

**Unità Didattica N° 19**  
**I principi della termodinamica**

- 1) **Introduzione alla termodinamica**
- 2) **Sistema termodinamico**
- 3) **L'equilibrio termodinamico**
- 4) **Trasformazioni termodinamiche reversibili ed irreversibili**
- 5) **Energia interna**
- 6) **L'espressione del lavoro in termodinamica**
- 7) **Il calore e l'energia molecolare**
- 8) **Il principio di equivalenza**
- 9) **Il primo principio della termodinamica**
- 10) **Calcolo dell'energia interna di un gas perfetto**
- 11) **Calori specifici e calori molari di un gas perfetto**
- 12) **Trasformazione adiabatica**
- 13) **Alcune considerazioni sulla conservazione dell'energia**
- 14) **Definizione di sorgente di calore e di macchina termica**
- 15) **Osservazioni sui principi della termodinamica : la possibilità di trasformazione dell'energia ed il primo principio della termodinamica**
- 16) **Lord Kelvin ed il secondo principio della termodinamica**
- 17) **Macchina di Carnot**
- 18) **Clausius ed il secondo principio della termodinamica : l'evoluzione spontanea delle trasformazioni reali**
- 19) **L'entropia nei processi reversibili**
- 20) **L'aumento di entropia nei processi irreversibili**

## Introduzione alla termodinamica

La **termodinamica** è quella parte della fisica che studia le leggi con cui i **sistemi fisici** <sup>(1)</sup> scambiano ( cioè cedono o ricevono ) lavoro e calore con l'ambiente che li circonda ( detto **ambiente esterno** ).

In termodinamica definiamo **fluido omogeneo** una qualsiasi sostanza per la quale esiste una **equazione di stato** , cioè una equazione che lega tra loro le variabili termodinamiche fondamentali ( dette **parametri termodinamici** o **grandezze termodinamiche** ) quali la pressione **p** , il volume **V** , la temperatura **T** . Il gas perfetto ed un gas reale sono esempi di **fluidi omogenei** .

**La termodinamica studia i sistemi termodinamici dal punto di vista degli scambi di energia sotto forma di lavoro e calore con l'ambiente esterno.**

Ogni sistema può essere osservato dal punto di vista dei trasferimenti di energia con l'ambiente esterno . E' questo il punto di vista della **termodinamica** che studia le leggi con cui i corpi scambiano ( cedono o ricevono ) lavoro e calore con l'ambiente che li circonda .

Compito principale della **termodinamica** è quello di occuparsi delle trasformazioni del calore in lavoro meccanica e delle trasformazioni inverse di lavoro meccanico in calore .

Solo in tempi relativamente recenti è stato riconosciuto dai fisici che il calore è una forma di energia che può essere trasformata in altre forme di energia . In passato gli scienziati pensavano che il **calore** fosse una specie di fluido indistruttibile ( **teoria del calorico** ) ed interpretavano il processo di riscaldamento di un corpo semplicemente come il passaggio di questo fluido da un corpo all'altro. Noi oggi sappiamo che il principio fondamentale per comprendere l'equivalenza tra calore ed energia deve ricercarsi nell'interpretazione cinetica che riduce tutti i fenomeni termici a movimenti disordinati di atomi e molecole . Da questo punto di vista , lo studio del calore va considerato come un **ramo speciale della meccanica** : la meccanica di un insieme così numeroso di particelle ( atomi o molecole ) che la descrizione dettagliata dello stato e del moto perde importanza ed occorre considerare solamente le proprietà medie dell'insieme . Questo ramo della meccanica è chiamato **meccanica statistica** . Esso ha portato ad una comprensione molto soddisfacente delle leggi fondamentali della termodinamica . Il punto di vista della **termodinamica classica** è però differente : qui i principi fondamentali sono assunti come postulati fondati sull'esperienza e si traggono conclusioni da essi senza entrare nel meccanismo cinetico dei fenomeni .

---

<sup>(1)</sup> In termodinamica un sistema fisico prende il nome di **sistema termodinamico** e rappresenta un sistema di corpi che è separato dall'ambiente esterno da una superficie ideale chiusa e che viene studiato dal punto di vista degli scambi di lavoro e di calore . Come esempio di sistema termodinamico utilizzeremo un fluido omogeneo ( in particolare un gas perfetto ) posto all'interno di un recipiente cilindrico munito di un pistone mobile e dotato degli strumenti di misura necessari .

Questo modo di procedere ha il vantaggio di essere largamente indipendente dalle ipotesi semplificatrici che vengono spesso introdotte quando si fanno considerazioni di meccanica statistica; ne segue che i risultati termodinamici sono generalmente molto precisi .D'altro canto , è piuttosto insoddisfacente ottenere dei risultati senza essere in grado di vedere in dettaglio come vanno le cose . Spesso , è assai opportuno completare un risultato termodinamico con una interpretazione cinetica , sia pure grossolana .

La termodinamica classica è fondata su due principi ( **primo e secondo principio della termodinamica** ) che hanno carattere estremamente generale . Ad essi sono soggetti tutti i sistemi che esistono in natura , indipendentemente dalla loro complessità e dai fenomeni che avvengono al loro interno . Il **primo principio della termodinamica** è un'estensione della legge di conservazione dell'energia meccanica . Come forma di trasferimento dell'energia tiene conto non soltanto del lavoro ma anche del calore .

Il **secondo principio della termodinamica** stabilisce delle precise **limitazioni** alla possibilità di trasformazione del calore in lavoro meccanico .

I sistemi di cui si occupa la termodinamica sono costituiti da moltissimi atomi e molecole . Essa ne studia le proprietà da un punto di vista **macroscopico** , cioè li descrive mediante grandezze ( **pressione , volume , temperatura** ,..) che si possono misurare con strumenti grandi rispetto alle molecole . Queste grandezze macroscopiche sono legate in modo semplice ai **valori medi** delle grandezze che descrivono i moti molecolari .

Concludendo possiamo affermare che la **termodinamica classica** è quel ramo della fisica che si occupa di trovare delle relazioni quantitative che debbono intercorrere tra lavoro meccanico e calore sia nel caso in cui si voglia trasformare lavoro in calore sia nel caso in cui si voglia utilizzare calore per ottenere lavoro .

La termodinamica si basa essenzialmente su 4 leggi o principi :

**1) Principio zero della termodinamica** il quale afferma l'idea fondamentale che la temperatura di un corpo è una grandezza fisica che , trascorso un tempo sufficiente , raggiunge il valore della temperatura dei corpi con i quali è a contatto .

**2) Primo principio della termodinamica** che è l' estensione ai fenomeni termici del **principio di conservazione dell'energia meccanica** . Con questo principio si stabilisce definitivamente che il calore è una forma di energia .

La sua validità risiede nel fatto che le forze fondamentali della natura , al nostro attuale livello di conoscenza , sono tutte conservative . In particolare sono conservative le forze di natura fisica e chimica agenti a livello atomico-molecolare , le quali sono tutte di origine **elettromagnetica** . Potendo nel **primo principio della termodinamica** comparire ogni forma di energia conosciuta ,

esso diventa la formulazione più ampia del **principio di conservazione dell'energia** , una delle basi su cui si fonda il comportamento del mondo fisico .

3) **Secondo principio della termodinamica** che ci dice quali trasformazioni termodinamiche si verificano spontaneamente in natura . Con questo principio si sancisce che il calore può essere trasformato integralmente in lavoro in quanto una parte di esso rimane calore ad una temperatura inferiore ( **degradazione del calore** )

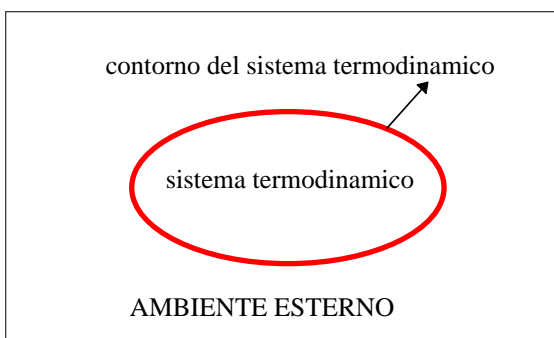
4) **Terzo principio della termodinamica** che postula l'impossibilità che un qualsiasi corpo possa raggiungere lo **zero assoluto** .

### Sistema termodinamico

Abbiamo detto che la termodinamica classica si occupa delle reciproche trasformazioni di calore in energia meccanica . In termodinamica piuttosto che di corpi si parla **sistemi termodinamici** e di **ambiente esterno** . Sarà bene precisare il significato di questi termini .

Chiamiamo **sistema termodinamico** una porzione del mondo circostante che diventi oggetto della nostra osservazione e studio per quanto riguarda le proprietà fisiche macroscopiche che lo contraddistinguono e le loro eventuali variazioni . In particolare per **sistema termodinamico** intendiamo un sistema fisico che viene studiato dal punto di vista degli scambi di calore e di lavoro . Sono sistemi termodinamici un gas nel suo contenitore , un liquido durante l'ebollizione , una soluzione di acqua e sale . **Esternamente** al **sistema termodinamico** esiste un insieme di corpi che con esso interagiscono e che ne determinano lo stato fisico e la sua evoluzione temporale . A tali corpi si dà il nome di **ambiente esterno** . Immagineremo sempre che il sistema termodinamico sia separata dall'ambiente esterno da una superficie ideale ,detta **contorno** o **confine** del sistema termodinamico . Sinteticamente possiamo dire che un **sistema termodinamico** è un insieme complesso di materia ed energia del quale vogliamo studiare il suo comportamento fisico cercando di scoprire come esso interagisca con l ' **ambiente esterno** . Col nome di **universo** intendiamo indicare il **sistema termodinamico** più l ' **ambiente esterno** .

**sistema termodinamico** + **ambiente esterno** = **UNIVERSO**



Schematizzazione grafica di un **sistema termodinamico** , dell ' **ambiente esterno** e dell'universo .

Per esempio , il **sistema termodinamico** può essere un grave e l'ambiente esterno l'aria e la terra . Nel caso della caduta libera si cerca di osservare come l'aria e la terra influenzano il moto del corpo . In questo caso si parla di **sistema meccanico** in quanto le grandezze fisiche che caratterizzano il fenomeno sono di natura meccanica . Se si studia il comportamento di un gas , il **sistema termodinamico** è costituito dal gas stesso , mentre l' **ambiente esterno** è costituito dal recipiente rigido che lo contiene , dal pistone scorrevole che chiude il recipiente , dalla sorgente di calore in grado di fornire calore al gas . Noi cerchiamo di determinare come le proprietà ed il comportamento del gas ( **sistema termodinamico** ) sono influenzati dal recipiente , dal pistone , dalla sorgente di calore ( **ambiente esterno** ) . Un **sistema termodinamico** è separato dall' **ambiente esterno** da opportune superfici ( o pareti ) che possono essere di due tipi : **adiabatiche** (isolanti e che , quindi , non si lasciano attraversare dal calore ) o **diatermiche** ( conduttrici e , quindi , si lasciano attraversare dal calore ) .

In termodinamica chiamiamo **fluido omogeneo** qualunque corpo il cui comportamento è regolato da un'equazione di stato , cioè da una relazione che legghi le tre grandezze temperatura **T** , pressione **p** e volume **V** quando conosciamo il numero **n** di moli del fluido . Le tre grandezze  $p$  ,  $v$  ,  $t$  prendono il nome di **variabili termodinamiche** o **parametri termodinamici** o **grandezze termodinamiche** del **sistema termodinamico** .

Le cose che diremo sono valide per un qualsiasi **sistema termodinamico** . Tuttavia , per semplicità di esposizione , noi faremo riferimento ad un gas perfetto posto all'interno di un cilindro dotato di un pistone a tenuta , che può essere lasciato libero di scorrere oppure fissato in una posizione arbitraria .

Il cilindro è dotato di strumenti di misura che ci consentiranno di calcolare la temperatura , la pressione ed il volume del gas ideale .

Se attraverso il contorno del **sistema termodinamico** avvengono scambi di materia e di energia con l' **ambiente esterno** , il **sistema termodinamico** si dice **aperto** . L'acqua che bolle in una pentola senza coperchio rappresenta un **sistema termodinamico** aperto in quanto , a causa dell'evaporazione tumultuosa una parte dell'acqua si disperde nell'ambiente esterno . Se attraverso il contorno del **sistema termodinamico** avvengono scambi di energia ma non di materia con l' **ambiente esterno** , il **sistema termodinamico** si dice **chiuso** . La terra , in prima approssimazione , può essere considerata un **sistema termodinamico** in quanto riceve energia dal sole , disperde energia termica verso lo spazio cosmico ma non scambia materia con l' **ambiente esterno** <sup>(6)</sup> . un **sistema termodinamico** è detto **isolato** se non scambia con l' **ambiente esterno** né energia né materia . Consideriamo come **sistema termodinamico** una massa di gas racchiusa in un volume **V**

---

<sup>(6)</sup> se trascuriamo il fenomeno dei meteoriti , delle polveri e dei raggi cosmici

ad una pressione  $p$ . La descrizione di un sistema siffatto può essere affrontata in due modi diversi. Un modo ( **metodo microscopico** ) implica una descrizione con riferimento alle molteplici particelle (le molecole) che compongono il gas. Richiede numerose ipotesi sulle particelle, ipotesi che è difficile verificare direttamente. Per esempio, si suppone che il gas sia costituito da  $N$  molecole ciascuna delle quali si muove in maniera casuale compiendo percorsi complicati con urti elastici contro altre molecole e contro le pareti del recipiente. Per l'enorme valore di  $N$  è impossibile applicare le leggi della dinamica separatamente a ciascuna molecola o persino elencare le coordinate di ciascuna molecola. ( Ad esempio 1 mole di ossigeno, cioè 32 g, di ossigeno, contiene  $N_A = 6 \cdot 10^{23}$  molecole ). ma, proprio perché  $N$  è così grande, i metodi statistici applicati sono molto precisi. Lo studio dei **sistemi termodinamici** dal punto di vista microscopico viene trattato dalla meccanica statistica. nel **metodo macroscopico** caratteristico della termodinamica classica, il **sistema termodinamico** è descritto mediante un numero ristretto di variabili ( dette **variabili termodinamiche** o **parametri termodinamici** o **grandezze termodinamiche** ) per esempio, la pressione  $p$ , la temperatura  $t$ , il volume  $V$ . Queste variabili sono strettamente legate ai nostri sensi e possono essere misurate facilmente mediante procedimenti di laboratorio. Nella descrizione macroscopica dei **sistemi termodinamici** vengono formulate poche ipotesi e per questo motivo i **principi della termodinamica** ( come le leggi del moto di Newton ) sono eleganti e compatte generalizzazioni dei risultati dell'esperienza. Inoltre sono del tutto generali ed indipendenti da qualunque ipotesi molecolare fatta nel metodo microscopico. Il numero minimo di **variabili microscopiche** necessarie per descrivere un **sistema termodinamico** dipende dalla particolare natura del **sistema termodinamico** considerato, ma è sempre un numero piccolo.

## L' equilibrio termodinamico

Un **sistema termodinamico** è caratterizzato da un numero relativamente piccolo di grandezze fisiche direttamente osservabili e misurabili. Le **grandezze fisiche** che caratterizzano il **sistema termodinamico** si dicono **variabili termodinamiche**. Precisiamo inoltre che, di norma, non tratteremo sistemi in movimento, dove è necessario tenere conto della velocità globale del **sistema termodinamico**, dell'energia potenziale e di altre proprietà macroscopiche. Se non viene detto esplicitamente il contrario, ci interesseremo soltanto di **sistemi termodinamici** macroscopicamente in quiete. Consideriamo una sostanza omogenea e pura: ad essa possiamo associare proprietà fisiche come la massa, il volume, la pressione, la

massa volumica , la temperatura , l'indice di rifrazione e così di seguito . Non tutte queste grandezze sono indipendenti , né tutte sono **significative** dal punto di vista termodinamico . Per una grandezza fisica omogenea e pura , si scelgono come **variabili termodinamiche** il **volume** , la **pressione** , la **temperatura** ed anche l ' **energia interna** , l ' **entropia** ed altre grandezze fisiche che studieremo in seguito . Le **variabili termodinamiche** possono essere divise in due categorie : quelle di natura locale ( **pressione** , **temperatura** , **massa volumica** ) note come **variabili termodinamiche intensive** e quelle che corrispondono a misure fatte globalmente sul **sistema termodinamico** ( **massa** , **volume** , **energia interna** , **quantità di moto** ) , note come **variabili termodinamiche estensive** ( variabili additive ) . In generale si chiamano **grandezze estensive** quelle grandezze i cui valori si sommano come le quantità scalari o vettoriali . Le **variabili estensive** di un **sistema termodinamico** sono proporzionali alla massa del sistema in esame o al numero di particelle che esso contiene se restano immutate le **variabili intensive** del sistema . La massa di un corpo è una **grandezza fisica estensiva** in quanto se il corpo è costituito da due altri corpi aventi rispettivamente massa  $m_1$  ed  $m_2$  ha massa  $m = m_1 + m_2$  somma delle masse dei due corpi . Si dicono **intensive** quelle grandezze i cui valori , per un dato **sistema termodinamico** , non dipendono in modo diretto dall'estensione del sistema stesso . I **parametri estensivi** caratterizzano delle **quantità additive** : se essi hanno un certo valore in una porzione del sistema ed un altro valore in un'altra porzione , mettendo assieme le due porzioni il relativo valore del **parametro estensivo** è pari alla somma del valore che aveva su ciascuna delle due porzioni ( e non pari alla media come nel caso di **parametri intensivi** ) .Le **variabili intensive** , pur essendo locali , hanno significato solo in senso macroscopico . In altre parole esse devono essere misurate in una porzione molto piccola del sistema che tuttavia deve contenere un numero N di molecole molto elevato , sicché la porzione stessa possa essere considerata come un sistema .

Uno **stato termodinamico** rappresenta l'insieme di numerosissime possibili configurazioni molecolari cui corrispondono però gli stessi valori di **variabili termodinamiche** misurabili macroscopicamente , come il volume , la pressione e la temperatura . nell'enorme varietà di stati di un **sistema termodinamico** , hanno particolare significato in termodinamica gli **stati di equilibrio** . In uno **stato di equilibrio termodinamico** le variabili termodinamiche non mutano nel tempo . Inoltre le variabili intensive sono uniformi in tutto lo spazio occupato dal sistema . In un **sistema termodinamico** all'equilibrio , le variabili termodinamiche si chiamano **variabili di stato** . Se almeno una variabile termodinamica muta nel tempo , e/o quelle **intensive** nello spazio , allora il **sistema termodinamico** sta eseguendo una **trasformazione termodinamica** . La termodinamica classica si occupa di trasformazioni termodinamiche , ma trae conclusioni solo sulle relazioni tra gli stati di equilibrio iniziale e finale del **sistema termodinamico** . Per individuare uno **stato di**

**equilibrio** di un **sistema termodinamico** , basta conoscere un numero limitato , talvolta molto piccolo , di variabili di stato . Sotto quali condizioni un **sistema termodinamico** si trova in equilibrio termodinamico ? **C.N.S.** perché un **sistema termodinamico** sia in **equilibrio termodinamico** è che il sistema si trovi contemporaneamente in **equilibrio meccanico , termico , chimico** .

**1)** Un **sistema termodinamico** è in **equilibrio meccanico** quando la pressione in ogni suo punto è costante ed uguale a quella dell ' ambiente esterno . Di conseguenza un **sistema termodinamico** in equilibrio meccanico non può subire né compressioni né espansioni . Durante l'equilibrio meccanico non debbono essere presenti forze non equilibrate né all'interno del sistema , né tra il sistema e l'ambiente esterno . Per esempio , un gas posto in un cilindro munito di pistone mobile esercita sulle pareti delle forze , a causa dei numerosi urti delle sue molecole contro le pareti stesse . Perché il pistone non si sollevi è necessario applicare dall'esterno una forza  $F_{est}$  che faccia equilibrio alla forza interna da parte del gas . In queste condizioni lo stato termodinamico del gas è definito dai parametri di stato pressione , volume , temperatura , numero di moli ( cioè massa ) . In **assenza di equilibrio meccanico** il pistone si muoverebbe , e nel gas si creerebbe una situazione tale da non consentire la definizione dello stato del gas con un unico valore del parametro di stato **pressione** .

**2)** Un **sistema termodinamico** è in **equilibrio termico** quando la temperatura è definita in ogni punto del sistema e rimane costante nel tempo . Questo significa che tra il **sistema termodinamico** ( o tra sue parti ) e l ' **ambiente esterno** non ci sono differenze di temperatura e quindi non è possibile scambi di calore . Perché un **sistema termodinamico** sia in **equilibrio termico** la sua temperatura deve essere uniforme in tutto il fluido , questo vuole dire che tutte le parti del **sistema termodinamico** sono alla stessa temperatura che coincide con la temperatura dell ' **ambiente esterno** . Uno stato di equilibrio termico può essere ottenuto sia isolando il fluido dall'ambiente esterno , sia ponendo il **sistema termodinamico** a contatto con una fonte di calore alla stessa temperatura del fluido .

**3)** Un **sistema termodinamico** è in **equilibrio chimico** quando tra il sistema ( o tra sue parti ) e l ' ambiente esterno non avvengano reazioni chimiche . Durante l ' **equilibrio chimico** la struttura interna e la composizione chimica del **sistema termodinamico** devono rimanere inalterate .

In termodinamica si chiama convenzionalmente **trasformazione chimica** ogni trasformazione che comporti trasferimenti di materia entro un sistema , sia da una fase ad un'altra di una sostanza . L'equilibrio chimico interviene dunque anche nel caso in cui non siano coinvolte vere e proprie reazioni chimiche , ma solo trasferimento di un componente . L ' **equilibrio chimico**



garantisce che non sono in corso reazioni che alterino la composizione relativa del sistema . In questa situazione , per un **sistema termodinamico** a due componenti basta dare i valori  $n_1$  ed  $n_2$  del numero di moli dei due componenti per descrivere completamente lo stato complessivo del sistema dal punto di vista chimico . Un **sistema termodinamico** , se lasciato isolato per un tempo sufficientemente lungo , raggiunge un **equilibrio termodinamico** . Si osservi che uno **stato di equilibrio termodinamico macroscopico** è molto diverso da uno stato di equilibrio microscopico , che è specificato dalle posizioni , dalle velocità e dalle coordinate interne di tutte le molecole del **sistema termodinamico** .In un gas ideale in **equilibrio termodinamico** lo stato microscopico cambia continuamente perché le molecole cambiano posizione e velocità come conseguenza dei continui urti , mentre lo **stato macroscopico** resta invariato . Ad un singolo stato macroscopico in equilibrio corrispondono differenti stati microscopici .

### Trasformazioni termodinamiche reversibili ed irreversibili

Noi sappiamo che lo stato fisico di un **sistema termodinamico** è individuato da un numero limitato di **variabili termodinamiche** ( ad esempio la pressione , il volume , la temperatura , lo stato elettrico , lo stato magnetico ,...) . Quando i **valori** di queste **variabili termodinamiche** non mutano nel tempo si dice che il **sistema termodinamico è in equilibrio** . Se almeno una di queste variabili termodinamiche muta il suo valore si dirà che il **sistema termodinamico** subisce una **trasformazione termodinamica** al termine della quale il **sistema termodinamico** raggiunge un nuovo stato di equilibrio caratterizzato da differenti valori dei **parametri termodinamici** .

Consideriamo il seguente esempio . Se si fornisce calore ad un gas contenuto in un recipiente munito di un pistone scorrevole senza attrito , esso si dilata e solleva il pistone . Il suo volume aumenta , la sua pressione diminuisce . Se al termine della trasformazione lo stato fisico del **sistema termodinamico** coincide con quello iniziale ( e questo si verifica quando tutte le **variabili termodinamiche** hanno ripreso il loro valore iniziale ) si dirà che il **sistema termodinamico** ha subito una **trasformazione ciclica** . Per le nostre considerazioni noi ci limiteremo ad caso di un **sistema termodinamico** completamente definito dalle tre seguenti variabili termodinamiche : 1) il **volume V** 2) la **temperatura T** costante in tutti i punti del **sistema termodinamico** 2) la **pressione p** costante in tutti i punti del **sistema termodinamico** . Ciò succede per i **fluidi omogenei** , di natura chimica determinata , in equilibrio termodinamico , posti in un recipiente fermo , non elettrizzati né magnetizzati . Quando un **sistema termodinamico** cessa di essere in equilibrio ed evolve da uno stato fisico iniziale **A** ad uno stato fisico finale **B** si dice che ha subito una

**trasformazione termodinamica** da **A** a **B** . Si chiamano **trasformazioni termodinamiche** tutti quei processi nei quali muta almeno un parametro termodinamico . Si dà una **rappresentazione grafica** delle trasformazioni usando un sistema di assi cartesiani ( **piano di Clapeyron** ) di ascissa **V** ed ordinata **p** . Un punto  $P(V, p)$  rappresenta uno **stato di equilibrio** . La linea che congiunge i punti  $A(V_A, p_A)$  e  $B(V_B, p_B)$  rappresenta la **trasformazione** . Ogni punto intermedio rappresenta uno **stato di equilibrio termodinamico** . Se questa trasformazione avviene lentamente , in modo che le tre **variabili di stato** **p** , **V** , **T** siano definite istante per istante , la **trasformazione** è detta **reversibile** . In questo caso tutti gli stati intermedi tra quello iniziale e quello finale sono stati di equilibrio e la trasformazione può essere rappresentata nel piano di Clapeyron ( $V, p$ ) da una curva continua che collega lo stato iniziale **A** con quello finale **B** .

Le **trasformazioni reversibili** sono trasformazioni **quasistatiche** che avvengono in assenza di ogni fenomeno dissipativi come attriti interni o esterno . Questo significa che ripercorrendo la trasformazione in senso contrario , al termine del processo complessivo di andata e ritorno le caratteristiche fisiche sia del **sistema termodinamico** che dell ' **ambiente esterno** con cui esso ha interagito sono integralmente ripristinate . Trasformazioni che soddisfano rigorosamente a queste condizioni non esistono in natura . Tuttavia esse possono essere approssimate sperimentalmente mediante **trasformazioni reali** opportunamente condotte .<sup>(12)</sup>

Una **trasformazione termodinamica** si dice **reversibile** quando è possibile eseguire ( praticamente o concettualmente ) una trasformazione che riporti il **sistema termodinamico** allo stato iniziale seguendo a ritroso la stessa sequenza di stati intermedi che il **sistema termodinamico** ha seguito nella trasformazione diretta dallo stato iniziale a quello finale . Una trasformazione termodinamica non reversibile dicesi **trasformazione termodinamica irreversibile** .

In ogni **trasformazione termodinamica irreversibile** non è possibile definire lo stato fisico del **sistema termodinamico** che esegue la trasformazione in quanto almeno un parametro termodinamico che individua lo stato fisico del sistema rimane indeterminato . La **rappresentazione grafica** delle trasformazioni irreversibili mediante linee continue nel piano di Clapeyron non è più lecita in quanto rimangono indeterminati i valori dei parametri termodinamici che individuano lo stato fisico del **sistema termodinamico** . Spesso , nel piano di Clapeyron , una trasformazione irreversibile viene indicata mediante una linea seghettata . Consideriamo un esempio di trasformazione irreversibile . Supponiamo di avere a disposizione il solito sistema cilindro-pistone e che esso contenga un gas in uno stato **A** di **equilibrio termodinamico** . Immaginiamo di spostare bruscamente il pistone verso l'alto di  $20\text{ cm}$  . Poiché lo spostamento è istantaneo noi non

<sup>(12)</sup> Le trasformazioni fisiche effettivamente realizzabili sono in realtà **irreversibili** per cui partendo da uno stato **A** non sono definibili stati di equilibrio intermedi che portano allo stato **B**

siamo in grado di misurare né la pressione né la temperatura del gas in quanto la pressione e la temperatura del gas variano dal punto a punto del gas , cioè volumetti infinitesimi diversi del gas hanno pressioni diverse e temperature diverse . Soltanto dopo un certo intervallo di tempo , quando tutti i fenomeni transitori saranno cessati ed il gas sarà tornato di nuovo all'equilibrio ( in uno stato fisico **B** con temperatura e pressione uguali in tutti i punti del gas , anche se diversi da quelli che si avevano nello stato iniziale **A** ) , potremo descrivere lo stato fisico del gas mediante la sua equazione di stato .

A detta dell'esperienza sono **irreversibili** le seguenti trasformazioni :

- a) qualunque **trasformazione con attrito**
- b) la **propagazione del calore da un corpo caldo ad uno freddo**
- c) l' **espansione senza lavoro esterno**
- d) la **diffusione di due liquidi miscibili** .

Concludendo possiamo dire che sono **trasformazioni reversibili** quelle trasformazione costituite da una successione continua di stati di equilibrio in assenza di attrito . Le **trasformazioni reversibili** risultano un caso limite delle **trasformazioni reali** perché vi deve mancare l'attrito , perché gli scambi di calore debbono avvenire tra corpi a temperature uguali ( quindi debbono avvenire con **estrema lentezza** ) , perché le variazioni di volume debbono essere così lente da permettere che la pressione  $p$  sia definita e costante in tutti i punti del corpo .

Si osservi che , dati gli stati estremi **A** e **B** della trasformazione , si possono di regola trovare sia delle trasformazioni reversibili , sia delle trasformazioni irreversibili che portano il **sistema termodinamico** dall'uno ( **A** ) all'altro ( **B** ) di tali stati estremi .

A che scopo introdurre le **trasformazioni reversibili** quando i processi reali non ne soddisfano mai le stringenti condizioni ? La risposta a questo quesito diverrà chiara nel seguito , specialmente quando introdurremo l' **entropia** , la grandezza fondamentale del **secondo principio della termodinamica** . Al momento osserviamo solo che una trasformazione reversibile ha il pregio di potere essere rappresentata in forma matematica . Durante la stessa le variabili di stato debbono obbedire all'equazione di stato , una funzione sperimentalmente nota . Pertanto esse sono vincolate a verificare una relazione matematica precisa . Ad esempio , per un gas perfetto che verifica l'equazione di stato  $pV = nRT$  la terna di valori  $p, V, T$  dovrà soddisfare detta equazione in ogni punto della trasformazione . Di solito si considerano le seguenti **trasformazioni termodinamiche** :

### **Trasformazione isoterma** ( isotermica )

E' quella che avviene a **temperatura costante** . I processi isotermi debbono essere molto lenti per dare tempo alla temperatura di raggiungere lo stesso valore in ogni punto del **sistema**

**termodinamico** . Per il gas ideale , tale rappresentazione nel piano di Clapeyron è rappresentata da un arco di iperbole equilatera .

### **Trasformazione isobara** ( isobarica )

E' una trasformazione che avviene a pressione costante . Nel piano di Clapeyron una trasformazione isobara è rappresentata da un segmento parallelo all'asse delle ascisse ( asse dei volumi ) .

### **Trasformazione isocora** ( isometrica o isovolumica )

E' una trasformazione che avviene a volume costante . Nel piano di Clapeyron una trasformazione isocora è rappresentata da un segmento parallelo all'asse delle ordinate ( asse delle pressioni ) .

### **Trasformazione adiabatica**

E' una trasformazione che avviene senza scambio di calore tra il **sistema termodinamico** e l' **ambiente esterno** . Le trasformazioni che avvengono in un recipiente a pareti cattive conduttrici del calore ( vetro , legno , sughero ) e in un tempo sufficientemente breve , sono **adiabatiche** in quanto , sia per la natura delle pareti che per la rapidità della trasformazione , non è possibile un apprezzabile scambio di calore tra il corpo in studio e l'ambiente esterno . Il corpo dicesi **termicamente isolato** . Si parlerà di **pareti adiabatiche** , cioè di pareti impermeabili al calore .

I **thermos** ( Vasi Dewar ) sono i migliori recipienti a pareti adiabatiche che si conoscono . Essi sono costituiti da un recipiente di vetro a doppia parete . Le due pareti sono inargentate internamente e tra loro è fatto il vuoto . Dunque né per conduzione né per convezione il calore può attraversare le pareti di siffatti recipienti : **nel vuoto non si ha né conduzione né convezione** . Né può avvenire uno scambio di energia termica tra l'esterno e l'interno del thermos mediante emissione di energia raggiante che , come la luce , viene riflessa quasi integralmente dall'argentatura speculare . E' possibile solo uno scambio di calore con l'esterno attraverso la bocca di siffatti vasi . Poiché questa bocca deve essere piuttosto larga per permettere l'introduzione di corpi o apparecchi in studio , i vasi Dewar debbono essere molto profondi .

### **Trasformazione endotermica**

E' quella che avviene mediante assorbimento di calore dall'esterno .

### **Trasformazione esotermica**

E' quella che avviene mediante cessione di calore all'esterno

### **Trasformazioni quasi statiche**

Sono definite come trasformazioni durante le quali il **sistema termodinamico** passa solo attraverso stati di equilibrio . In natura non esistono trasformazioni quasi statiche . Esse rappresentano una **schematizzazione teorica** cui le trasformazioni reali possono più o meno avvicinarsi . La

trattazione delle trasformazioni quasi statiche può essere fatta in maniera semplice e univoca e rappresenta un interessante caso limite per le trasformazioni reali .

### Trasformazioni spontanee

A partire da uno stato di equilibrio **A** un **sistema termodinamico** può allontanarsi da esso per portarsi ad un altro stato ( di equilibrio oppure no ) solo se il sistema stesso non è isolato . Partendo però da uno stato lontano dall'equilibrio , il **sistema termodinamico** , lasciato isolato , compie spontaneamente una trasformazione portandosi in uno stato di equilibrio . Una tale trasformazione si chiama **trasformazione spontanea** . Una trasformazione spontanea non è quasistatica in quanto durante la trasformazione il **sistema termodinamico** non è in equilibrio e lo raggiunge solo nello stato finale .

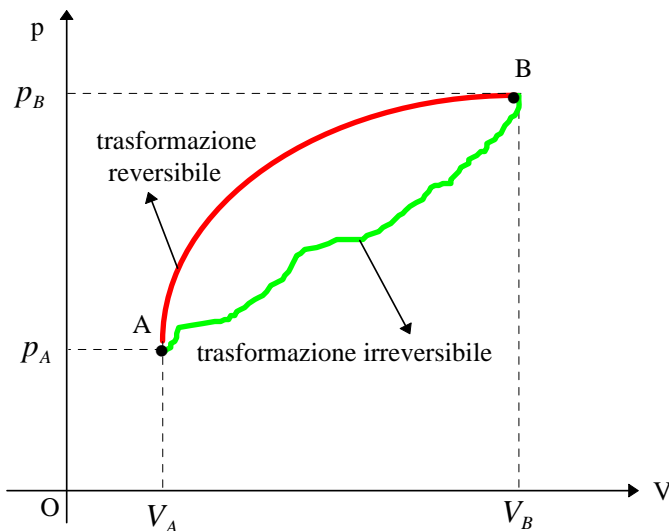
### Trasformazioni lontane dall'equilibrio

Può accadere che un **sistema termodinamico** che si trasforma rimanga sempre lontano dall'equilibrio . Ciò accade quando il **sistema termodinamico** non è isolato né chiuso . Ad esempio , l'atmosfera terrestre o una sua parte ; l'acqua che scorre in un fiume .

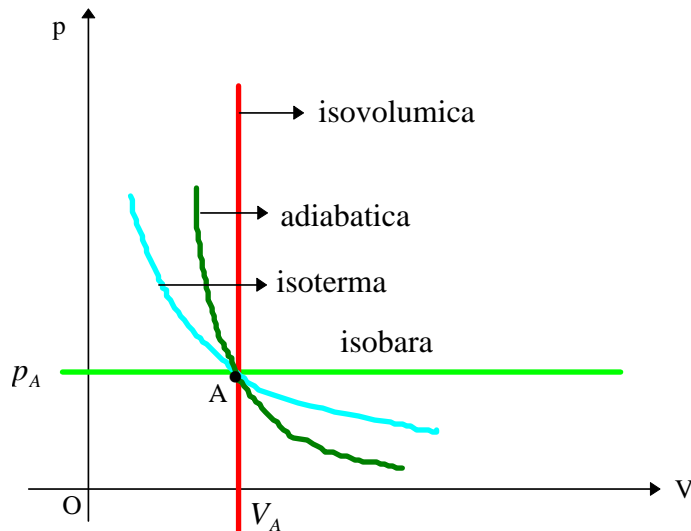
### Trasformazione ciclica

Le trasformazioni cicliche sono trasformazioni nelle quali lo stato fisico iniziale del **sistema termodinamico** coincide con quello finale . Nel piano di Clapeyron una simile trasformazione è rappresentata da un'alone chiusa .

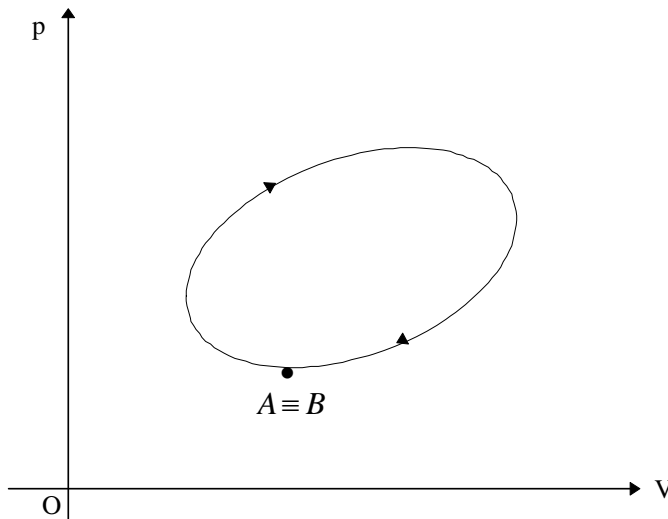
- In termodinamica si chiama **sorgente di calore** qualsiasi corpo che si mantiene ad una temperatura costante qualunque sia la quantità di calore che esso assorbe o cede .



- Una **trasformazione reversibile** tra gli stati A e B si rappresenta nel piano di Clapeyron con una linea continua
- Una **trasformazione irreversibile** tra gli stati A e B si rappresenta con una linea seghettata



Le principali trasformazioni termodinamiche dei gas perfetti nel piano di Clapeyron



**Trasformazione ciclica** di un sistema termodinamico

### Energia interna di un sistema termodinamico

Le molecole di un qualsiasi corpo possiedono **energia cinetica** a causa del loro moto di agitazione termica ed **energia potenziale** a causa delle forze con cui interagiscono tra di loro le molecole. A loro volta le molecole sono costituite da atomi che possiedono **energia cinetica** ed **energia potenziale** e gli stessi atomi sono sistemi complessi pure costituiti da particelle in movimento a cui possiamo attribuire una **energia cinetica** ed una **energia potenziale**. La somma  $U$  di tutte le energie (**cinetica e potenziale**) possedute dalle particelle (molecole, atomi, elettroni, ...) del **sistema termodinamico** considerato si dice **energia interna del sistema termodinamico**.

Quando affermiamo che è variata l'**energia interna** di un **sistema termodinamico** vogliamo dire che è variata qualcuna di tali forme di energia. A temperature non troppo elevate l'energia interna di un **sistema termodinamico** è dovuta quasi esclusivamente all'energia cinetica e potenziale delle sue molecole in quanto possiamo ritenere trascurabile l'energia potenziale e cinetica degli atomi e

degli elettroni . Come **sistema termodinamico** consideriamo un gas . Esso è composto da un numero grandissimo di molecole che si muovono in tutte le direzioni . Questo movimento , che si chiama di **agitazione termica** , porta le molecole ad urtare contro le pareti del recipiente che lo contiene ed anche a scontrarsi le une con le altre . Ogni molecola , avendo un'energia cinetica , dà il proprio contributo all'**energia complessiva** del gas . Ma c'è un'altra forma di energia che entra in giuoco nel determinare quella che si chiama **energia interna** della massa di un gas . E' l' **energia potenziale** , che nasce dalle forze con cui interagiscono tra di loro le molecole . Aggiungendo all'energia potenziale ( **negativa** ) del gas l'energia cinetica ( **positiva** ) di tutte le molecole si ottiene l' **energia interna** del gas . In un gas le distanze tra le molecole sono relativamente grandi e le forze di interazione piuttosto deboli . Di conseguenza l' energia potenziale è , in valore assoluto , molto minore della somma delle energie cinetiche delle molecole . Le particelle di gas si muovono nel recipiente che le contiene come se fossero quasi libere . Al limite , in un gas perfetto le forze tra le molecole sono così deboli che l'energia potenziale può essere trascurata rispetto all'energia cinetica totale . Si può dire che un **gas** si comporta come un **gas perfetto** quando l'energia interna è uguale alla somma delle energie cinetiche di tutte le sue molecole . Ciascuna molecola di questo gas ideale , non essendo soggetta a forze da parte delle altre , si muove di moto rettilineo uniforme fino a quando urta contro una parte del recipiente . Siccome il gas perfetto è , per ipotesi , molto rarefatto , gli urti tra molecole sono molto rari .

Quindi **possiamo tranquillamente immaginare che le molecole di un gas perfetto non si urtino tra loro** . In un gas reale , invece , oltre che con le pareti le molecole interagiscono anche tra di loro e vi sono sempre molecole che si trovano abbastanza vicine da sentire forze attrattive reciproche . In media , quindi , ogni molecola ha , oltre ad un'energia cinetica positiva , un'energia potenziale negativa .<sup>1</sup>

Si comprende perché i **gas reali** , se sono sufficientemente rarefatti , tendono a comportarsi come **gas perfetti** . Quando la **massa volumica** è molto bassa , le molecole sono in media molto lontane tra di loro e la probabilità che una di esse si trovi entro la sfera di azione di un'altra è trascurabile . Il gas si comporta come se le forze di interazione tra le molecole non esistessero , cioè si comporta come un gas perfetto . Concludendo possiamo affermare che nel caso dei **gas perfetti** , le cui molecole hanno un **energia potenziale** che può essere trascurata vale quanto segue : **l' energia interna U di un gas perfetto è uguale alla somma delle energie cinetiche di tutte le sue molecole** . Questo significa anche che l'energia interna U di un gas perfetto è funzione soltanto della temperatura del gas perfetto :

$$U = U(t)$$

<sup>1</sup> L'energia potenziale di una molecola è negativa in quanto essa coincide col lavoro resistente che le forze del campo compiono quando la molecola passa dalla posizione occupata in quell'istante all'infinito .

Il concetto di **energia interna** ha una validità del tutto generale ed è applicabile ad un **sistema termodinamico** di natura qualsivoglia . L ' **energia interna** di un qualsiasi sistema termodinamico dipende dalle **variabili termodinamiche** che sono necessarie e sufficienti per individuare gli stati fisici di equilibrio del **sistema termodinamico** . Questo significa che l ' energia interna **U** è una **funzione di stato** . Poiché nel caso di un fluido omogeneo queste variabili sono due **p** e **V** ( oppure **P** e **T** , oppure **V** e **T** ) possiamo concludere che l'energia interna di una data massa di fluido omogeneo dipende soltanto da **p** e **V** ( oppure soltanto da **p** e **T** oppure soltanto da **V** e **T** ) .

L ' energia interna è definita a meno di una costante additiva , che scompare quando calcoliamo differenze di energia interna 
$$\Delta U = U_f - U_i$$
 .

Dell'energia interna di un **sistema termodinamico** possiamo dare anche la seguente definizione macroscopica . Consideriamo un **sistema termodinamico** in un involucro adiabatico . Si definisce **energia interna** di un **sistema termodinamico** una **funzione di stato U** la cui variazione durante una qualsiasi trasformazione adiabatica è uguale al lavoro eseguito dalle forze esterne per farlo passare dallo stato iniziale  $U_i$  a quello finale  $U_f$  :

$$L_{i \rightarrow f}^{(est)} = \Delta U = U_f - U_i$$

L ' energia interna di un **sistema termodinamico** può aumentare o diminuire secondo che il lavoro esterno è positivo o negativo . E' da sottolineare che , parlando dell'energia interna , non si deve tenere conto dei moti macroscopici del **sistema termodinamico** e dell'effetto che esercitano su di esso i campi di forze esterni . L ' energia interna dipende solo dai parametri termodinamici che caratterizzano lo stato interno del corpo e quindi non può dipendere dal suo moto macroscopico e dalle forze esterne agenti sul corpo .

## L ' espressione del lavoro in termodinamica

Un **sistema termodinamico** è soggetto a **forze esterne** esercitate dall'ambiente che lo circonda . Durante una trasformazione del sistema queste forze possono compiere un lavoro descritto , come in meccanica , da << **forza x spostamento** >> o da altri prodotti aventi uguale significato fisico ( ad esempio << **pressione x volume** >> ) . Il lavoro  $L_e$  compiuto dalle forze esterne durante la trasformazione può essere di natura puramente meccanica , o anche di natura elettrica , magnetica e così via .  $L_e$  si calcola usualmente tra uno stato di equilibrio iniziale ed uno finale .

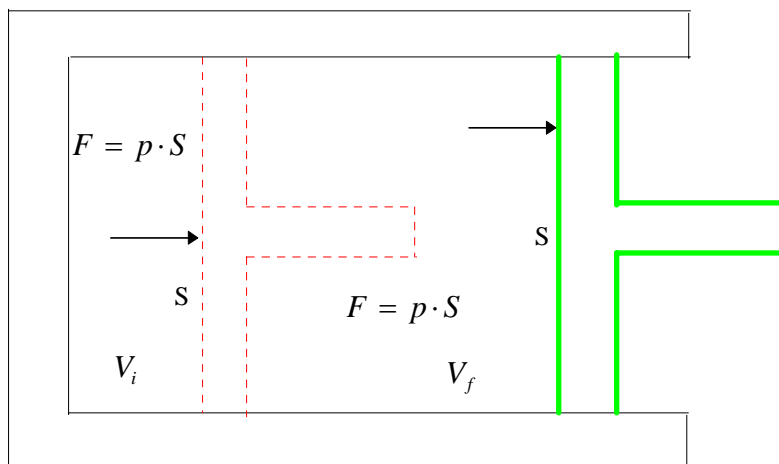
nella pratica è conveniente vedere il **sistema termodinamico** come artefice del lavoro svolto . Ciò conduce a definire come **lavoro termodinamico** la quantità 
$$L = -L_e$$
 .

Il calcolo del lavoro va condotto mediante la definizione data in meccanica , tenendo conto delle diverse espressioni che si incontrano a seconda del fenomeno che viene studiato .



Quando un **sistema termodinamico** si espande ( non nel vuoto ) esso compie un lavoro spostando il mezzo circostante . Per semplicità noi faremo riferimento ad un gas contenuto in un cilindro di base  $S$  munito di uno stantuffo mobile a perfetta tenuta che possa scorrere senza attrito . Il gas esercita una pressione e quindi una forza contro le pareti interne del cilindro e queste , a loro volta , esercitano una forza uguale e contraria sul gas . Supponiamo che il gas sia inizialmente in equilibrio in modo che la sua pressione  $p$  uguagli quella esterna ed occupi un volume  $V_i$  . La forza  $F$  che agisce sullo stantuffo è dovuta alla pressione  $p$  esercitata dal gas sull'area  $S$  della testa dello stantuffo , ed il suo valore è  $F = p \cdot S$  . Limitiamoci a considerare una trasformazione ove la pressione  $p$  non vari ( aumentando , ad esempio , la sua temperatura riscaldandolo ) . Supponiamo che l'espansione del gas nel cilindro faccia spostare lo stantuffo di un tratto  $h$  mettendo a disposizione del gas un volume  $V_f$  . Il lavoro compiuto dal gas sull'ambiente circostante ci viene fornito dalla seguente formula :

$$L = F \cdot h = p \cdot S \cdot h = p \cdot V = p \cdot (V_f - V_i)$$



L' **ambiente esterno** compie sul gas un lavoro opposto pari a :

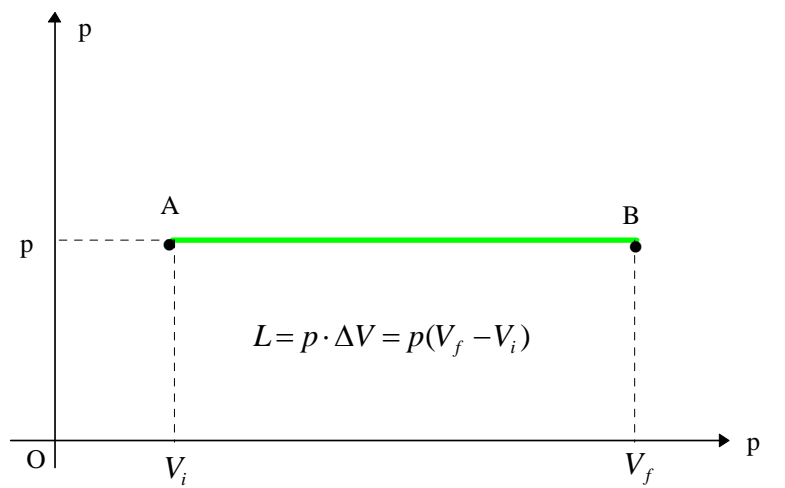
$$L_e = -L = -p \cdot (V_f - V_i) = p \cdot (V_i - V_f)$$

Il lavoro è **positivo** ( $L > 0$ ) quando il **sistema termodinamico** si espande ( $\Delta V > 0$ , cioè quando  $V_f > V_i$ ), cioè quando è il gas a compiere un lavoro sull' **ambiente esterno** . Il lavoro è **negativo** ( $L < 0$ ) quando il **gas** viene compresso ( $\Delta V < 0$ , cioè quando  $V_f < V_i$ ), cioè quando è l' **ambiente esterno** a compiere lavoro sul gas . Possiamo mettere in evidenza il lavoro compiuto dal gas espandendosi a pressione costante con una rappresentazione grafica riportando i volumi in ascissa e le pressioni di ordinate ( piano di Clapeyron ) . Il lavoro compiuto dal gas durante l'espansione è dato numericamente dall'area del rettangolo . Se durante l' espansione ( o la compressione ) la pressione del gas varia il calcolo diventa più complicato . In ogni caso il lavoro compiuto dal gas durante l'espansione è dato numericamente dall'area del trapezoide . ne segue che per conoscere il lavoro compiuto in una trasformazione non basta conoscere i dati ( pressione ,

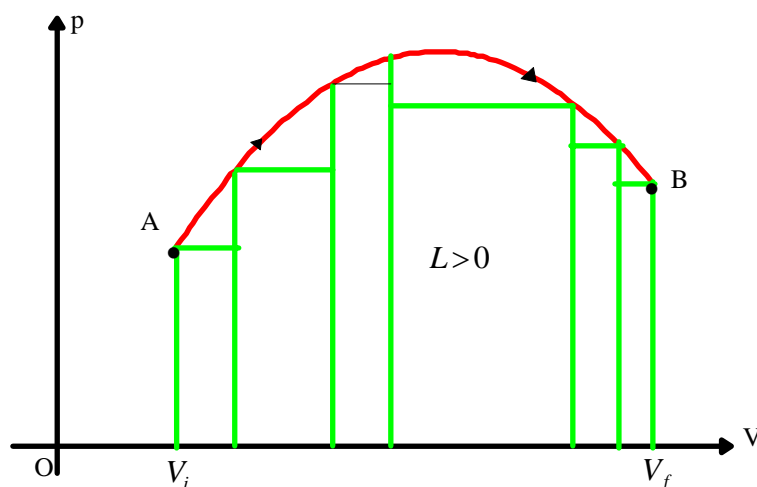
volume , temperatura , ... ) relativi ai soli stati iniziali e finali , ma bisogna conoscere tutta la trasformazione che porta dallo stato iniziale a quello finale . Nel caso di una **trasformazione ciclica** il lavoro è dato numericamente dall'area delimitata dalla curva chiusa che individua la trasformazione ciclica . Si consideri una sostanza omogenea e pura i cui stati di equilibrio siano rappresentabili nel piano di Clapeyron . Si supponga che per un intervento esterno il volume  $V$  del **sistema termodinamico** venga variato della quantità infinitesima  $dV$  . Il lavoro termodinamico infinitesimo fatto dal **sistema termodinamico** durante una qualsiasi trasformazione ci viene dato dalla seguente relazione :  $dL = p \cdot dV$

Per una trasformazione finita la precedente espressione assume la forma :  $L_{A \rightarrow B} = \int_{V_A}^{V_B} p \cdot dV$

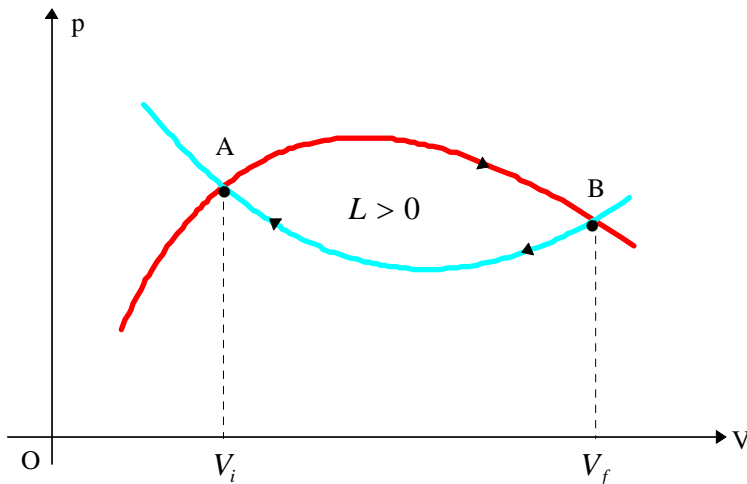
Se la trasformazione avviene a pressione costante abbiamo :  $L_{A \rightarrow B} = p \cdot (V_B - V_A)$



Rappresentazione grafica del lavoro compiuto da un gas che si espande a **pressione costante**



Rappresentazione grafica del lavoro compiuto da un gas che si espande con pressione variabile



Rappresentazione grafica del lavoro compiuto da un gas che compie una **trasformazione ciclica**

## Il calore e l'energia molecolare

In precedenza abbiamo definito la quantità di calore in **maniera operativa**, cioè come quella grandezza fisica che viene misurata col calorimetro. In questo paragrafo e nei successivi approfondiremo la questione fino a concludere che il calore è **energia**.

Se un **sistema termodinamico** è racchiuso in un involucro adiabatico, l'unico modo per variare la sua energia interna è di fornirgli un **lavoro macroscopico** e questo si può ottenere facendo variare i parametri esterni. Se invece il **sistema termodinamico** non è isolato adiabaticamente la variazione di energia interna si può ottenere anche in altri modi. Ad esempio ponendo in contatto un corpo caldo ed uno freddo; energia interna passa dal corpo caldo al corpo freddo senza eseguire un lavoro macroscopico. **Il processo di scambio di energia interna tra due corpi a contatto ed aventi temperature diverse senza che vi sia produzione di lavoro macroscopico (esterno) è detto scambio di calore.** L'energia trasmessa ad un **sistema termodinamico** dall'**ambiente esterno** per scambio di calore è detta **quantità di calore** o semplicemente **calore** ricevuto dal **sistema termodinamico**. La variazione di energia interna di un corpo per scambio di calore è dovuta anch'essa ad un lavoro di certe forze esterne. Ma questo non è un lavoro macroscopico legato alla variazione dei parametri macroscopici esterni. Esso è un **lavoro microscopico**, somma dei lavori forniti dalle forze molecolari con cui le molecole e gli atomi dell'**ambiente esterno** agiscono sulle molecole e sugli atomi del **sistema termodinamico**. Non ha senso in termodinamica parlare di **calore posseduto da un corpo**. Il calore è energia di transito. Esso fluisce da una parte di un corpo ad un'altra o da un corpo ad un altro a causa della sola differenza di temperatura. Quando questo flusso è cessato non esiste più alcun motivo per usare la parola calore. E' altrettanto sbagliato parlare di **calore posseduto da un corpo** come lo sarebbe parlare di **lavoro posseduto da un corpo**.

L'effettuazione di lavoro ed il flusso di calore sono metodi mediante i quali l'energia interna di un corpo viene fatta variare . E' impossibile separare o dividere l'energia interna in una parte meccanica ed in una parte termica . Abbiamo detto che , quando un corpo viene posto a contatto con un altro freddo , le molecole del primo cedono energia alle molecole del secondo , finché l'energia cinetica media molecolare non diventa uguale per tutti e due i corpi . Poiché la temperatura è proporzionale all'energia cinetica media delle molecole , l'equilibrio finale comporta che la temperatura dei due corpi diventi uguale . In base a questa interpretazione il corpo più caldo cede energia al corpo più freddo e , come conseguenza di questo passaggio , la temperatura del primo diminuisce mentre quella del secondo aumenta . Ciò che determina una variazione di temperatura di un corpo è l'acquisto o la cessione di una data quantità di energia che , ripartendosi fra le sue molecole , ne aumenta o ne diminuisce l'energia cinetica media . Ciò che abbiamo chiamato **calore** è **energia** . Si comprende meglio la relazione esistente tra le grandezze empiriche temperatura e quantità di calore . La temperatura fornisce una misura dell'energia cinetica media di traslazione che in media possiede ogni molecola ; la quantità di calore misura l'ammontare complessivo di energia ( cinetica e potenziale ) che le molecole acquistano ( o cedono ) dall ' **ambiente esterno** nel loro insieme .