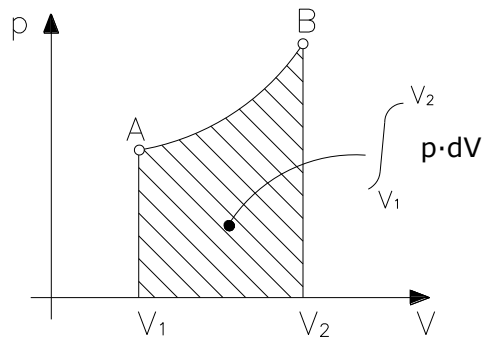


Figura 3.5. Rappresentazione grafica del lavoro di un sistema chiuso in una trasformazione termodinamica

Per esempio, se la trasformazione avviene a pressione costante (trasformazione isobara) la (3.4) diventa:

$$l = \int_{v_1}^{v_2} p \cdot dv = p \cdot \int_{v_1}^{v_2} dv = p \cdot (v_2 - v_1) \quad (3.10)$$

Gli scambi di lavoro tra **sistemi con deflusso** ed ambiente avvengono invece, di norma, per mezzo di un elemento rotante, il quale viene mosso dal deflusso continuo di fluido che attraversa il sistema. Un esempio esplicativo di sistema aperto e del lavoro che tale sistema può compiere sull'ambiente si ha pensando che il sistema sia un fiume che muove la ruota di un mulino. Lo schema di tale sistema con deflusso è riportato in figura 3.6 mentre in figura 3.7 sono riportati due esempi pratici.

Una differenza sostanziale tra sistemi chiusi e sistemi aperti é che, mentre nel sistema chiuso possono perlomeno essere ipotizzate le condizioni di equilibrio termodinamico, in quelli aperti ciò è generalmente impossibile. Si può tuttavia aggirare l'ostacolo adottando un opportuno confine per il sistema aperto e considerando contemporaneamente:

- un sistema aperto, con i confini fissi nello spazio, compreso tra le sezioni 1 e 2, che viene attraversato dalla corrente fluida (detto anche "volume di controllo" ed indicato con **VC**),
- ed un sistema chiuso, solidale con il fluido che defluisce.

Nelle sezioni di ingresso e di uscita si suppone che esistano le condizioni di equilibrio, che pertanto lo stato termodinamico sia descrivibile in esse mediante le coordinate macroscopiche ($p, v, T \dots$), e che queste ultime varino solo in funzione di una dimensione dello spazio (in pratica lungo la direzione del flusso) mentre sono costanti in ogni punto di una sezione ortogonale a tale dimensione: ipotesi di moto unidimensionale. Dunque, le sezioni 1

e 2 devono essere scelte in modo che in esse il fluido non risenta di quanto avviene all'interno del sistema aperto (rimescolamenti, compressioni, espansioni, ecc.).

Il sistema chiuso è invece definito in modo da comprendere all'istante iniziale τ il fluido contenuto tra le sezioni 1 e 2 più la massa infinitesima dm_1 immediatamente a monte della sezione di ingresso 1, ed all'istante successivo $\tau + \Delta\tau$ sempre la massa contenuta tra le sezioni 1 e 2 più la massa infinitesima dm_2 immediatamente a valle della sezione di uscita 2.

Spesso si ipotizza che le caratteristiche meccaniche e termofisiche del fluido siano costanti nel tempo ed in ogni punto del sistema, in tal caso si parla di **regime stazionario** o **permanente**. Se tale condizione è vera solo mediando i valori delle grandezze su tempi abbastanza lunghi allora si parla di **regime mediamente stazionario**.

Nelle applicazioni tecniche il deflusso viene realizzato in genere attraverso differenze di pressione: il sistema può essere ad esempio un organo (espansore) in cui il fluido entra con pressione grande e volume specifico piccolo ed esce con pressione piccola e volume specifico grande.

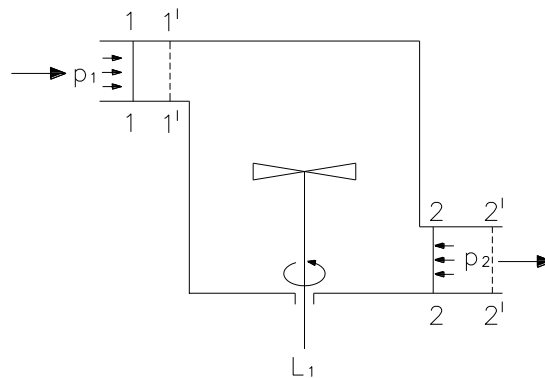


Figura 3.6 Lavoro utile e lavoro di immissione e espulsione.

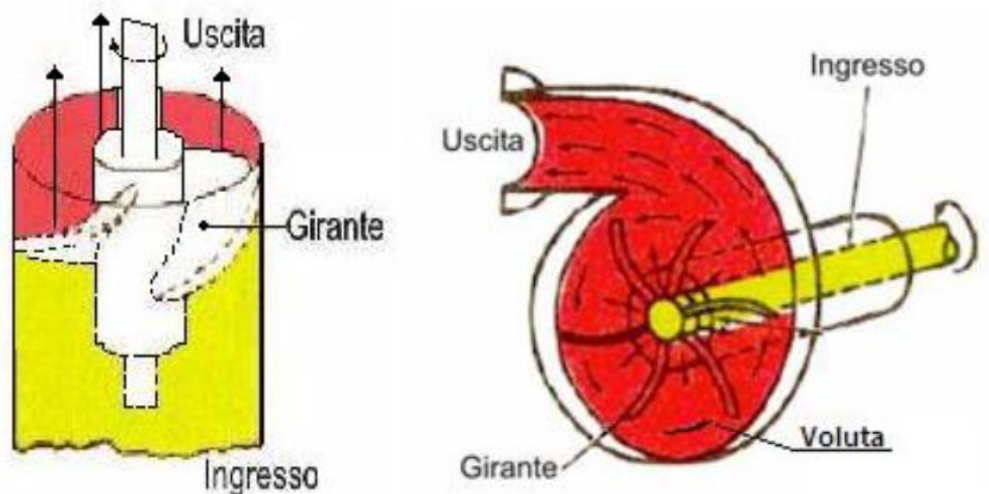


Figura 3.7 Esempi di sistemi con deflusso: pompa assiale, a sinistra, e pompa centrifuga a destra.

Posto che la trasformazione sia *quasistatica*, l'espressione di uno scambio di lavoro infinitesimo è sempre la (3.6) mentre per lo scambio finito di lavoro tra le sezioni 1 e 2 del sistema (cioè tra le sezioni di ingresso e di uscita della massa dal sistema) il lavoro totalmente scambiato per unità di massa tra il sistema e l'ambiente è dato da (lavoro delle forze interne):

$$l = \int_1^2 p \cdot dv \quad (3.11)$$

La (3.11) può sembrare uguale alla (3.9), bisogna invece notare che, mentre nella (3.9) gli estremi di integrazione sono i due valori del volume specifico corrispondenti agli stati iniziale e finale della trasformazione, nella (3.11) gli estremi di integrazione rappresentano le sezioni 1 e 2 rispettivamente di ingresso e di uscita del fluido.

Il lavoro L *globalmente scambiato dal sistema con deflusso* comprende tutti gli scambi di lavoro che avvengono tra queste due sezioni, ovvero:

- il lavoro scambiato con l'ambiente attraverso l'organo rotante che è detto **lavoro utile** L_u ,
- il lavoro L_1 fatto dall'ambiente sul sistema (VC) per **immettere** il fluido (pertanto negativo),
- il lavoro L_2 fatto dal sistema sull'ambiente (e pertanto positivo) per **espellere** il fluido.

Dunque (tenendo conto dei segni):

$$L = L_u - L_1 + L_2 \quad (3.12)$$

Si noti che, se la pressione p_1 sulla sezione di ingresso è uniforme, il lavoro di immissione compiuto dall'ambiente sul sistema nell'intervallo di tempo $d\tau$ è:

$$dL_1 = p_1 \cdot A_1 \cdot dx_1 = p_1 \cdot dV_1 = p_1 \cdot v_1 \cdot \dot{m} \cdot d\tau = p_1 \cdot v_1 \cdot dm$$

dove $\dot{m} = \frac{dm}{d\tau}$ è la portata massica, v_1 il volume specifico del fluido nella sezione 1 e dm la massa che transita attraverso la sezione di ingresso nel tempo $d\tau$, durante il quale avviene lo spostamento dx . Pertanto: $dV_1 = v_1 \cdot dm = v_1 \cdot \dot{m} \cdot d\tau$.

Per ottenere il lavoro specifico compiuto dall'ambiente sul sistema per immettere l'unità di massa di fluido divido quindi per la massa dm (che transita nell'intervallo temporale $d\tau$):

$$l_1 = \frac{dL_1}{dm} = p_1 \cdot v_1$$

Analogamente, il lavoro compiuto dal sistema sull'ambiente per l'espulsione dell'unità di massa di fluido nello stesso intervallo di tempo $d\tau$ è:

$$l_2 = p_2 \cdot v_2$$

essendo v_2 il volume specifico del fluido nella sezione 2.

La (3.11) può essere allora esplicitata nel modo seguente:

$$I = \int_1^2 p \cdot dv = I_u - p_1 \cdot v_1 + p_2 \cdot v_2 \quad (3.13)$$

Dalla (3.13) si può ricavare l'espressione del lavoro utile specifico (dell'unità di massa):

$$I_u = p_1 \cdot v_1 - p_2 \cdot v_2 + \int_1^2 p \cdot dv \quad (3.13)$$

Ricordando che il differenziale del prodotto di due funzioni come p e v è:

$$d(p \cdot v) = p \cdot dv + v \cdot dp$$

ed integrandolo tra le sezioni 1 e 2, si può scrivere:

$$[p \cdot v]_1^2 = \int_1^2 p \cdot dv + \int_1^2 v \cdot dp \rightarrow \int_1^2 p \cdot dv = [p \cdot v]_1^2 - \int_1^2 v \cdot dp$$

Ricavando così l'integrale di $p \cdot dv$ e sostituendolo nella 3.13, si può ricavare la seguente espressione per il calcolo del lavoro utile:

$$I_u = p_1 \cdot v_1 - p_2 \cdot v_2 + [p \cdot v]_1^2 - \int_1^2 v \cdot dp = p_1 \cdot v_1 - p_2 \cdot v_2 + p_2 \cdot v_2 - p_1 \cdot v_1 - \int_1^2 v \cdot dp = - \int_1^2 v \cdot dp \quad (3.14)$$

Per cui in termini differenziali si può scrivere, analogamente alla (3.7):

$$dl_u = - v \cdot dp \quad (3.15)$$

Si è così ricavata un'espressione del **lavoro utile** esterno svolto da un sistema con deflusso. Si noti che, a causa del segno meno anteposto, tale lavoro è positivo quando la variazione di pressione tra le due sezioni è negativa ovvero quando il fluido si espande o comunque diminuisce la sua pressione, viceversa il lavoro è negativo quando il fluido viene compresso.

3.10 Equazione generalizzata di Bernoulli (lavoro con deflusso)

Alla stessa espressione (3.15) del lavoro utile esterno si può arrivare svolgendo le seguenti considerazioni.

Si consideri il deflusso in un condotto, come rappresentato nella figura 3.8, ipotizzando che il flusso sia monodimensionale, tutti i parametri che caratterizzano il sistema possono variare spazialmente in funzione di una sola ascissa.

Il sistema in oggetto è costituito da una massa di fluido che all'istante generico τ si trova tra le sezioni 1 e 2, questo volume compreso tra le due sezioni si dirà **volume di controllo**. Nell'istante successivo $\tau + \Delta\tau$ la stessa massa di fluido si troverà tra le sezioni 1' e 2'.

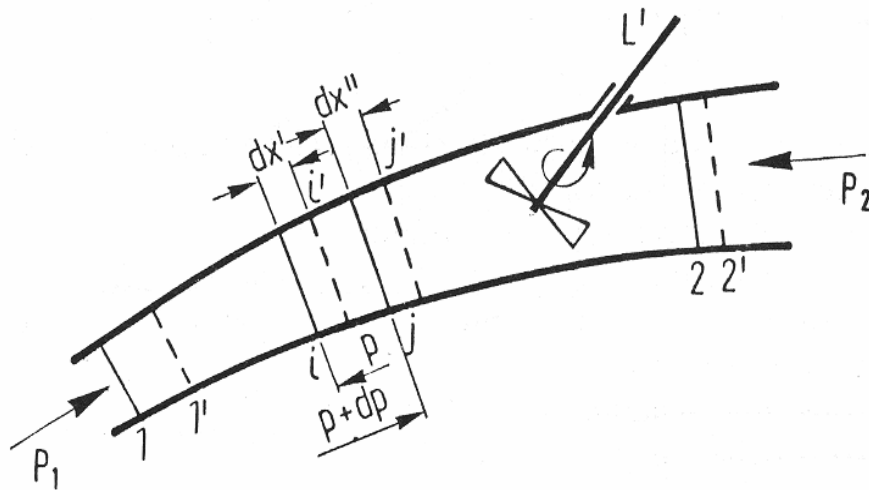


Figura 3.8 Deflusso monodimensionale di un fluido in un condotto (fonte [3])

Si applica al sistema il **teorema delle forze vive** secondo il quale: “la variazione di energia cinetica del sistema nell’intervallo di tempo $\Delta\tau$ è uguale alla somma dei lavori delle forze interne ed esterne fatti sul sistema nell’intervallo di tempo stesso”. Quindi:

$$\Delta E_c = \sum [L^{(e)} + L^{(i)}] \quad (3.16)$$

In caso di regime stazionario la variazione del contenuto energetico totale per unità di massa entro il volume di controllo è nulla e la portata di massa \dot{m} è costante; pertanto, facendo tendere a zero l’intervallo temporale, la variazione di energia cinetica tra le due sezioni è:

$$dE_c = [(u_c)_{2,\tau} - (u_c)_{1,\tau}] \cdot \dot{m} \cdot d\tau = ((w_2^2 - w_1^2) / 2) \cdot \dot{m} \cdot d\tau$$

essendo w_2 e w_1 le velocità del fluido nelle sezioni di uscita e di ingresso del volume di controllo, ed \dot{m} la portata di massa.

Il lavoro delle forze esterne eseguito sul sistema nello stesso intervallo di tempo comprende:

- il lavoro delle forze di volume dovuto alla gravità,
- il lavoro delle pressioni normali in corrispondenza delle sezioni di ingresso e uscita,
- il lavoro utile scambiato con l’esterno,
- il lavoro delle forze di attrito.

a) **il lavoro delle forze di gravità** si esprime come variazione dell’energia potenziale ΔU_p :

$$dE_g = [(u_p)_{2,\tau} - (u_p)_{1,\tau}] \cdot \dot{m} \cdot d\tau = -g \cdot (z_2 - z_1) \cdot \dot{m} \cdot d\tau$$

avendo indicato con z_2 e z_1 le quote dei baricentri delle due sezioni rispetto ad una quota di riferimento.

b) **il lavoro delle pressioni normali** svolto sul sistema in corrispondenza delle sezioni di ingresso e uscita si esprime:

$$dL_n = p_1 \cdot A_1 \cdot dx_1 - p_2 \cdot A_2 \cdot dx_2 = p_1 \cdot dV_1 - p_2 \cdot dV_2 = (p_1 \cdot v_1 - p_2 \cdot v_2) \cdot \dot{m} \cdot d\tau$$

c) **Il lavoro utile** scambiato con l'esterno si indica con:

$$dL_{ut} = - l'_{12} \cdot \dot{m} \cdot d\tau$$

dove l'_{12} è il lavoro riferito all'unità di massa, di valore negativo se dato dall'ambiente al sistema.

d) Si assume che **l'attrito** sia localizzato sulla superficie interna del condotto, ed il lavoro delle forze di attrito si esprime:

$$dL_a = - R_{12} \cdot \dot{m} \cdot d\tau$$

dove $R_{12} (> 0)$ è il lavoro per unità di massa.

e) Per esprimere **il lavoro delle forze interne** si suddivide il sistema aperto in sottosistemi elementari. Si consideri il sottosistema generico compreso tra le sezioni i e j di area rispettivamente A' e A'' (figura 3.8). Nell'intervallo di tempo $d\tau$ questo sottosistema si sposta nello spazio compreso tra le sezioni i' e j' .

Il lavoro delle forze interne, dovuto alle pressioni esercitate dal fluido del sottosistema attraverso le sezioni i e j , vale (p e dx' sono di verso contrario):

$$\delta L_i = - p \cdot A' \cdot dx' + (p + dp) \cdot A'' \cdot dx'' = - p \cdot dV' + (p + dp) \cdot dV''$$

dove dV' e dV'' sono i volumi compresi rispettivamente tra i, i' e j, j' .

Trascurando gli infinitesimi di ordine superiore (ovvero trascurando la variazione di pressione dp tra le sezioni i e j):

$$\delta L_i = - p \cdot (dV' - dV'') = - p \cdot (v - (v+dv)) \cdot \dot{m} \cdot d\tau = - p \cdot dv \cdot \dot{m} \cdot d\tau$$

Il lavoro svolto da tutti i sottosistemi del sistema aperto si ottiene integrando tra le sezioni 1 e 2:

$$dL_i = \dot{m} \cdot d\tau \cdot \int_1^2 p \cdot dv$$

Quindi con riferimento all'intervallo di tempo infinitesimo $d\tau$ la 3.16 può essere così riscritta:

$$dE_c = dL_g + dL_n + dL_{ut} + dL_a + dL_i \quad (3.17)$$

sostituendo in essa le espressioni di ogni tipo di lavoro si ottiene:

$$\frac{\omega_2^2 - \omega_1^2}{2} \cdot \dot{m} \cdot d\tau =$$

$$= -g \cdot (z_2 - z_1) \cdot \dot{m} \cdot d\tau - (p_2 \cdot v_2 - p_1 \cdot v_1) \cdot \dot{m} \cdot d\tau - l'_{12} \cdot \dot{m} \cdot V \cdot d\tau - R_{12} \cdot \dot{m} \cdot d\tau + \dot{m} \cdot d\tau \cdot \int_1^2 p \cdot dv$$

essendo, come dimostrato al paragrafo precedente (ricordando la 3.14):

$$p_1 \cdot v_1 - p_2 \cdot v_2 + \int_1^2 p \cdot dv = - \int_1^2 v \cdot dp$$

si ottiene:

$$\left[\frac{\omega_2^2 - \omega_1^2}{2} + g \cdot (z_2 - z_1) + \int_1^2 v \cdot dp + l'_{12} + R_{12} \right] \cdot \dot{m} \cdot d\tau = 0 \quad (3.18)$$

Questa é l'equazione di Bernoulli generalizzata per deflusso stazionario monodimensionale, riferita alla massa $\dot{m} \cdot d\tau$ transitata nell'intervallo $d\tau$. Dividendo ambo i membri per $d\tau$ si ha la stessa equazione scritta in termini di potenza:

$$\left[\frac{\omega_2^2 - \omega_1^2}{2} + g \cdot (z_2 - z_1) + \int_1^2 v \cdot dp + l'_{12} + R_{12} \right] \cdot \dot{m} = 0$$

dividendo per \dot{m} si ha la stessa equazione scritta per unità di portata massica:

$$\frac{\omega_2^2 - \omega_1^2}{2} + g \cdot (z_2 - z_1) + \int_1^2 v \cdot dp + l'_{12} + R_{12} = 0$$

Casi particolari notevoli sono:

1) deflusso senza lavoro utile

$$\frac{\omega_2^2 - \omega_1^2}{2} + g \cdot (z_2 - z_1) + \int_1^2 v \cdot dp + R_{12} = 0$$

2) deflusso senza lavoro utile e senza attrito (equazione di Eulero)

$$\frac{\omega_2^2 - \omega_1^2}{2} + g \cdot (z_2 - z_1) + \int_1^2 v \cdot dp = 0$$

3) deflusso senza lavoro utile e senza attrito di un fluido incompressibile

$$\frac{\omega_2^2 - \omega_1^2}{2} + g \cdot (z_2 - z_1) + v \cdot (p_2 - p_1) = 0$$

in tal caso si ha la costanza lungo il condotto del trinomio di Bernoulli:

$$\frac{\omega^2}{2} + g \cdot z + v \cdot p = \text{costante}$$

oppure:

$$\frac{\omega^2}{2} + g \cdot z + \frac{p}{\rho} = \text{costante}$$

dove ρ è la densità del fluido.

Se nell'eq. generalizzata di Bernoulli riferita all'unità di massa del fluido si considerano trascurabili le variazioni di energia cinetica e potenziale nonché l'attrito (in modo che il processo si possa considerare reversibile), l'equazione si riduce a:

$$\int_1^2 v \cdot dp + l'_{12} = 0$$

da cui:

$$l'_{12} = -\int_1^2 v \cdot dp$$

si osserva (ricordando la 3.14) che il lavoro delle forze di pressione interne è uguale alla somma algebrica del lavoro utile esterno e dei lavori di immissione ed espulsione:

$$\int_1^2 p \cdot dv = p_2 \cdot v_2 - p_1 \cdot v_1 + l'_{12}$$

Esempio

Si consideri ad esempio lo scambio di lavoro in un espansore o compressore alternativo a seguito delle seguenti trasformazioni (figura 3.9):

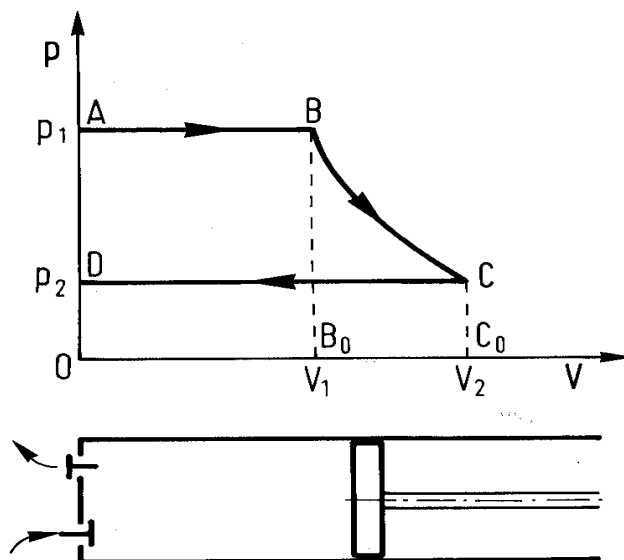


Figura 3.9 Rappresentazione del lavoro con deflusso in un espansore alternativo (fonte [3])

- 1) un fluido (sistema chiuso in movimento) **entra a pressione costante** p_1 in un sistema pistone-cilindro (VC), spingendo il pistone e svolgendo così il lavoro $p_1 \cdot V_1$, con V volume totale entrante ($V = v_1 \cdot m = A_1 \cdot \Delta x$), lavoro rappresentato in figura dall'area OABB₀,
- 2) terminata l'immissione, a valvole chiuse **il fluido si espande** spingendo il pistone ed eseguendo il lavoro (rappresentato dall'area B₀BCC₀):

$$L_{12} = \int_1^2 p \cdot dV$$

- 3) successivamente, a valvola di emissione aperta, il fluido viene **espulso a pressione costante** dal pistone che torna indietro eseguendo sul fluido il lavoro $p_2 \cdot V_2$ (area ODCC₀).

Dunque, il lavoro utile esterno L'_{12} (area DABC) è pari al lavoro svolto dalle forze interne del fluido durante l'espansione, aumentato del lavoro di immissione svolto dal fluido che entra nel cilindro spingendo il pistone, e diminuito del lavoro di espulsione svolto sul fluido dal ritorno del pistone. Il lavoro di un sistema chiuso che esegue la stessa espansione è invece rappresentato dall'area (B₀BCC₀).

Nel caso il processo avvenga a volume costante, come ad esempio in una turbina idraulica, il lavoro delle forze interne è nullo ed il lavoro utile è dovuto unicamente alla differenza tra lavoro di immissione e lavoro di espulsione:

$$L'_{12} = - \int_1^2 V \cdot dp = V \cdot (p_1 - p_2) \quad (3.19)$$

dove p_1 e p_2 sono le pressioni immediatamente a monte ed a valle della turbina.

3.11 Ulteriori considerazioni sugli scambi di energia termica e meccanica

Poiché le trasformazioni termodinamiche cicliche studiate dalla termodinamica classica sono reversibili, è necessario intendersi riguardo al verso in cui tali trasformazioni vengono fatte evolvere. Vengono pertanto denominati cicli diretti quelle trasformazioni, o più esattamente quell'insieme di trasformazioni, che nella rappresentazione su un diagramma di processo vengono fatte evolvere seguendo il verso orario; vengono invece denominati cicli inversi quelli che evolvono secondo il verso antiorario. Il senso di tale distinzione si comprenderà meglio nel seguito.

Così come si è convenuto di distinguere e classificare il verso secondo il quale si intende far evolvere una trasformazione ciclica è pure necessario convenire anche un verso, e quindi un *segno positivo* o *negativo*, per gli scambi di energia che producono le trasformazioni o che Si potrebbe trovare illogico il fatto che non si assegni segno positivo a tutte le entità fisiche entranti nel sistema e segno negativo a tutte quelle uscenti: in effetti questa è la convenzione assunta da molti testi con indirizzo fisico. Tuttavia nella termodinamica classica, e nell'ingegneria, lo studio delle macchine termodinamiche o cicli diretti è condotto con lo scopo di trasformare le altre forme di energia in lavoro: il lavoro prodotto è perciò l'effetto utile della macchina e sembra illogico assegnare a tale produzione un segno negativo; viceversa quando si debba fornire del lavoro ad un processo questo lavoro è un costo al

quale sembra illogico assegnare un segno positivo.

Si osservi che, poiché tale convenzione è assolutamente soggettiva, non tutti i testi di termodinamica adottano gli stessi segni: in questi appunti si assume la convenzione tradizionale della termodinamica classica.

Si conviene di assegnare il segno positivo a tutte le quote di energia ed al *calore* entranti nel sistema fatta eccezione per il *lavoro* che quando è fornito al sistema assume segno negativo. Per contro, si conviene di assegnare il segno negativo a tutte le quote di energia ed al *calore* uscenti dal sistema, fatta eccezione per il *lavoro* che quando esce dal sistema assume segno positivo.

Qualora il sistema sia aperto, ovvero quando scambi con l'ambiente anche materia, la massa entrante avrà segno positivo e la massa uscente segno negativo.

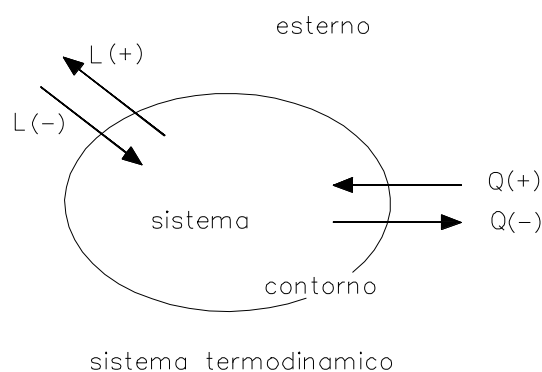


Figura 3.9 Convenzione dei segni di lavoro e calore

Esempio

Si immagini che il sistema termodinamico sia il nostro conto in banca e che da questo conto in banca noi vogliamo ottenere un reddito così come dal sistema termodinamico vogliamo ottenere del lavoro. Tutti i versamenti nel conto (le energie generiche apportate al sistema) avranno, ovviamente, segno positivo; tutti i prelievi (le energie generiche sottratte al sistema) avranno, invece, segno negativo. In analogia con gli altri prelievi sarebbe logico assegnare anche al reddito che si ricava (al lavoro) segno negativo: sembra però un paradosso affermare che l'utile è una cifra negativa al pari di una perdita.

Si immagini poi che si debba sostenere una rilevante spesa che manda il conto in passivo. Per pareggiare la situazione si potrà versare nel conto il reddito (il lavoro) precedentemente ottenuto. In analogia con gli altri versamenti è logico in tal caso assegnare anche al reddito (al lavoro) segno positivo.

Si è detto in precedenza che la variazione del valore di una grandezza di stato è indice del fatto che è avvenuta una trasformazione: si noti tuttavia che se è avvenuta una trasformazione ciclica, o anche un insieme di trasformazioni che compongono un ciclo, i valori delle grandezze di stato non sono cambiati. In una trasformazione ciclica, infatti, lo stato iniziale e quello finale del sistema coincidono: pertanto tutte le grandezze di stato avranno il medesimo valore all'inizio e alla fine della

trasformazione.

Questo concetto si esprime matematicamente dicendo che l'integrale di una grandezza di stato esteso a tutta la trasformazione ciclica è pari a zero o, in altri termini, che *l'integrale circolare di una grandezza di stato è nullo*. Si scrive allora la relazione:

$$\oint dX = 0 \quad (3.20)$$

essendo X la grandezza di stato considerata. La (3.20) equivale ad ammettere che, da un punto di vista matematico, il differenziale dX è un differenziale esatto. Poiché per un differenziale esatto vale il teorema dell'invertibilità nell'ordine di derivazione delle funzioni, dire che dX è un differenziale esatto corrisponde ad affermare che il suo valore è indipendente dalla successione con cui vengono eseguite le derivate parziali, ovvero è indipendente dall'ordine e dal tipo di trasformazioni. Si osservi che questo è perfettamente coerente con la definizione di funzione di stato.

Esempio

Ad alcuni questa espressione matematica potrebbe apparire astrusa: basterà ricordare che l'integrale può essere approssimato con una sommatoria. Il concetto precedente può esprimersi allora nei termini: *la somma di tutte le variazioni subite da una grandezza di stato durante una trasformazione ciclica è pari a zero* e si scrive con la relazione:

$$\sum_{\text{iniziciclo}}^{\text{fineciclo}} dX = 0$$

In un generico ciclo termodinamico l'integrale di una grandezza di scambio esteso a tutta la trasformazione, o la serie di trasformazioni, è diverso da zero o, in altri termini, *l'integrale circolare di una grandezza di scambio non è nullo*. Si scrive allora la relazione:

$$\oint dY \neq 0 \quad (3.21)$$

essendo Y la grandezza di scambio considerata. La (3.21) equivale ad ammettere che il differenziale dY non è un differenziale esatto ovvero che il suo valore non è indipendente dalla successione con cui vengono eseguite le derivate parziali e perciò non è indipendente dall'ordine e dal tipo di trasformazioni. Si osservi che questo è perfettamente coerente con la definizione di grandezza di scambio.

3.12 Capacità termica e calore specifico

Si osserva che quando un sistema assorbe durante una trasformazione reversibile la quantità di calore Q la sua temperatura aumenta di un certo intervallo $(T_f - T_i)$, essendo T_f la temperatura alla fine della trasformazione e T_i la temperatura iniziale.

Tuttavia, sperimentalmente si vede che eseguendo trasformazioni diverse si ottengono diverse variazioni di temperatura o, in altre parole, per ottenere la medesima variazione di temperatura eseguendo trasformazioni reversibili diverse sono necessarie quantità diverse di calore Q .

Questa osservazione è di per sé una prova che il calore scambiato non dipende solo dagli stati iniziali e finali ma anche dal tipo di trasformazione eseguita: ovvero che *il calore non è una grandezza di stato ma è una grandezza di scambio*.

Si è detto in precedenza che, nella maggior parte dei casi, è possibile rilevare nella variazione di temperatura di un corpo, o di un sistema termodinamico, una manifestazione della variazione della sua energia interna. Si osservi che l'energia interna è, in quanto energia, una grandezza di stato: la sua variazione dipende pertanto solo dallo stato finale ed iniziale della trasformazione ed è indipendente dal tipo di trasformazione eseguita.

Posto invece che tale trasformazione sia stata eseguita solo mediante uno scambio di calore tra sistema e ambiente, non si potrà affermare lo stesso per quanto riguarda la quantità di calore Q scambiata la quale, da quanto si è detto sopra, è invece strettamente dipendente dal tipo di trasformazione eseguita.

In altre parole: *l'energia interna è una grandezza di stato mentre il calore è una grandezza di scambio*. **Si definisce *capacità termica media* di un sistema il rapporto tra la quantità di calore scambiato Q e la variazione di temperatura generatasi nel sistema.** Ovvero:

$$C_m = \frac{Q}{(T_f - T_i)} \quad (3.22)$$

Riducendo sempre di più numeratore e denominatore il rapporto espresso dalla (3.22) approssima la **capacità termica** che, analogamente alla capacità termica media, si misura in J/K . Si ha:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (3.23)$$

La capacità termica di una massa unitaria di sostanza è detta calore specifico della sostanza e si misura in $J/(kg \cdot K)$.

Con riferimento alle loro definizioni, tra capacità termica C e calore specifico c sussiste la relazione: $C = m \cdot c$ essendo m la massa del sistema.

Per quanto si è premesso, la capacità termica ed il calore specifico di un sistema hanno un valore diverso secondo il tipo di trasformazione considerato. Per esempio, si potranno definire capacità termica e calore specifico per una trasformazione isobara: essi prenderanno allora il nome di capacità termica C_p e calore specifico c_p a pressione costante. Analogamente, per una trasformazione isocora, si definiranno capacità termica C_v e calore specifico c_v a volume costante. Nel primo caso si scriverà rispettivamente:

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p \quad c_p = \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_p \quad (3.24)$$

Nel secondo:

$$C_v = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_v \quad c_v = \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_v \quad (3.25)$$

Si noti che il simbolo Q esprime il calore scambiato tra l'ambiente ed il sistema mentre il simbolo q esprime il calore scambiato tra l'ambiente e l'unità di massa del sistema.

Pertanto, se il sistema ha la massa m vale la relazione:

$$Q = m \cdot q$$

A titolo di esempio si riportano i valori dei calori specifici a pressione e a volume costante per alcuni gas: argon $c_p = 0,53$, $c_v = 0,32$ kJ/(kg·K), Neon $c_p = 1,04$, $c_v = 0,62$ kJ/(kg·K). Il fatto che $c_p \neq c_v$ mostra chiaramente che il calore, come il lavoro, è una grandezza di scambio. Le dimensioni da assegnare alla grandezza calore possono essere ricavate dalla (3.22). Da questa eguaglianza si ricava infatti:

$$Q = C_m \cdot (T_f - T_i) \quad (3.26)$$

dalla quale, esprimendo ogni grandezza con le proprie unità di misura (cioè C_m in J/K e la differenza di temperatura in K), si vede che la quantità di calore Q ha le stesse dimensioni di un'energia. Anche in questo caso è bene ricordare quanto si è detto a proposito del lavoro: l'omogeneità in termini dimensionali non deve trarre in inganno in quanto l'energia interna è una proprietà del sistema mentre il calore non lo è. Se è infatti possibile affermare che un corpo, ovvero un sistema termodinamico, possiede un quantum di energia interna non è invece possibile affermare che esso possiede un quantum di calore.

Dalla definizione di capacità termica si osserva che ogni quota di calore Q ceduta o ricevuta da un corpo ne deve far variare la temperatura. Tuttavia, se la massa del corpo è molto grande rispetto alla quantità di calore scambiato, la differenza di temperatura generata dallo scambio si può considerare infinitesima. Vi sono poi corpi di capacità termica talmente grande che lo scambio di una qualsivoglia quota di calore non ne modifica apprezzabilmente la temperatura.

In termodinamica si definiscono **sorgenti** quei corpi di massa talmente grande da poter cedere od assorbire una qualsiasi quota di calore senza che la loro temperatura subisca variazioni.

Dalla definizione di calore data in precedenza è evidente che lo scambio di calore tra sistema ed ambiente avviene solo se la superficie di contatto è diatermica (cioè permette lo scambio di calore) e se tra essi esiste una differenza di temperatura. Tuttavia, se tale differenza ha un valore finito la trasformazione che il sistema subisce non è quasistatica e non può essere studiata con i metodi della Termodinamica Classica. Perché la trasformazione sia quasistatica la differenza di temperatura dev'essere infinitesima: in tal caso la temperatura del sistema è uniforme e la sua variazione è infinitamente lenta. In questo caso anche il flusso di calore è infinitamente lento e si può valutare in funzione delle grandezze di stato del sistema.

Qualsiasi trasformazione quasistatica prodotta attraverso il contatto diatermico tra un

sistema e una sorgente di calore è necessariamente *isoterma*.

Per descrivere una trasformazione quasistatica reversibile che implichi variazione di temperatura, come le trasformazioni isobare e isocore utili a definire le suddette capacità termiche del sistema, è pertanto necessario supporre che il sistema sia posto successivamente in contatto con infinite sorgenti di calore le cui temperature differiscano l'una dall'altra di una differenza infinitesima.

Il calore Q_p scambiato, per esempio, durante una trasformazione isobara quasistatica reversibile si potrà valutare mediante l'equazione:

$$Q_p = \int_{T_i}^{T_f} C_p \cdot dT = m \cdot \int_{T_i}^{T_f} c_p \cdot dT \quad (3.27)$$

e, assumendo che il calore specifico permanga costante nell'intervallo tra T_i e T_f , si otterrà:

$$Q_p = m \cdot c_p \cdot (T_f - T_i) \quad (3.28)$$

Considerazioni analoghe valgono per le trasformazioni reversibili degli altri tipi. Si osservi tuttavia che, come conseguenza della diversità tra i valori del calore specifico, per passare dal medesimo stato iniziale i al medesimo stato finale f con trasformazioni reversibili diverse saranno necessarie quantità di calore diverse.

Esempio

Si calcoli il calore Q necessario a riscaldare una massa $m = 100$ kg di aria dalla temperatura iniziale $T_i = 290$ K a quella finale $T_f = 300$ K. Si considerino due trasformazioni: a) a pressione costante, b) a volume costante. Ricordando che per l'aria $c_p = 1,01$ kJ/(kg·K), $c_v = 0,72$ kJ/(kg·K) si ha:

$$\text{caso a)} \quad Q_p = m \cdot c_p \cdot (T_f - T_i) = 1010 \text{ kJ}$$

$$\text{caso b)} \quad Q_v = m \cdot c_v \cdot (T_f - T_i) = 720 \text{ kJ}$$

Bibliografia

[1] Enrico Fermi, *Termodinamica*, Editore Boringhieri, Torino, 1982.

[2] Marcantonio Bragadin, Giancarlo Rossi, *Meccanica - Termodinamica*, CEDAM, Padova, 1994.

[3] Alberto Cavallini, Lino Mattarolo, *Termodinamica Applicata*, CLEUP Editore, 1988, Padova.

[4] Gaetano Alfano, Vittorio Betta, *Fisica Tecnica - Termodinamica applicata*, Principi d'impianti termici, Liguori Editore, Napoli, 1984.

[5] Mark W. Zemansky, *Calore e Termodinamica*, Nicola Zanichelli S.p.A., Bologna, 1970.