

Primo Principio della Termodinamica

Indice generale

Introduzione.....	2
Termologia.....	3
Primo principio della termodinamica.....	4
Energia interna.....	6
Gas ideale.....	6
Sistema generico.....	6
Energia cinetica.....	7
Altri tipi di energia.....	7
Trasformazioni semplici.....	8
Comportamento dei gas reali.....	9
Ciclo di Carnot.....	12
Rendimento.....	14
Sistemi aperti.....	15
Bibliografia.....	15

Introduzione

La termodinamica si occupa principalmente dello studio delle trasformazioni di un sistema da uno stato di equilibrio all'altro, dove per equilibrio si intende:

- *Equilibrio meccanico*: nessuna forza o momento
- *Equilibrio chimico*: nessuna reazione in corso
- *Equilibrio termico*: nessun gradiente di temperatura

Solitamente la trasformazione avviene perché vengono modificati dei *vincoli*, ad esempio viene ridotto il volume del recipiente, aperto un foro, sbloccato un pistone. Da questo punto di vista la termodinamica è un'estensione del principio di conservazione dell'energia, che a sua volta deriva dall'invarianza delle leggi della fisica rispetto al tempo (Teorema di Noether). Perciò le modifiche ai vincoli determinano quali sono le *funzioni di stato* che entrano in gioco, e quali grandezze si conservano.

Esempio: un sistema isolato è composto da N particelle confinate in un pistone con due "camere" separate, tali che $V_{TOT} = V_1 + V_2$. Se il setto separatore è mobile, diatermico (cioè ottimo conduttrice di calore) e impermeabile, le quantità rilevanti sono l'energia interna totale U_{TOT} e il volume totale V_{TOT} . Se invece la parete mobile permettesse anche il passaggio di particelle dalla camera V_1 alla camera V_2 (rimozione del vincolo "parete impermeabile") allora sarebbe significativa anche la conservazione del numero totale di particelle, cioè $N_{TOT} = N_1 + N_2$. Al contrario, se la parete fosse fissa e adiabatica (nessun passaggio di calore), le due camere non potrebbero scambiare né calore né lavoro tra loro, per cui la conservazione di U_{TOT} e V_{TOT} non sarebbero più significative. In questo caso (supponendo che la parete sia permeabile) solamente la conservazione di N_{TOT} sarebbe utile ai fini dell'evoluzione del sistema.

Partendo dal principio di conservazione dell'energia su scala macroscopica, la termodinamica postula l'esistenza di un'energia interna **U**, che per principio si assume costante per un sistema in **quiete** e **isolato**. Come vedremo in seguito, l'espressione di tale U resta spesso implicita. Per adesso limitiamoci solo a ricordare che, se il sistema è un gas ideale, le sue coordinate termodinamiche sono legate tra loro dalla ben nota equazione di stato dei gas perfetti:

$$PV = nRT$$

Dove P è la pressione, V il volume, n il numero di moli, R la costante dei gas perfetti e T la temperatura.

Termologia

Per un sistema termodinamico descrivibile tramite le variabili P , V , T , si definisce **lavoro compiuto** dal sistema il lavoro compiuto dalle forze esterne applicate sul sistema. Se il sistema è vicino all'equilibrio, la forza esterna è uguale a quella del sistema, per cui è possibile integrare il lavoro infinitesimale $F \cdot ds$ sulla superficie del sistema (se la pressione P è uniforme all'interno del sistema):

$$dW = P \cdot dV \quad \text{per cui se } P \text{ è costante:} \quad W = P \cdot \Delta V$$

Al contrario, se il sistema è lontano dell'equilibrio, il lavoro andrà calcolato tenendo conto delle sole forze esterne (e non quelle del sistema).

Definiamo **calore assorbito** da un sistema (C è la capacità termica) la quantità:

$$\Theta Q = C \cdot dT \quad \text{per cui se } C \text{ è costante:} \quad Q = C \cdot \Delta T$$

dove il simbolo ΘQ enfatizza che il calore non è un *differenziale esatto*.

La capacità termica C vale $m \cdot c$ per i sistemi solidi o liquidi, dove c è il *calore specifico*. Per i sistemi aeriformi si ha invece:

$$\begin{aligned} C &= n \cdot c_v && (c_v \text{ è il } \textit{calore molare} \text{ a volume costante}) \\ C &= n \cdot c_p && (c_p \text{ è il } \textit{calore molare} \text{ a pressione costante}) \end{aligned}$$

Ricordiamo anche la relazione $Q = \Delta m \cdot \lambda$, che fornisce il *calore latente* di una trasformazione di stato (esempio: calore di ebollizione). Soprassediamo invece sui concetti di *dilatazione volumetrica* e *dilatazione lineare*, qui non necessari.

Se la trasformazione avviene in modo quasi statico (vedi sotto) il lavoro $W_{AB} = P \cdot \Delta V$ può essere interpretato come l'area sottesa nel grafico PV (P in ordinata, V in ascissa) quando il sistema passa dallo stato A allo stato B: tale lavoro è positivo se $V_A > V_B$ (espansione) e negativo se $V_B > V_A$ (compressione). Per convenzione si assume di solito:

- Lavoro: positivo quando compiuto *dal* sistema sull'ambiente
- Calore: positivo quando assorbito *dal* sistema (cioè ceduto dall'ambiente)

E' anche utile ricordare la definizione di **trasformazione reversibile**:

- Quasi statica: la trasformazione è così lenta che il sistema è sempre in equilibrio
- Conservativa: tutte le forze che agiscono durante il processo sono conservative

Si capisce quindi che una trasformazione quasi statica non è in genere reversibile, perché spesso entrano in gioco forze non conservative, per cui affermare che "il sistema è sempre in equilibrio" non basta a dire che una trasformazione è anche reversibile. Inoltre, se una trasformazione non è nemmeno quasi statica, allora le coordinate termodinamiche del sistema non sono definite in modo continuo, per cui il lavoro $dW = P \cdot dV$ può essere definito solo tenendo conto della pressione esterna (se nota).

Primo principio della termodinamica

Il primo principio della termodinamica può essere visto come uno dei tanti modi di esprimere la legge di conservazione dell'energia. Infatti, se supponiamo di sapere *già* che **lavoro** e **calore** sono forme di energia e indichiamo con **U** l'energia interna di un sistema, è evidente che un'espressione del tipo (a meno delle convenzioni sui segni):

$$U = Q + W$$

è un caso particolare di applicazione del principio conservazione dell'energia. Ma allora perché è necessario introdurre il primo principio della termodinamica? Per capirlo ricordiamo che in meccanica la conservazione dell'energia ha una forma del genere:

$$\Delta E_{\text{POTENZIALE}} + \Delta E_{\text{CINETICA}} + \Delta E_{\text{ELETTRICA}} + \dots + \Delta E_{\text{CHIMICA}} + \Delta E_{\text{PERDUTA}} = 0$$

ovvero, tutte le volte che entrano in gioco forze non conservative, ci si interessa al solo bilancio energetico delle energie *misurabili*, facendo un unico minestrone di tutto ciò che sfugge al controllo (attriti, correnti passive, urti non perfettamente elastici ecc.). In altre parole, prima della termodinamica, il calore non veniva considerato una forma di energia ma quasi un fenomeno indesiderato, relegato nell'ambito della calorimetria.

La corrispondenza tra *calore* e *lavoro* è una scoperta legata al seguente fenomeno: se un sistema termodinamico esegue una trasformazione ciclica, alla fine del ciclo si ha sempre, qualsiasi sia il sistema (un'auto, una candela, una stella):

$$Q / W = 4,186 \quad (\text{se il calore è misurato in Calorie})$$

dove 4,186 è una costante universale. Fu la scoperta di questa relazione a suggerire che il calore è una forma di energia. Le due grandezze sono infatti definite in modo indipendente, tant'è che storicamente venivano espresse in modo diverso: il calore in Calorie (dalla termologia), il lavoro in Joule (dalla meccanica). Fu la scoperta di questa costante universale a suggerire di porre 1 caloria pari a 4,186 Joule, permettendo così di esprimere calore e lavoro nella stessa unità di misura. In tal modo l'ultima relazione diventa $Q/W=1$, ovvero:

$$Q - W = 0 \quad (\text{se il calore è misurato in Joule})$$

A questo punto è lecito immaginare che esista una funzione di stato **U** tale che

$$\Delta U = Q - W$$

Infatti, dire che al termine di un ciclo si ha " $Q-W=0$ " equivale a dire che la quantità " $Q-W$ " è una funzione di stato, poiché quando il sistema torna nello stesso stato (definizione di ciclo), una funzione di stato deve assumere lo stesso valore ($\Delta U = 0$). Si capisce così che il primo principio della termodinamica può essere interpretato come la **definizione di energia interna**, suggerita dalla scoperta della relazione $Q/W = 4,186$. Ciò permette di definire la quantità ΔU in maniera sperimentale, senza la necessità di avere un'espressione esplicita della funzione $U(\text{stato})$. Il modo più semplice di misurare ΔU consiste nel considerare un processo adiabatico ($Q=0$), da cui si ha direttamente $\Delta U = -W_{\text{SIS}} = W_{\text{AMB}}$.

In altre parole in termodinamica i ruoli si invertono: in meccanica classica la grandezza $\Delta E_{\text{PERDUTA}}$ descrive l'energia dei fenomeni non identificati (calore o simili), mentre in termodinamica è l'energia interna a restare implicita. In linea di principio l'energia interna U dovrebbe coincidere (a meno di una costante additiva) con la somma di tutte le energie degli elementi del sistema, ovvero cinetica, potenziale, interazione tra molecole, forze elettrochimiche, escludendo solo gli aspetti "macroscopici" (energia cinetica o potenziale del sistema nella sua interezza). Nella pratica però *non* viene data un'espressione esplicita dell'**energia interna** U , ma essa viene definita proprio come:

$$\Delta U(A \rightarrow B) = U(B) - U(A) = (Q_B - W_B) - (Q_A - W_A) = Q_{AB} - W_{AB}$$

Questo almeno in generale: in alcuni casi particolari, quando sono note le caratteristiche intrinseche del sistema, allora è possibile fornire un'espressione esplicita dell'energia U . Chiariremo questo aspetto nel prossimo capitolo.

Energia interna

In generale l'energia interna di un sistema è la somma di due contributi: energia cinetica E_c ed energia potenziale U_p totale delle molecole. Tali energie sono misurate rispetto al sistema di riferimento del sistema, per cui l'energia del sistema inteso come "corpo solido" è trascurabile. Ad esempio, se sollevo l'intero sistema di qualche metro, la sua energia potenziale gravitazionale aumenta, ma l'energia interna U si considera invariata.

Gas ideale

Nel caso dei gas ideali è facile dedurre che $U = U(T)$, ovvero che l'energia interna dipende solo dalla temperatura. Infatti è possibile far espandere lentamente un gas "quasi perfetto" (cambiando P e V) a temperatura costante senza compiere lavoro né scambiare calore, per cui $\Delta U = 0$. Da ciò segue facilmente che $U = U(T)$, ovvero che l'energia interna dipende solo dalla temperatura e quindi

$$\text{(I)} \quad \partial Q = P \cdot dV + dU(T) \quad (\text{per un gas ideale})$$

dalla quale si possono ricavare le espressioni esplicite per i *calori molari* c_p e c_v , ovvero:

$$c_v = (1/n) \cdot (dU/dT) \quad c_p = (p \cdot dV)/(n \cdot dT) + c_v$$

da cui si ottiene la relazione di Mayer, ovvero: $c_p - c_v = R$, valida per i gas ideali.

La definizione di calore molare a volume costante permette anche di esprimere U come:

$$dU = n \cdot c_v \cdot dT \quad (\text{per un gas ideale})$$

Sistema generico

Nel caso di un generico sistema (solido, liquido o gassoso) è lecito assumere che esista una qualche **equazione di stato** del tipo:

$$F(P,V,T) = \text{costante}$$

questo perché, una volta note le coordinate P,V,T del sistema, lo stato del sistema è determinato senza ambiguità, quindi la funzione di stato (anche se ignota) deve assumere sempre lo stesso valore nel punto P,V,T , qualsiasi sia il modo in cui il sistema è giunto in quello stato. Perciò, qualsiasi sia la funzione F , le tre variabili P,V,T non sono indipendenti, ovvero possiamo usarne solo due per determinare la terza "invertendo" in modo opportuno la funzione F . Scegliendo ad esempio di identificare lo stato del sistema tramite le variabili V,T , l'energia interna di un generico sistema si può scrivere come $U = U(V,T)$, da cui si ottiene:

$$c_v = (1/n) \cdot (\delta U / \delta T)|_v \quad (\text{calore molare a volume costante})$$

che generalizza l'espressione simile valida per i gas ideali.

Energia cinetica

Analizzando la distribuzione delle velocità di un gas ideale si trova una sorta di curva a campana, il cui valore massimo è proporzionale alla temperatura T del sistema. Si dimostra inoltre che:

$$E_c = (3/2) \cdot K \cdot T \quad (\text{per una mole di gas ideale})$$

rappresenta proprio l'energia cinetica media delle molecole del gas, che nel caso di un gas ideale coincide con l'energia interna U (perché l'energia potenziale delle molecole è trascurabile). Osserviamo inoltre che tale E_c è solitamente pari alla somma di tre termini: velocità traslazionale, rotazione delle molecole e vibrazione delle molecole. Per questo motivo alcuni parametri caratteristici di un gas ideale, come ad esempio c_v e c_p , dipendono dalla forma delle molecole (gas monoatomico, gas biatomico ecc.).

Altri tipi di energia

Un altro modo di capire che l'energia interna U è quasi sempre definibile solo in virtù delle sue variazioni ΔU consiste nel ricordare che tutte le forme di energia sono note a meno di una costante additiva, fissata dal sistema di riferimento. Per cui, anche qualora U fosse esplicita, si preferisce lavorare solo con le sue variazioni ΔU e non con i suoi valori assoluti.

Inoltre la definizione di energia dipende dal contesto: se si lavora a livello molecolare la componente *potenziale* U_p di U (dov'è $U = U_p + E_c$) rappresenta l'energia di coesione della sostanza, ovvero l'energia che tiene insieme molecole diverse (interazioni elettrostatiche). Se si lavora a livello atomico, allora diventa significativa anche l'energia chimica delle singole molecole, ovvero le interazioni forti che tengono assieme i singoli atomi, compresa l'energia cinetica degli elettroni e l'energia potenziale delle cariche elettriche di ogni atomo. In ogni caso, per quanto numerose siano le forme di energia interna, durante una trasformazione termodinamica solitamente interessano solo quelle che variano durante il processo, ovvero:

**L'energia U può essere pensata come quella parte dell'energia interna totale
che può variare durante il processo termodinamico in esame**

Trasformazioni semplici

Come già visto, per un generico sistema bastano spesso due sole variabili per definirne lo stato. Per convenzione si sceglie solitamente la coppia PV, ovvero il **piano di Clapeyron**. Tale piano è solo una delle scelte possibili: sarebbe altrettanto corretto descrivere il sistema in virtù delle coordinate TV oppure PT.

A rigore però non ha senso tracciare il grafo di una trasformazione termodinamica *reale* (cioè *non* quasi statica) perché in ogni istante lo stato del sistema sarebbe una "macchia" di valori possibili. Per questo motivo la termodinamica si concentra soprattutto sulle trasformazioni **quasi statiche**. Inoltre, siccome la maggior parte delle applicazioni riguardano sistemi nello stato aeriforme, che sono ben approssimati dal modello dei gas ideali, si assume spesso che il sistema sia un **gas ideale**. In questo contesto si identificano alcuni tipi di trasformazioni particolarmente semplici:

- Isobara (pressione costante): segmento orizzontale (per qualsiasi sistema)
- Isocora (volume costante): segmento verticale (per qualsiasi sistema)
- Isoterma (temperatura costante): ramo di iperbole (solo per i gas ideali)
- Adiabatica (nessuno scambio di calore): *vedi più avanti*

Dove osserviamo che, dato un generico punto sul piano PV, la sua distanza dall'origine degli assi è spesso indicativa della temperatura. Infatti, se due punti si trovano su isoterme diverse, l'iperbole più vicina all'origine degli assi è associata alla temperatura inferiore (vedasi figura 3).

Tracciando le trasformazioni sopra elencate sul piano di Clapeyron si ottiene:

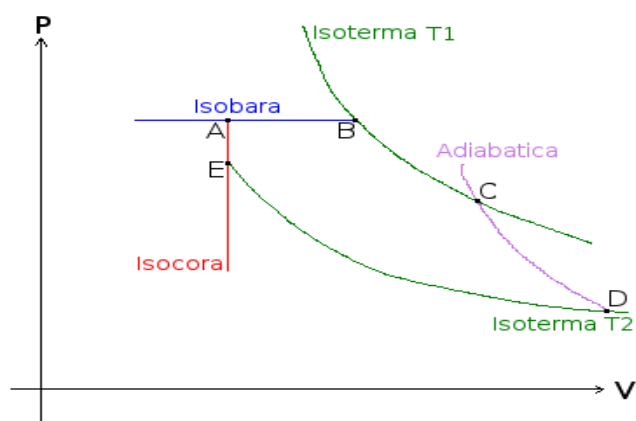


Figura 1: esempio di trasformazione ciclica tra gli stati A,B,C,D,E

Adiabatica: per i gas ideali, ponendo $\delta Q = 0$ nella (I), si ottiene (dopo alcuni passaggi) che durante una trasformazione *adiabatica* valgono le seguenti relazioni:

$$T \cdot V^{\gamma-1} = \text{costante}$$

$$P \cdot V^{\gamma} = \text{costante}$$

$$T \cdot P^{(1/\gamma)-1} = \text{costante}$$

dove si pone $\gamma = c_p / c_v$. In particolare, la relazione " $P \cdot V^{\gamma} = \text{costante}$ " identifica la curva dell'adiabatica di figura 1 (colore **viola**). La trasformazione adiabatica può essere vista come un caso particolare di *trasformazione politropica*, il cui studio esula dal presente testo.

Comportamento dei gas reali

Molti gas reali si comportano quasi come gas ideali, soprattutto negli stati che approssimano bene le condizioni di gas perfetto (molecole lontane tra loro e interazione quasi nulla), il che accade per alte temperature, grandi volumi e basse pressioni. A tal fine si definisce **temperatura critica** T_c la temperatura per cui finché $T > T_c$ il gas approssima un gas ideale.

Quando un gas reale viene **compresso** a temperatura costante, invece di muoversi lungo un'isoterma (comportamenti dei gas ideali) si osserva un comportamento del tipo:

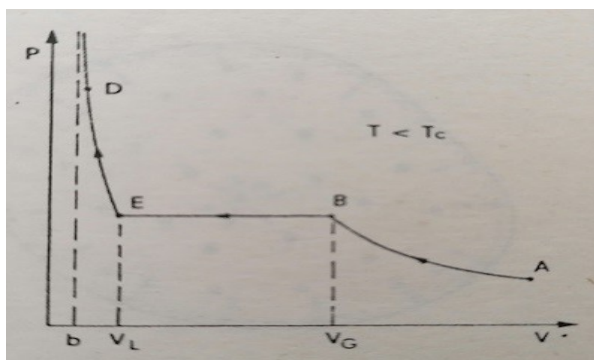


Figura 2: compressione di un gas reale (da destra a sinistra)

all'inizio della compressione il gas si muove lungo l'isoterma ideale (da A a B), poi inizia a cambiare stato e diventare liquido (B → E): la transizione avviene a pressione costante (*tensione di vapore saturo*) e sottrae calore al sistema (*calore latente*). Al termine del processo, quando il gas è completamente liquido, la curva torna a muoversi lungo un'altra isoterma, più verticale della precedente (E → D). Ciò indica che il volume del sistema inizia ad avvicinarsi al valore minimo consentito, ovvero al volume "intrinseco" occupato dalle sue molecole (detto anche *covolume*). In termini microscopici significa che il volume in cui "il gas è presente" è del tipo $(V - b)$, ovvero è un "po' minore" del volume ad disposizione (dove b è proporzionale al covolume). Ripetendo il procedimento di compressione per diverse temperature si ottengono una serie di curve come in figura 3:

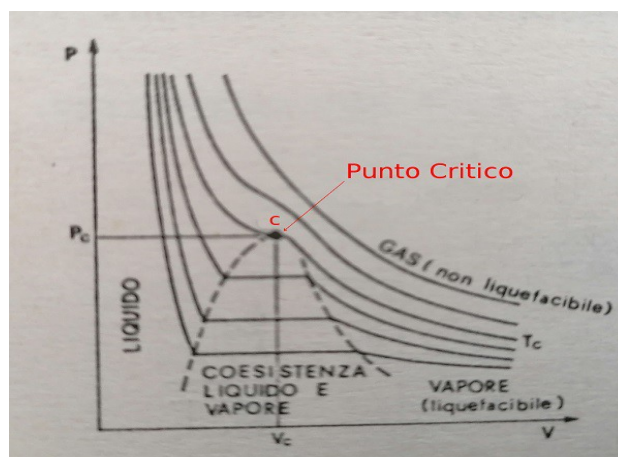


Figura 3: compressione di un gas reale a diverse temperature

Come si vede, per alte temperature ($T > T_c$), la curva assomiglia ad un'isoterma ideale, come per i gas ideali. Nel **punto critico** C invece il comportamento cambia, perché la quantità di molecole allo stato liquido non è più trascurabile. Per questo motivo le coordinate del punto critico sono importanti, e vengono solitamente indicate come P_c, V_c, T_c .

Partendo dall'assunto che il volume "effettivo" del gas sia pari a $V-b$, **Van der Waals** ha formulato una legge che descrive abbastanza bene i gas reali, ovvero:

$$(II) \quad (P + an^2/V^2) \cdot (V - nb) = nRT$$

dove i parametri a, b sono caratteristici del gas in esame. Il termine V^2 è giustificato da ragionamenti microscopici (vedasi Potenziale di Lennard-Jones), ed è causato dalle molecole sulla superficie, le quali vengono attratte verso l'interno del gas a causa delle forze intermolecolari debolmente attrattive: ciò fa sì che il gas eserciti una sorta di pressione "su se stesso", rappresentata dal termine a/V^2 . Si può dimostrare che a, b sono legate alle coordinate del punto critico:

$$a = 3 \cdot V_c^2 \cdot P_c$$

$$b = V_c / 3$$

La curva di Van der Waals approssima bene i gas reali, tranne durante il processo di liquefazione, ovvero nella fase di **vapore saturo**. In tal caso la curva del gas reale si muove lungo un'isobara, mentre la formula di Van der Waals prevede una sorta di andamento ondulatorio. In realtà il gas "tenta di seguire" proprio la curva di Van der Waals: quando il gas è quasi tutto liquido, esso può assorbire un po' di calore restando nello stato di *liquido surriscaldato* (brevi tratti **blu**), per cui la curva segue per un po' l'andamento di un'isoterma ideale. Allo stesso modo, quando è quasi del tutto aeriforme, esso può cedere un po' di calore e restare nello stato di *gas soprasaturo* (brevi tratti **rossi**).

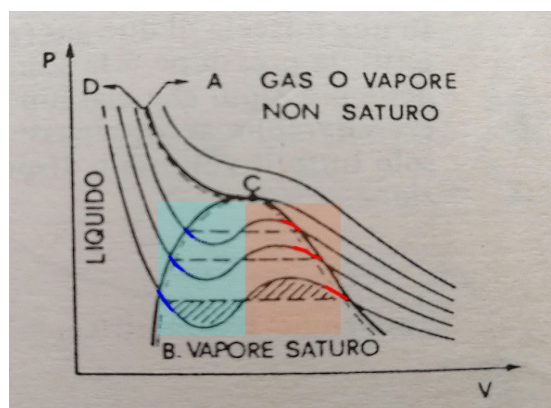


Figura 3: liquido surriscaldato e gas soprasaturo

Un modo di ottenere la curva reale da quella di Van der Waals consiste nel prendere il *valor medio* della pressione di Van der Waals nella fase di vapore saturo, rappresentato dai segmenti orizzontali tratteggiati di figura 3. In questo modo si ottiene un valore che approssima molto bene la tensione di vapore saturo (isobare tratteggiate in figura 3).

Ciclo di Carnot

Un classico esempio di applicazione del primo principio della termodinamica è il funzionamento della macchina ideale di Carnot. Si tratta di una macchina che assorbe calore Q_c da una sorgente (calda) per produrre del lavoro W . Parte del calore scambiato, indicato da Q_f , si assume ceduto ad un'altra sorgente (fredda). Ad ogni ciclo la macchina torna allo stato iniziale, per cui tutte le sue funzioni di stato (compresa l'energia interna) restano invariate:

$$W = Q_c - Q_f \quad (\text{perché } \Delta U = 0)$$

Trattandosi di una macchina ideale possiamo decidere che il sistema sia un **gas ideale**, e che tutte le trasformazioni siano quasi statiche e prive di attrito, ovvero **reversibili**.

Di solito si considera un ciclo composto da due trasformazioni isoterme e due trasformazioni adiabatiche, come in figura 4:

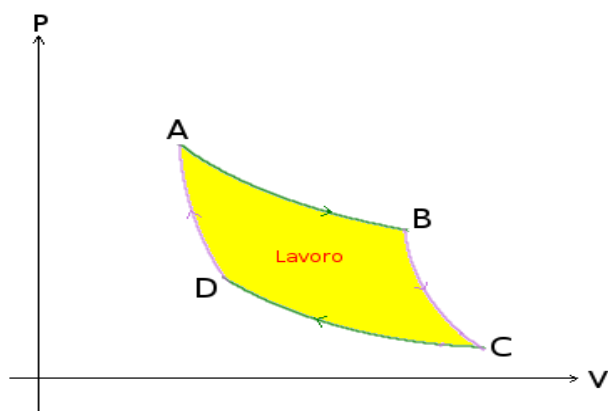


Figura 4: ciclo di una macchina di Carnot ideale

Poiché le trasformazioni sono quasi statiche, ad ogni istante la pressione P_{AMB} che compie lavoro eguaglia la pressione P del gas, per cui vale $dW = P \cdot dV$ e il lavoro compiuto in un ciclo è pari all'area interna del grafo. Infatti nelle trasformazioni di "andata" ($A \rightarrow B \rightarrow C$) il lavoro è positivo (dV positivo), mentre nelle trasformazioni di "ritorno" ($C \rightarrow D \rightarrow A$) il lavoro è negativo (dV negativo), per cui i due integrali del differenziale dW hanno segni opposti: la loro differenza è pari proprio all'area gialla indicata in figura 4.

Questo spiega perché un motore non può funzionare solo con trasformazioni isoterme, ad esempio muovendosi lungo l'isoterma AB sia all'andata che al ritorno. Se così fosse il grafo si ridurrebbe alla sola curva $AB \rightarrow BA$, la cui area sottesa sarebbe nulla. In altre parole, siccome il lavoro W_{AB} ottenuto durante l'andata sarebbe uguale al lavoro W_{BA} speso durante il ritorno, si avrebbe in totale $W_{CICLO} = W_{AB} - W_{BA} = 0$.

Trattandosi di un gas ideale il lavoro lungo le due isoterme (A → B e C → D) vale:

$$dW = P \cdot dV = (nRT/V) \cdot dV \quad (\text{dalla } PV = nRT)$$

integrando tra gli stati iniziali e finali di ciascuna trasformazione risulta (i valori W_{AB} , W_{CD} , Q_{calda} e Q_{fredda} sono qui intesi come *valori assoluti*, cioè privi di segno):

$$W_{AB} = Q_{calda} = nRT_c \cdot \log(V_B) - nRT_c \cdot \log(V_A) = nRT_c \cdot \log(V_B/V_A)$$

$$W_{CD} = Q_{fredda} = nRT_f \cdot \log(V_C) - nRT_f \cdot \log(V_D) = nRT_f \cdot \log(V_C/V_D)$$

ovvero

$$Q_{calda} / Q_{fredda} = (T_{calda} / T_{fredda}) \cdot (\log(V_B/V_A) / \log(V_C/V_D))$$

Ricordiamo che per le trasformazioni adiabatiche di un gas ideale valgono le relazioni:

$$T_1 \cdot V_1^{\gamma-1} = T_2 \cdot V_2^{\gamma-1} \quad P_1 \cdot V_1^{\gamma} = P_2 \cdot V_2^{\gamma} \quad T_1 \cdot P_1^{(1/\gamma)-1} = T_2 \cdot P_2^{(1/\gamma)-1}$$

applicando la prima di queste equazioni alle due trasformazioni adiabatiche si trova:

$$T_B \cdot V_B^{\gamma-1} = T_C \cdot V_C^{\gamma-1} \quad e \quad T_A \cdot V_A^{\gamma-1} = T_D \cdot V_D^{\gamma-1}$$

ovvero:

$$(T_B)^{1/(\gamma-1)} \cdot V_B = (T_C)^{1/(\gamma-1)} \cdot V_C \quad e \quad (T_A)^{1/(\gamma-1)} \cdot V_A = (T_D)^{1/(\gamma-1)} \cdot V_D$$

dividendo membro a membro le ultime due espressioni si ottiene:

$$(T_B/T_A)^{1/(\gamma-1)} \cdot (V_B/V_A) = (T_C/T_D)^{1/(\gamma-1)} \cdot (V_C/V_D)$$

Ma nel caso di un ciclo si ha $T_A = T_B = T_{calda}$ e $T_C = T_D = T_{fredda}$, perciò:

$$V_B/V_A = V_C/V_D \quad \text{da cui} \quad \log(V_B/V_A) / \log(V_D/V_C) = 1$$

ovvero

$$\text{(III)} \quad Q_{calda} / Q_{fredda} = T_{calda} / T_{fredda} \quad (\text{per una macchina di Carnot})$$

Rendimento

Nel capitolo precedente abbiamo visto per qualsiasi ciclo di una macchina ideale di Carnot, ovvero per qualsiasi macchina termica costituita da un gas ideale e sottoposta a trasformazioni reversibili, vale la relazione:

$$\text{(III)} \quad Q_{\text{calda}} / Q_{\text{fredda}} = T_{\text{calda}} / T_{\text{fredda}}$$

Solitamente il calore Q_c è il calore "speso" per far funzionare la macchina, mentre Q_f è il calore "spreco" perché ceduto all'ambiente. L'ideale sarebbe quindi avere $W \approx Q_c$. Per questo motivo si definisce **rendimento**:

$$\eta = W / Q_c = 1 - (Q_f / Q_c)$$

che per una macchina di Carnot ideale diventa, in virtù della III:

$$\eta = 1 - (T_f / T_c)$$

Poiché il ciclo di Carnot è reversibile è possibile teorizzare anche la macchina inversa, ovvero una *pompa di calore* (o macchina frigorifera) capace di consumare lavoro W (fornito dall'ambiente) per sottrarre calore Q_f al sistema (freddo) e cedere calore Q_c all'ambiente (caldo). In questo caso l'ideale sarebbe avere $W \approx Q_f$, per cui il rendimento è definito in modo diverso:

$$\zeta = Q_f / W = Q_f / (Q_c - Q_f)$$

e viene chiamato **coefficiente di prestazione**, abbreviato come **COP**. Nel caso di una macchina di Carnot si ottiene (sempre dalla III):

$$\zeta = T_c / (T_c - T_f)$$

Le espressioni del rendimento servono sia per scopi pratici (ingegneria, termotecnica, motori a scoppio ecc.), sia per discutere alcune conseguenze del secondo principio della termodinamica, argomento che esula dallo scopo di questi appunti [3].

Sistemi aperti

Il primo principio della termodinamica si applica solitamente a sistemi chiusi, ovvero situazioni in cui non avviene scambio di materia tra sistema e ambiente. Quando questa condizione non è verificata, occorre ragionare caso per caso.

Esempio: un litro d'acqua è contenuto in un recipiente con pareti adiabatiche (nessuno scambio di calore). Una pompa aspira continuamente il vapor d'acqua, facendo in modo che nel contenitore rimanga solo acqua allo stato liquido e una zona di "vuoto". In questa situazione una parte dell'acqua continuerà a sublimare per riempire il vuoto, e nel compiere tale processo dovrà sottrarre calore all'acqua restante, trasformandola in ghiaccio. Una macchina di questo tipo è quindi in grado di applicare lavoro (per aspirare il vapore) allo scopo di sottrarre calore al sistema e quindi produrre ghiaccio.

In questo caso non serve a nulla applicare il primo principio della termodinamica, perché il processo non può procedere all'infinito, nonostante la pompa possa continuare ad aspirare tutto il vapore acqueo che ci piace. Se vogliamo calcolare quanto ghiaccio è possibile produrre in questo modo dobbiamo invece ricorrere alla formula del **calore latente**:

$$m_G \cdot \lambda_f = m_A \cdot \lambda_e$$

dove m_G è la massa del ghiaccio prodotto, λ_f il *calore latente di fusione*, m_A la massa del vapore d'acqua estratto e λ_e il *calore latente di evaporazione*. Per trovare la quantità di ghiaccio m_G prodotta basta sostituire nell'espressione precedente la condizione

$$m_G + m_A = M$$

dove M è la massa totale iniziale dell'acqua.

Bibliografia

- [1] Silvestrini, Mencuccini, *Fisica I Meccanica Termodinamica*, Liguori editore, 1990
- [2] Mazzoldi, Saggion, Voci, *Problemi di Fisica Generale*, Libreria Cortina, 1992
- [3] Stefano Adriani, *Secondo principio della Termodinamica*, 2022
<http://adriani.altervista.org/author/notes.php>
- [4] Nino Zanghì, *Manualetto di Termodinamica*, Università di Genova