

Trasformazioni e grandezze termodinamiche

Di Daniele Gasparri

La termodinamica è una branca della fisica che si occupa di descrivere il comportamento macroscopico, ideale, di un sistema, generalmente un gas, a seguito della variazione di alcune grandezze ad esso collegate, dette variabili termodinamiche: Pressione, Temperatura e Volume. Per descrivere il comportamento, o lo stato di un sistema, è utile definire prima di tutto il comportamento di un gas ideale, attraverso la legge dei gas perfetti, e capire come si comportano le variabili termodinamiche. Successivamente possiamo analizzare i principi della termodinamica e analizzare alcune trasformazioni particolari.

Equazione di stato per i gas ideali

Un gas ideale è un gas composto da molecole identiche, che immaginiamo puntiformi, e che non interagiscono tra di loro. Con queste approssimazioni siamo in grado di descrivere il suo comportamento globale, senza considerare le sue molecole una ad una.

In particolare possiamo trovare una relazione che lega le quantità termodinamiche come Pressione, Temperatura e Volume in un'equazione detta equazione di stato per i gas perfetti.

Un'equazione di stato è una relazione che descrive lo stato della materia considerata, e che dipende unicamente dallo stato termodinamico nella quale si trova, utilizzando delle funzioni di stato, cioè delle grandezze che caratterizzano lo stato della materia, che nel nostro caso sono Pressione, Temperatura e Volume.

Prima di giungere all'equazione generale, gli scienziati del diciannovesimo secolo fecero degli esperimenti che li condussero a definire alcune importanti proprietà dei gas. In particolare, essi notarono come il comportamento delle variabili termodinamiche, non fosse indipendente l'uno dall'altro ma che in qualche modo erano legate da delle leggi matematiche semplici.

La legge di Boyle è una legge di natura sperimentale, scoperta da Boyle prima dell'enunciazione dell'equazione di stato dei gas perfetti. Egli scoprì, con degli esperimenti, che tenendo costante la temperatura e il numero di moli di un gas, il prodotto della pressione per il volume era costante:

$PV = \text{costante}$; in altre parole se effettuo una trasformazione, variando la pressione e/o il volume, trovo che il prodotto iniziale è uguale a quello finale: $P_i V_i = P_f V_f$; questo risultato, se conosciamo la legge dei gas perfetti sembra scontato, poiché: $PV = nRT$; se tengo costante n e T allora il secondo membro è una costante e quindi: $PV = \text{costante}$.

La legge di Charles è una legge simile a quella di Boyle, quindi di natura sperimentale, scoperta prima della formulazione della legge dei gas perfetti: mantenendo costante la pressione e il numero

di molecole di un gas, il rapporto tra temperatura e volume è costante: $\frac{V_i}{T_i} = \frac{V_f}{T_f}$

Non ci volle molto tempo a capire il comportamento del gas nei casi generali.

L'equazione di stato per i gas perfetti ci dice che: $PV = kNT$ dove k = Costante di Boltzmann = $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ ed N = numero di molecole del gas.

Poiché N è un dato difficile da gestire, poiché le molecole che compongono anche un'esigua quantità di gas sono migliaia di miliardi, possiamo riscrivere in modo più comodo l'equazione, considerando il significato di mole.

Per definizione una mole è la quantità di sostanza che contiene tante molecole (o atomi) quante ce ne sono in 12 grammi di carbonio 12 (l'isotopo più abbondante del carbonio). Facendo qualche calcolo, si trova che una mole di qualsiasi sostanza contiene esattamente $6,022 \cdot 10^{23}$ molecole o atomi. Questo numero è definito numero di Avogadro: $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ molecole/mol}$ e ci dice quante molecole sono contenute in una mole di sostanza. Se quindi ho n moli di un gas qualsiasi, il numero totale di molecole sarà dato semplicemente dal numero di molecole contenute in una mole

(numero di Avogadro) per il numero di moli di cui dispongo: $N = nN_A$. Possiamo sostituire questa relazione all'equazione di stato dei gas perfetti, trovando: $PV = kNT \rightarrow PV = knN_A T$. Le quantità k e N_A sono delle costanti e possiamo unire il loro prodotto in un'unica costante, che chiamiamo R = costante universale dei gas perfetti: $R = kN_A = 8,31 J / (mol \cdot K)$; l'equazione di stato diventa finalmente: $PV = nRT$ dove n è il numero di moli di una determinata sostanza.

Calcolo della massa di una mole.

Nell'equazione di stato occorre inserire o il numero di molecole del gas, o in alternativa, il numero di moli. Spesso tuttavia, soprattutto negli esercizi, non vengono dati questi valori ma solamente la massa del gas di cui si dispone: è possibile risalire, dalla massa del gas al numero di moli e poter utilizzare l'equazione di stato dei gas perfetti? La risposta è affermativa; vediamo come fare. Quanto pesa una mole? Cioè quanto è la massa di una mole? Cioè la massa della quantità di materia che contiene $6,022 \cdot 10^{23}$ molecole (o atomi?). Dipende dalle molecole/atomi che costituiscono il gas: la massa di una mole varia a seconda della specie che consideriamo. E' utile quindi definire una nuova grandezza, detta massa molare: la massa molare è la massa di una mole di una determinata sostanza. Conoscendo questo valore e conoscendo la massa del gas che si ha a disposizione, possiamo calcolare facilmente il numero di moli di cui disponiamo: $n = \frac{m}{M}$ dove M è la massa del gas, ed M è la massa molare del gas.

Principio 0 della termodinamica

Due o più corpi si dicono in equilibrio termico quando hanno la stessa temperatura, o in altre parole che lo scambio (netto) di calore è nullo. Poiché siamo di fronte a situazioni dinamiche e non statiche, è importante capire che lo scambio di calore ci sarà sempre; tuttavia all'equilibrio termico tanto calore viene ceduto quanto ne viene acquistato e viceversa, così che il risultato netto è nullo. Il principio 0 afferma che un corpo B è in equilibrio termico con un corpo A e C, mettendo in contatto i corpi A e C anche essi saranno all'equilibrio termico.

Primo principio della termodinamica

E' sostanzialmente la legge di conservazione dell'energia applicata alle situazioni termodinamiche. Nelle situazioni meccaniche e in assenza di attrito, l'energia totale è data dalla somma di quella cinetica e potenziale; sebbene i loro valori possono variare, la loro somma è costante.

L'energia si può trasformare in cinetica o potenziale, ma la quantità totale è costante, si conserva. Nelle situazioni termodinamiche, poiché abbiamo a che fare con altre grandezze quali la temperatura, la pressione, il calore e il lavoro, occorre ridefinire il principio di conservazione dell'energia.

L'energia interna di un gas qualsiasi è la somma di tutte le energie cinetiche, potenziali e rotazionali (quando abbiamo a che fare con gas non ideali) delle singole molecole ed è simile all'energia meccanica di un corpo qualsiasi. Nel caso di gas ideali, consideriamo le molecole puntiformi; questo ci semplifica la vita, poiché l'unica energia da considerare è quella cinetica. Con questa assunzione, l'espressione per l'energia interna assume la forma: $U = \frac{3}{2} NkT$.

L'energia interna è collegata alle altre energie in gioco, in particolare al calore (Q) e al lavoro (W). Il calore è l'energia trasferita tra due o più corpi a causa di una differenza di temperatura tra di essi. Il suo significato è in realtà più generale ed è da intendersi come l'energia che si trasferisce ad un corpo (o che da esso viene trasferita). La definizione ricorda molto quella dell'energia interna; in effetti se si trasferisce calore ad un gas, esso aumenta la sua energia interna; viceversa, se il gas trasferisce calore verso l'esterno, cede parte della sua energia interna.

Il calore non è però l'unica fonte di energia. Esiste anche il lavoro.

Un gas chiuso in un contenitore con un pistone mobile su una delle pareti può compiere lavoro, cioè sollevare il pistone (o viceversa può subire lavoro se il pistone si abbassa); anche il lavoro è una fonte di energia.

Se consideriamo il gas isolato, cioè senza scambi di calore con l'esterno, il lavoro eseguito deve provenire per forza dall'energia interna: il lavoro è energia interna.

Questi due casi appena visti sono in realtà delle situazioni particolari (trasformazione isocora la prima e adiabatica la seconda). Il caso generale afferma che una eventuale variazione di energia interna è legata sia al calore (ceduto o acquistato) sia al lavoro (fatto o subito); in altre parole quando cedo calore ad un gas, parte va ad aumentare la sua energia interna e parte si trasforma in lavoro. La relazione è: $\Delta U = Q - L$. Il segno del lavoro L è positivo se il gas compie lavoro sull'ambiente, mentre negativo quando il lavoro viene fatto sul sistema; il segno del calore Q è positivo se il sistema acquista calore e negativo se lo cede

Trasformazioni termodinamiche quasistatiche

Una generica trasformazione termodinamica prevede che nel sistema (ad esempio il gas in un contenitore) muti almeno una variabile termodinamica (pressione, temperatura o volume). Poiché sappiamo ricavare le variabili termodinamiche solamente in situazioni di equilibrio termodinamico, analizzeremo il caso di trasformazioni quasistatiche, ovvero delle trasformazioni che avvengono molto lentamente, in modo da poterle considerare una successione di infiniti stati di equilibrio termodinamico. Con questa approssimazione possiamo descrivere quantitativamente ogni trasformazione.

Lo studio di alcune di esse è molto interessante e permette di semplificare notevolmente i calcoli.

Le trasformazioni più importanti sono le isobare (a pressione costante) le isocore (a volume costante), le isoterme (a temperatura costante) e le adiabatiche (senza scambi di calore con l'esterno). Le trasformazioni che noi studieremo prendono in considerazione fenomeni e gas ideali, e sono chiamate anche reversibili.

Una trasformazione si dice reversibile quando è possibile, sia per il sistema che per l'ambiente, ritornare esattamente nello stato antecedente la trasformazione.

Nella realtà non esistono trasformazioni reversibili.

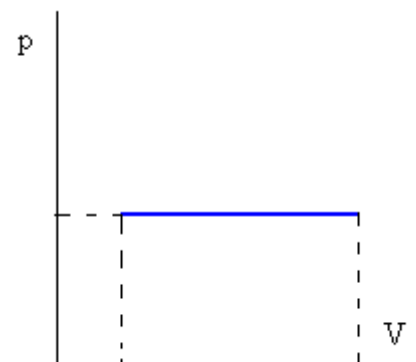
Nello studio di queste particolari trasformazioni andremo ad analizzare alcuni punti importanti:

- Grafico in un sistema di riferimento PV;
- Come si ottiene fisicamente una trasformazione del tipo considerato
- Come si trasforma il primo principio della termodinamica
- Come si calcola il lavoro eseguito ed eventualmente come varia la legge dei gas perfetti

Trasformazione isobara

Avviene a pressione costante. **Si ottiene** semplicemente chiudendo il gas (perfetto) in un cilindro con un pistone mobile. Il gas espandendosi compie lavoro sul pistone, il quale si muove mantenendo costante la pressione interna, poiché essa è data dalla forza per unità di superficie esercitata dal pistone, che resta costante.

Il lavoro eseguito dal gas è, nel caso generale, la forza per lo spostamento lungo la sua direzione. La forza nei casi termodinamici è data dalla pressione del gas; essa infatti è una forza per unità di superficie. Moltiplicando la pressione per la superficie su cui il gas compie il lavoro troviamo la forza netta che vi agisce; poiché la pressione è costante, possiamo arrivare ad una



relazione semplice:

$$L = F_x \Delta x = P_0 A(x_f - x_i) = P_0 (Ax_f - Ax_i) = P_0 (V_f - V_i) \rightarrow L = P_0 \Delta V .$$

Se consideriamo il diagramma PV riportato sopra, capiamo che il lavoro è l'area sottesa dalla curva della trasformazione, in questo caso un rettangolo. In effetti la relazione che ci siamo ricavati, ci dice che il lavoro complessivo è il prodotto tra la pressione, l'altezza del rettangolo, e la differenza di volume, ovvero la base. Questo vale per qualsiasi trasformazione: il lavoro fatto (o subito) da un gas è uguale all'area sottesa dalla curva nel diagramma PV. Spesso, tuttavia, per trasformazioni qualsiasi, l'area sottesa dalla curva non sempre è determinabile in modo così semplice e per farlo è richiesto il calcolo integrale.

Il primo principio della termodinamica si può scrivere in questo modo: $\Delta U = Q - L = Q - P_0 \Delta V$.

La legge dei gas perfetti diventa: $PV = nRT \rightarrow \frac{V}{T} = \text{costante}$.

Trasformazione Isocora

È una trasformazione a volume costante.

Il gas è chiuso in un contenitore con tutte le pareti rigide: esso quindi **non compie alcun lavoro**, poiché non muove fisicamente alcun oggetto.

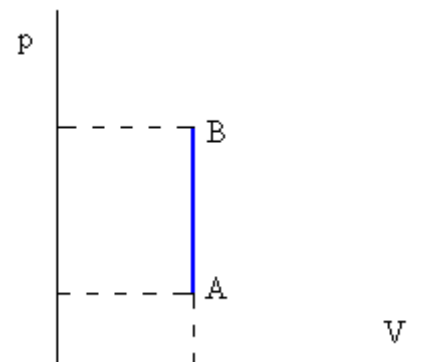
Nel diagramma PV è rappresentata da una retta verticale e parallela all'asse P. La trasformazione isocora non sottende alcuna area rispetto all'asse V e quindi il lavoro è effettivamente nullo.

Il primo principio della termodinamica quindi diventa: $\Delta U = Q - L \rightarrow \Delta U = Q$: tutto il calore che somministriamo si trasforma in energia interna. Poiché l'energia interna è collegata alla temperatura, e per un gas ideale vale:

$\Delta U = \frac{3}{2} nR \Delta T$, ad una sua variazione corrisponde una variazione di temperatura: il gas si scalda.

Dalla legge dei gas perfetti sappiamo che: $PV = nRT$. Poiché il volume è costante: $V = V_0 = \text{costante}$, ovvero un aumento della temperatura produce un aumento solamente della

pressione del gas. Pressione e temperatura sono legati dalla relazione: $\frac{P}{T} = \text{costante}$.



Trasformazione isoterma

Trasformazione a temperatura costante.

Fisicamente la si ottiene ponendo il contenitore del gas a contatto con una superficie la cui temperatura è regolata ed è costante. Se la trasformazione avviene lentamente, il calore prodotto viene dissipato dal contenitore ed esso resta ad una temperatura fissata.

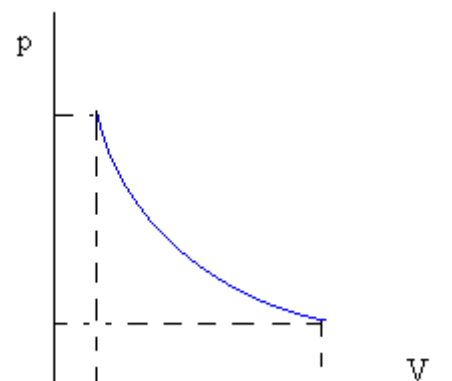
In un diagramma PV una trasformazione isoterma è rappresentata da una curva, più precisamente un'iperbole equilatera, la cui forma è data dall'equazione dei gas perfetti: $PV = nRT \rightarrow$

$PV = \text{costante} \rightarrow P = \frac{\text{costante}}{V}$. Pressione e volume

sono inversamente proporzionali e questa semplice

legge (legge di Boyle) ci dà la forma della trasformazione nel diagramma PV.

Calcolare il lavoro fatto dal sistema è questa volta un po' più complesso, poiché l'area sotto la curva non è di immediata conoscenza. Applicando il calcolo integrale si giunge alla relazione:



$L = NkT \ln \frac{V_f}{V_i}$, dove \ln è il logaritmo naturale, cioè il logaritmo in base e del rapporto tra i volumi finale e iniziale.

La variazione di energia interna del sistema, poiché la temperatura è costante, è nulla: $\Delta U = \frac{3}{2} nR \Delta T$ ma $\Delta T = 0$, quindi $\Delta U = 0$.

Il primo principio della termodinamica diventa quindi: $\Delta U = Q - L \rightarrow Q = L$: tutto il calore somministrato si trasforma in lavoro che il gas compie su un pistone mobile.

Trasformazione adiabatica

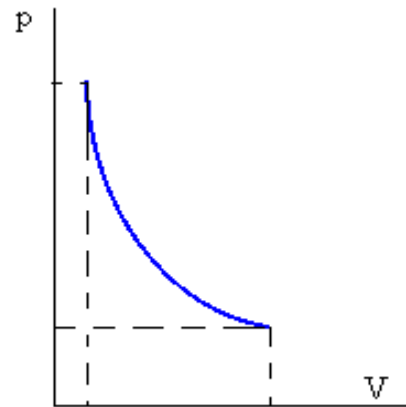
Si verifica quando il sistema è isolato dall'ambiente, cioè non può scambiare con esso calore.

Una trasformazione di questo tipo si può costruire con un cilindro isolante, con il solito pistone su una delle due superfici di base; spingendo il pistone verso il basso compiamo una trasformazione adiabatica.

La forma della curva è simile, benché diversa dall'isoterma; in particolare essa è sempre più ripida, poiché per un'adiabatica vale la relazione: $PV^\gamma = \text{costante}$, dove γ è dato dal rapporto tra i calori specifici a pressione costante e volume costante, che analizzeremo nelle prossime pagine.

Il primo principio della termodinamica diventa: $\Delta U = Q - L$

$\rightarrow \Delta U = L$: il lavoro che noi eseguiamo sul sistema (o che il sistema esegue sull'ambiente esterno) si trasforma totalmente, secondo il primo principio della termodinamica, in energia interna, poiché non vi sono scambi di calore.



Capacità termica e calore specifico

Il calore specifico è una grandezza che caratterizza ogni sostanza. Esso è definito come la quantità di calore necessaria per innalzare di 1 grado la temperatura di una sostanza con massa di 1 Kg. Possiamo anche dire che il calore specifico è la capacità termica per unità di massa. La capacità termica rappresenta il rapporto tra il calore somministrato e l'innalzamento della temperatura di un generico corpo; in altre parole, la capacità termica è una misura di quanto calore è necessario per

innalzare di un grado la temperatura di un corpo qualsiasi.: $C = \frac{Q}{\Delta T}$.

Questo valore dipende criticamente dalla massa e non può darci alcuna indicazione sulla composizione e le diverse proprietà dei materiali se non eliminiamo questa dipendenza. Dividendo la capacità termica per la massa ricaviamo il calore specifico, sicuramente un dato molto più utile perché non dipende da quanto è grande il corpo considerato ma prende in esame sempre oggetti di massa pari ad 1Kg.

Dalla definizione qualitativa possiamo risalire facilmente alla sua espressione matematica:

$c = \frac{Q}{m \Delta T}$. In realtà è meglio definire il calore specifico molare, come la quantità di calore

necessaria per innalzare di 1 grado la temperatura di 1 mole di sostanza: $c = \frac{Q}{n \Delta T}$ (unità di misura:

$J/(mol \cdot K)$). Analizziamo questa formula, in particolare soffermiamoci sul calore necessario e sulla differenza di temperatura.

Il calore necessario per innalzare di un grado la temperatura dipende criticamente dal tipo di trasformazione a cui sottoponiamo il nostro gas. Per averne la prova consideriamo un caso estremo.

Consideriamo una trasformazione isoterma, abbiamo visto che tutto il calore che possiamo somministrare si trasforma in lavoro; la temperatura non aumenta. Il calore specifico quindi non ha senso in questo caso, così come per una trasformazione adiabatica, che nega qualsiasi possibilità di scambio di calore; anche in questo caso non ha senso definire il calore specifico.

Nelle altre due trasformazioni, isocora e isobara, la definizione data ha senso, ma i calori specifici calcolati per una isobara saranno diversi da quelli calcolati per un'isocora e il motivo è semplice.

Il primo principio della termodinamica afferma che il calore può essere trasformato dal gas sia in aumento di energia interna, quindi di temperatura, sia in lavoro; naturalmente l'energia totale si conserva ed è la stessa, ma le singole energie, in questo caso quella interna e il lavoro, possono variare. In altre parole il calore specifico ci dà anche un'idea della percentuale di calore che viene trasformata in aumento di energia interna e quindi di temperatura.

Cerchiamo ora di dimostrare matematicamente quanto detto fino ad ora: il calore specifico a pressione costante sarà diverso da quello a volume costante.

Calore specifico a pressione costante

Consideriamo una trasformazione isobara e cerchiamo di calcolare il calore specifico utilizzando le relazioni viste in precedenza.

La definizione generale di calore specifico (molare) è: $c = \frac{Q}{n\Delta T}$. Sappiamo che il lavoro è dato da:

$L = P_0\Delta V$. Poiché si tratta di un gas ideale, applichiamo la legge dei gas perfetti:

$P_0\Delta V = nR\Delta T = L$. La variazione di energia interna è data da: $\Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T$. Il primo principio

della termodinamica è: $Q = \Delta U + L$. Sostituendo i valori di L e ΔU trovati, si ha:

$Q = \frac{3}{2}nR\Delta T + nR\Delta T = \frac{5}{2}nR\Delta T$. Sostituendo questo valore nell'espressione per il calore specifico,

si ha: $c_p = \frac{5}{2}R$

Calore specifico a volume costante

Il ragionamento è essenzialmente lo stesso: parto dalla definizione generale: $c = \frac{Q}{n\Delta T}$ e poi applico

le relazioni particolari per le trasformazioni isocore. Poiché il volume rimane costante, il gas non compie lavoro, e il primo principio della termodinamica si scrive: $Q = \Delta U$.

La variazione di energia interna è data da: $\Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T = Q$; sostituendo questo valore nella

relazione generale si ottiene: $c_v = \frac{3}{2}R$

I calori specifici ottenuti sono simili ma diversi; in entrambi i casi sono delle costanti ma il loro valore, come previsto, è diverso.

In particolare, il calore specifico a pressione costante è maggiore di quello a volume costante.

Questo perché nel caso isobaro parte del calore che somministriamo si trasforma in lavoro, mentre questo non succede nel caso di un'isocora, dove tutto il calore si trasforma in energia interna e quindi in aumento di temperatura.

Possiamo riprendere in considerazione anche le trasformazioni adiabatiche; abbiamo visto che per

esse vale la relazione: $PV^\gamma = \text{costante}$, dove $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ sempre maggiore di 1; quindi la curva di una

trasformazione adiabatica è sempre più ripida di un'isoterma.

Secondo principio della termodinamica

Abbiamo visto alcune trasformazioni e abbiamo notato come l'energia totale, espressa in termini di calore, lavoro ed energia interna, si conservi sempre. Non abbiamo visto però come avvengono gli scambi di energia.

Il primo principio della termodinamica infatti non mette dei limiti su chi deve cedere calore o sul tipo di lavoro che un qualsiasi gas o oggetto materiale può compiere. In effetti sembra tutto possibile, basta non violare il principio di conservazione dell'energia. Ad esempio è possibile che, ponendo tra le mani su un blocco di ghiaccio, esse si scaldino: questa semplice esperienza non viola il principio di conservazione dell'energia. Il ghiaccio infatti, benché più freddo delle mani, contiene una certa quantità di energia interna, che può quindi, per il principio della termodinamica, essere trasformata in calore, il quale, ceduto alle mani le riscalda. Naturalmente, poiché l'energia si conserva, il ghiaccio dovrà raffreddarsi.

L'esperienza reale è invece ben diversa: le mani si raffreddano. Il calore fluisce verso il ghiaccio riscaldandolo e non viceversa, benché sia teoricamente possibile.

Questo esempio può essere esteso a tutto il mondo reale: perché, ad esempio, non possiamo mai osservare un sasso che dal pavimento torna sul tavolo dal quale è stato gettato, oppure perché una tazza, fatta in mille pezzi, non si ricompone? Eppure l'energia interna di questi oggetti sarebbe perfettamente sufficiente per permettere un simile comportamento. Gli eventi del mondo sembrano avere una direzione determinata, che non può essere spiegata solamente con il principio di conservazione dell'energia.

Ciò che regola la direzione con la quale si verificano questi eventi, non è il principio di conservazione dell'energia (che in teoria non pone limiti!), ma qualche altra grandezza, che chiameremo entropia e che ci dà informazioni sul verso delle trasformazioni termodinamiche.

Il secondo principio della termodinamica afferma infatti: Quando due corpi a temperature differenti vengono portati in contatto termico, il passaggio di calore che ne risulta è sempre dal corpo più caldo a quello più freddo; non si ha mai passaggio spontaneo di calore nel verso opposto.

Questa è in effetti una restrizione rispetto al primo principio: in natura non tutti i processi in cui si conserva l'energia sono possibili, ma solamente quelli che hanno una direzione ben definita; il primo principio della termodinamica è necessario ma non sufficiente a spiegare la realtà delle cose.

Cenni alle macchine termiche

Una macchina termica è uno strumento che trasforma calore in lavoro attraverso delle trasformazioni termodinamiche. In ogni macchina termica entra del calore e parte di esso viene trasformato in lavoro, utile ad esempio a muovere le ruote di un'automobile.

Non tutto il calore viene trasformato in lavoro; il lavoro totale sarà quindi la differenza tra il calore immesso e quello che ne resta in uscita: $L = Q_1 - Q_2$.

Rendimento

Definiamo il rendimento la quantità di calore, in una trasformazione, che viene trasformata in lavoro. La sua definizione è la seguente: $\eta = \frac{L}{Q_1}$; il suo valore naturalmente può essere al massimo

uno, poiché il primo principio della termodinamica non consente di trasformare in lavoro una quantità di energia superiore a quella fornita con il calore. Questo è banale, poiché l'energia si conserva. Poiché sappiamo che $L = Q_1 - Q_2$, possiamo sostituire questo valore nella relazione del

rendimento: $\eta = \frac{L}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$