

I - IL LAVORO FATTO DA UN GAS

Come abbiamo visto, lo stato di equilibrio termodinamico di un gas omogeneo è individuato solamente da 2 variabili termodinamiche (ad esempio, pressione-volume, temperatura-pressione, temperatura-volume). Tutte le altre grandezze di interesse fisico per il sistema all'equilibrio termodinamico possono essere, infatti, calcolate universalmente se siano note 2 sole variabili (VARIABILI DI STATO). Ad esempio, se p e V sono la pressione e il volume di equilibrio del gas, allora la temperatura è data dalla legge dei gas perfetti (equazione di stato), mentre l'energia totale termica è $U = \frac{3}{2} NKT$.
 $U = \frac{5}{2} NKT$ (a seconda che il gas sia monatomico o bisatomico)

In molti casi siamo interessati a descrivere come succede quando un gas passa da un certo stato A caratterizzato, ad esempio, dalla pressione $p = p_A$ e $V = V_A$ ad uno stato diverso B caratterizzato da $p = p_B$ e $V = V_B$. In un diagramma p - V questi stati sono rappresentati da due punti A e B di coordinate (V, p) date, rispettivamente, da $A \equiv (V_A, p_A)$ e $B \equiv (V_B, p_B)$. Come abbiamo già visto, se il passaggio da A a B avviene in modo sufficientemente graduale, cioè attraverso stati di equilibrio successivi, la TRASFORMAZIONE TERMODINAMICA è rappresentata da una curva continua che unisce i punti A e B nel piano V, p . Supponiamo, ad esempio, di avere inizialmente il gas contenuto in un cilindro di volume V e di voler aumentare il suo volume di una quantità infinitesima dV . Per far questo dovremo spostare il pistone mobile da una quantità infinitesima dx come mostrato in figura 1.

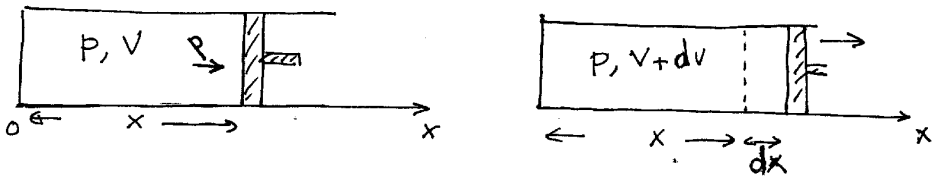


figura 1

Se si vuole che il sistema si trovi in equilibrio, la pressione che dovrà essere esercitata dall'operatore sul pistone mobile dovrà essere pari alla pressione interna del gas. Il lavoro compiuto dal gas sul pistone mobile sarà pari alla forza esercitata dal gas sul pistone che è diretta lungo l'asse x ed è pari a $F = pA$ (A è la superficie del pistone) moltiplicata per lo spostamento infinitesimo dx . Dunque:

$$dW = F dx = p A dx$$

Ma $A dx = dV$ dove dV è la variazione di volume del gas. Dunque

$$\boxed{dW = p dV} \quad (1)$$

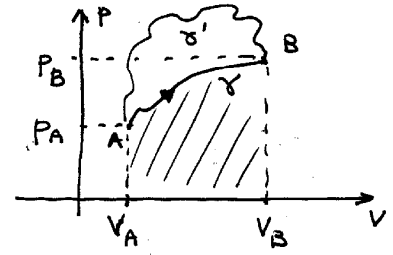
Se il gas si espande, V aumenta e, quindi, $dV > 0$. In questo caso il lavoro compiuto dal gas è positivo (lo spostamento del pistone è nello stesso verso della forza di pressione del gas). Se il gas si comprime, $dV < 0$ e, perciò il lavoro è negativo. Ovviamente, se si vuole che la trasformazione sia fatta in modo quasi-statico, la pressione esercitata dall'operatore sul pistone deve essere uguale ed opposta a quella esercitata dal gas, dunque IL LAVORO COMPIUTO DALL'OPERATORE è uguale ed opposto a quello compiuto dal gas. ($dW_{op} = + p_{op} dV = - p dV$).

La formula (1) è la relazione fondamentale che permette di calcolare il lavoro fatto da un gas in una qualunque trasformazione di quasi equilibrio da uno stato iniziale A ad uno stato finale B.

Infatti, il lavoro fatto dal gas sarà la somma dei lavori infinitesimi, cioè

$$W = \int_{V_A}^{V_B} p dV \quad (2)$$

Dove V_A e V_B sono i volumi occupati dal gas nello stato iniziale A e in quello finale B. Il significato geometrico del lavoro è l'area compresa fra la curva γ che descrive la trasformazione termodinamica reversibile da A a B e l'asse delle ordinate (V) nel diagramma p-V. (vedi figura 2). Il lavoro sarà positivo se $dV > 0$, cioè $V_A < V_B$ e negativo nel caso contrario.



Si noti che il lavoro fatto per andare da A a B dipende dal percorso (curve γ e γ' in figura 2)

figura 2

È importante osservare che, in una trasformazione reversibile, la forza applicata dall'operatore sul pistone deve essere uguale ed opposta alla forza esercitata dal gas. È solo in tale condizione che l'accelerazione del pistone è nulla ed esso si può muovere molto lentamente. Dunque il lavoro fatto dall'operatore in tale trasformazione è sempre uguale a $W_{op} = -W$ dove W è il lavoro del gas in eq. (2).

Fra le varie trasformazioni di quasi-equilibrio effettuate da un gas ce ne sono alcune particolarmente importanti:

1) Trasformazione isocora^{reversibile}. Questa trasformazione avviene quando il volume del gas viene mantenuto costante. Nel diagramma p-V questa trasformazione è, perciò, rappresentata da un segmento verticale (figura 3a). In questa trasformazione, $dV = 0$ sempre e, quindi W in eq. (2) è

$$W = 0 \quad (3)$$

In pratica una trasformazione di questo tipo può essere effettuata tenendo fisso il pistone e mettendo il sistema in contatto termico

con sorgenti di temperatura via via diverse (di poco) in modo da ^{XXVIII.21} variare gradualmente la temperatura ed ottenendo, ad ogni passaggio, che la peniciale del gas si trovi in equilibrio.

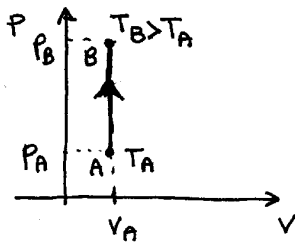


figura 3a

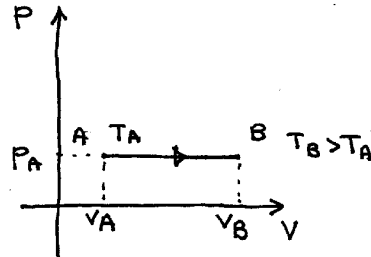


fig. 3b

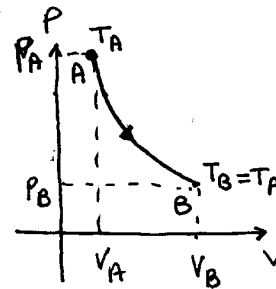


fig 3c

La freccia nelle figure indica il verso in cui avviene la trasformazione.

- 2) TRASFORMAZIONE ISOBARA ^{reversibile} - In questa trasformazione viene mantenuta costante la pressione del gas mentre il volume e la temperatura vengono variate in modo tale che ad ogni istante resti verificata l'equazione di stato. Tale trasformazione si realizza, ad esempio, se il cilindro contenente il gas con il pistone si trova immerso nell'atmosfera a pressione p_0 fissa. In queste condizioni, all'equilibrio, la pressione interna del gas deve essere $p = p_0 + \frac{Mg}{A}$ ($M = \text{massa pistone}$). Il lavoro fatto dal gas nella trasformazione è

$$W = \int_{V_A}^{V_B} p dV = p \int_{V_A}^{V_B} dV = p(V_B - V_A) \quad (9)$$

La curva che descrive tale trasformazione è il segmento parallelo all'asse orizzontale (V) in figura 3b.

3) TRASFORMAZIONE ISOTERMA REVERSIBILE :

Durante questa trasformazione la temperatura T resta fissa e pari al valore T_A nello stato iniziale. ($T = \text{costante}$). In questa trasformazione il cilindro contenente il gas viene messo in contatto con una sorgente a temperatura T e il pistone viene spostato molto lentamente, applicando una forza sul pistone ad ogni istante quasi eguale alla forza esercitata dal gas. La curva che rappresenta la trasform.

movimento nel piano $p-v$ è rappresentata dalla funzione XXVIII ③

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{\alpha}{V} \quad (5)$$

dove $\alpha = nRT$ è costante. La curva di eq. (5) è una iperbole (vedi figura 3c). Il lavoro fatto in tale trasformazione è

$$W = \int_{V_A}^{V_B} p \, dV = \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT}{V} \, dV = nRT \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (6)$$

4) TRASFORMAZIONE ADIABATICA REVERSIBILE

Una trasformazione adiabatica avviene senza che ci sia passaggio di calore dall'esterno verso il sistema.

Dunque il calore assorbito dal sistema è

$$Q = 0 \quad (7)$$

Questa trasformazione si realizza, ad esempio, se le pareti del cilindro e il pistone sono costituiti da un buon isolante termico che riduce il passaggio di calore.

In tal caso, gli scambi di calore con l'esterno vengono ridotti al minimo e possono essere considerati nulli, almeno in prima approssimazione. Un tale sistema viene detto ISOLATO

TERMICAMENTE.

Fino ad ora abbiamo considerato solamente trasformazioni quasi-statiche o REVERSIBILI che possono essere rappresentate da una curva nel diagramma $p-V$. Ovviamente un sistema fisico può passare da uno stato A ad uno stato B anche in modo rapido senza passare attraverso stati di equilibrio. Ad esempio, se consideriamo un gas contenuto in un cilindro chiuso da un pistone con volume iniziale V_A e in contatto con l'ambiente a temperatura T_0 , lo stato iniziale del gas di equilibrio sarà rappresentato dal punto A con volume $V = V_A$ e pressione $p_A = \frac{nRT_0}{V_A}$. Se espandiamo rapidamente il gas agendo sul pistone fino a portarlo ad un volume finale $V_B \gg V_A$, in questo processo si creeranno dei movimenti idrodinamici del gas e le grandezze p e la temperatura T

nei vari punti del gas potranno essere diverse l'una dell'altra. Dunque, nel transitorio il gas non si troverà né in una condizione di equilibrio meccanico né di equilibrio termico e lo stato del gas non potrà essere rappresentato da un punto con p e T ben definiti nel diagramma $p-V$. Se, però, si aspetta un tempo sufficientemente lungo, il moto del gas tenderà a cessare e la temperatura tenderà ad essere in ogni punto costante. Inoltre, poiché la temperatura dell'ambiente esterno è T_0 , il gas tenderà a portarsi alla temperatura finale T_0 . Dunque, in questo caso, lo stato finale (V_B, p_B) è ancora di equilibrio con $p_B = \frac{nRT_0}{V_B}$, cioè gli stati iniziale e finale sono quelli riportati in figura 3c ma il passaggio da A a B non è rappresentato da una curva continua.

È importante osservare che gli scambi di calore fra un corpo caldo ed uno freddo necessitano sempre un certo tempo. Il tempo necessario perché una data quantità di calore Q venga smaltita dal corpo più freddo dipende fortemente dal tipo di contatto termico fra i corpi. Ad esempio, se due corpi si toccano spesso, lo scambio di calore sarà certamente molto minore che quando il contatto avviene su una vasta superficie. Comunque, qualunque sia il tipo di contatto termico fra i corpi, occorrerà sempre un certo tempo di rilassamento T_{rel} prima che due corpi in contatto termico si siano scambiati un

calore sufficiente a raggiungere l'equilibrio termico. XXVIII (4)
 Dunque, se una trasformazione avviene in un tempo molto minore del tempo di rilassamento τ_{rel} , allora il calore scambiato può essere assunto nullo in prima approssimazione.
 Dunque UNA TRASFORMAZIONE CHE AVVIENE IN UN TEMPO SUFFICIENTEMENTE BREVE (rispetto a τ_{rel}) PUO' ESSERE CONSIDERATA COME ADIABATICA ($Q=0$). Ad esempio, una rapida compressione del gas contenuto in un cilindro, può essere considerata come adiabatica (OVVIAMENTE NON REVERSIBILE PERCHE' EFFETTUATA RAPIDAMENTE)

II - IL PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

In generale, perché un sistema passi da uno stato di equilibrio ad un altro stato di equilibrio, esso può assorbire del calore Q dall'esterno ($Q > 0$ se il calore è realmente assorbito, $Q < 0$ se è ceduto) e, al tempo stesso, un certo lavoro potrà essere compiuto sul sistema da un operatore esterno. Ad esempio, per fissare le idee, consideriamo ancora il semplice esempio di un gas contenuto in un cilindro immerso in un termostato alla temperatura T_0 . Supponiamo che il gas si trovi inizialmente in uno stato di equilibrio $A \equiv (V_A, \frac{nRT_0}{V_A})$ e che venga compresso fino a raggiungere il volume finale V_B . Per poter spostare il pistone, l'operatore dovrà applicare una forza sufficiente a spostare il pistone vincendo la forza contraria dovuta alla pressione del gas, dunque un certo lavoro W' dovrà essere compiuto sul sistema (gas) del pistone. Per il principio di azione e reazione, la forza esercitata dal pistone sul gas sarà, ad ogni istante, uguale ed opposta alla forza esercitata dal gas. Ha allora

$$W' = \int_A^B \vec{F}_p \cdot d\vec{s} = \int_A^B -\vec{F}_g \cdot d\vec{s} = -W \quad (\vec{F}_p = \text{forza esercitata dal pistone sul gas, } \vec{F}_g = \text{forza esercitata dal gas sul pistone}).$$

Dunque il lavoro compiuto sul sistema (gas) è uguale ed opposto al lavoro fatto dal sistema.
 Quando il pistone raggiunge la posizione corrispondente

XXXVIII 4'

al volume finale V_B , il gas si troverà, in generale, ad una temperatura media diversa da T_0 (vedremo che la temperatura media del gas è $> T_0$), dunque del calore Q verrà ceduto dal gas per raggiungere la condizione finale di equilibrio ($T = T_0$). In questo processo, perciò, si sono avuti sia scambi di calore che di lavoro con l'esterno.

In generale, come risulta evidente, ad esempio, dalle curve γ e γ' in figura 2, il lavoro fatto dal gas per passare da uno stato A ad uno stato B DIPENDE dal tipo di trasformazione. Numerosi esperimenti hanno dimostrato che anche il calore Q assorbito dal gas dipende dal tipo di trasformazione (ad esempio, il calore assorbito nelle trasformazioni reversibili individuate dalle curve γ e γ' in figura 2 è diverso). Però, la somma del lavoro compiuto sul sistema $W' = -W$ e del calore che viene assorbito dal sistema non dipende dal tipo di trasformazione ma dipende solamente dallo stato di partenza e da quello finale. Si osservi che questa è una legge molto generale che vale per qualunque tipo di trasformazione fra due stati di equilibrio, in particolare, sia trasformazioni reversibili che non reversibili.

Si può dimostrare facilmente che, se $W' + Q$ dipende solamente dallo stato iniziale di equilibrio α e da quello finale di equilibrio β , allora esiste una funzione di stato detta energia interna U il cui valore dipende solo dallo stato di equilibrio considerato e che soddisfa la relazione generale:

$$Q + W' = \Delta U = U_f - U_i \quad (8)$$

o, equivalentemente, ricordando che $W' = -W$ (W' = lavoro fatto sul sistema dall'esterno, W = lavoro fatto dal sistema).

$$Q - W = \Delta U = U_f - U_i \quad (9)$$

La (9) (o equivalentemente la (8)) è IL PRIMO
PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA.

XXVII (5)

In generale, per rappresentare lo stato di equilibrio di un sistema termodinamico, sono necessarie un certo numero di variabili di stato X_1, \dots, X_N . Dunque, in generale, l'energia interna U sarà una funzione di tali variabili, cioè $U = U(X_1, \dots, X_N)$. Ad esempio, nel caso di un gas con un numero di molecole costante ($n = \text{cost}$), lo stato del sistema è univocamente individuato da due sole variabili (p, V o p, T o V, T). Dunque l'energia interna potrà essere sempre scritta in funzione di due di queste variabili. Nel caso di un gas perfetto vedremo, in particolare, che U dipende solo dalla temperatura in accordo con quanto predetto dalla TEORIA CINETICA dei GAS PERFETTI.

OSSERVAZIONE IMPORTANTE: come nel caso dell'energia potenziale, anche l'energia interna U è definita a meno di una costante arbitraria. Infatti, se una funzione U soddisfa la relazione (9), si verifica immediatamente che anche $U + U_0 = U'$ con U_0 costante soddisfa la stessa relazione. Infatti:

$$U'_f - U'_i = U_f + U_0 - U_i - U_0 = U_f - U_i$$

In molti casi è utile considerare trasformazioni infinitesime in cui lo stato iniziale e finale differiscono di molto poco. In questo caso, il lavoro fatto dal sistema sarà infinitesimo dW e così pure il calore fornito dal sistema dQ e la variazione di energia dU . Dunque, la (9) diventa:

$$dQ - dW = dU \quad (10)$$

Poiché, per ipotesi, l'energia interna si riferisce a stati di equilibrio meccanico e termodinamico, cioè a corpi fermi, l'ENERGIA INTERNA RAPPRESENTA L'ENERGIA POSSIBILE DA UN SISTEMA MATERIALE QUANDO ESSO NON RUOTA O NON TRASLA A LIVELLO MACROSCOPICO.

(c'è naturalmente il movimento caotico delle molecole a livello microscopico, ma il centro di massa è fisso).

L'energia interna è, in generale, la somma di un
 grandissimo numero di contributi dovuti alla complessa
 costituzione della materia. In particolare, contribuiscono
 all'energia interna l'energia nucleare, legata alle intera-
 zioni fra protoni e neutroni nel nucleo atomico, l'energia
chimica legata alle interazioni fra elettroni e nuclei
 e fra atomi costituenti una molecola, l'energia associata
 all'interazione fra le molecole, l'energia di deformazione
 che è presente in un corpo sottoposto a sforzi (ad esempio
 una molla compressa). Infine, come abbiamo visto, le molecole
 sono, in genere, animate da un moto caotico di agitazione
 termica e traslato • rotazione simultanei e continui.
 A questo moto è associata una parte dell'energia interna
 detta ENERGIA TERMICA

Se il materiale di interesse è costituito da nuclei stabili (non radioattivi) e da molecole stabili chimicamente, i contributi all'energia interna dovuti alle interazioni fra protoni e neutroni, in un nucleo, fra nuclei ed elettroni in un atomo e fra atomi in una molecola non cambiano nel tempo, sono perciò, pari ad una costante U_0 . Dato che l'energia interna è definita a meno di una costante, possiamo sempre porre $U_0 = 0$. Dunque, l'energia interna si riduce solamente all'energia associata con il moto termico caotico delle molecole e a quella di tipo potenziale associata con le forze di interazione fra le molecole.

Nel caso particolare di un gas perfetto, le molecole si trovano a distanza molto maggiore della loro dimensione tipica e le forze di attrazione fra le molecole sono del tutto trascurabili. Dunque, l'energia interna si riduce all'energia cinetica di agitazione termica. Se γ sono i gradi di libertà della molecola e N sono le molecole presenti, allora, per il Teorema di equipartizione, l'energia interna è

$$U = N \gamma \frac{KT}{2} = n N_A \gamma \frac{KT}{2} = \gamma n \frac{RT}{2} = \frac{\gamma}{2} pV \quad (11)$$

Dove $\gamma = 3$ per un gas monoatomico, $\gamma = 5$ per una molecola biatomica rigida, $\gamma = 6$ per una molecola biatomica non rigida, ecc... DUNQUE, IN UN GAS PERFETTO L'ENERGIA INTERNA È PROPORZIONALE ALLA TEMPERATURA ASSOLUTA ed è, quindi, costante lungo una isoterma.

In un gas non perfetto (gas reale) le forze di interazione fra le molecole non sono più trascurabili perché le molecole si trovano, mediamente, più vicine. In tal caso, ci si deve aspettare che l'energia interna cambi anche se si effettua una trasformazione isoterma, cioè U dipende da T ma anche da un'altra variabile termodinamica (ad esempio V). Supponiamo, ad esempio, che un gas venga compresso a temperatura costante. In questo caso, l'energia cinetica media delle molecole non cambia ($T = \text{costante}$). Tuttavia, le molecole ~~hanno~~ fine

occupano un volume inferiore. Ma allora la loro distanza media $\bar{d} = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$ diminuisce. Ciò significa che l'energia potenziale di ogni molecola è diminuita. (Se la forza fra due molecole è attrattiva e le molecole si avvicinano, il lavoro fatto dalla forza durante lo spostamento è positivo (la forza è nello stesso verso dello spostamento), dunque, l'energia potenziale diminuisce).

III - APPLICAZIONI DEL I° PRINCIPIO

1) Trasformazione adiabatica (sistema isolato termicamente o trasformazione rapida)

In questo caso, il calore scambiato è $Q = 0$, dunque, per il 1° principio

$$W = -\Delta U \quad (12)$$

Dunque, se, ~~al~~ ^{per} esempio, un gas ^{perfetto} si espande adiabaticamente, in un cilindro, lo spostamento del pistone avviene nel verso della forza esercitata dal gas e, quindi, il lavoro fatto dal gas è > 0 . Dunque, il gas si raffredda poiché, dalla (12), $\Delta U < 0$ e $\Delta U \propto \Delta T$. In generale, il valore del lavoro W e lo stato finale del sistema, dipenderanno dai dettagli del modo in cui avviene la trasformazione.

a) Espansione libera di un gas perfetto

Consideriamo un gas contenuto in un recipiente collegato ad un altro recipiente attraverso un tubo in cui si trova un rubinetto che impedisce il passaggio del gas. (vedi figura 4). Tutto il sistema è isolato termicamente.

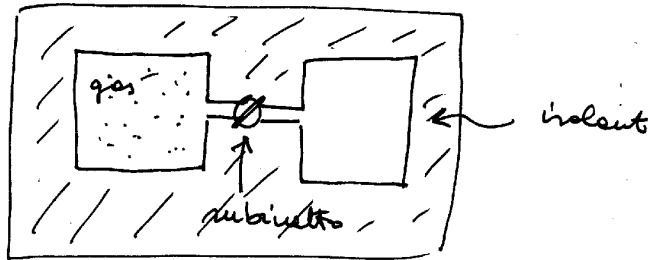


fig. 4

Se il rubinetto viene aperto, si ha un flusso di gas da un recipiente all'altro finché la densità del gas nei due recipienti non diventa la stessa. In questo caso, non è presente nessun pistone che si oppone all'espansione libera del gas. Dunque, le molecole di gas che passano nel secondo recipiente non devono compiere nessun lavoro. Ma allora, per la (12), $\Delta U = 0$. Dunque, se il gas è perfetto, ($U \propto T$), deve risultare $\Delta T = 0$, cioè la temperatura del gas è la stessa. In effetti, esperimenti di questo tipo sono stati fatti nel vuoto ed hanno costituito la prima prova sperimentale del fatto che l'energia interna di un gas perfetto dipende solamente dalla temperatura.

b) espansione libera di un gas reale.

Se il gas è reale, allora le forze di attrazione fra le molecole non sono trascurabili, ciò significa che, se le molecole si allontanano l'una dall'altra, ^{le forze} ~~si~~ compiono un lavoro (negativo), cioè tendono a frenare le molecole diminuendo la loro energia cinetica. L'energia cinetica media di ogni molecola delle molecole sarà, quindi minore di quella iniziale, cioè la temperatura T diminuirà. Se utilizziamo il 1° principio, anche in questo caso $W = 0$ ma $\Delta U = 0$ non è più equivalente a $\Delta T = 0$ perché l'energia interna U dipende da T ma anche dal volume V del gas, dunque, se V aumenta, T deve cambiare in modo da mantenere costante la funzione $U(V, T)$. In particolare, poiché l'energia cinetica media delle molecole diminuirà, la temperatura del gas diminuirà.

2) Trasformazione ISOTERMA in un gas perfetto.

In un gas perfetto $U \propto T$, dunque se la trasformazione è isoterma, l'energia dello stato iniziale e finale è la stessa e

$$\Delta U = 0 \quad (13)$$

ma allora, per il I° principio $Q = W$, cioè il calore assorbito dal gas è uguale al lavoro fatto dal gas. Dunque il gas assorbe calore se si espande ($W > 0$) e cede calore se viene compresso ($W < 0$).

Caso particolare: trasformazione reversibile: in questo caso, come abbiamo visto, il lavoro è (vedi eq. (6))

$$W = nRT \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (14)$$

$$\text{dunque } Q = W = nRT \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (15)$$

3) Trasformazione isocora ($V = \text{costante}$)

In questo caso $V = \text{costante}$, dunque non c'è nessuno spostamento e, quindi, nessun lavoro compiuto dal sistema, cioè

$$W = 0 \quad (16)$$

Dal I° Principio si deduce

$$Q = \Delta U \quad (17)$$

cioè il calore assorbito dal sistema si trasforma interamente in energia interna.

Caso particolare: gas perfetto. In questo caso

$$\Delta U = \gamma N K \frac{\Delta T}{2} = \gamma n R \frac{\Delta T}{2} \quad (18)$$

dove $\gamma = \text{numero di gradi di libertà}$. Dunque

$$Q = \gamma n \frac{R}{2} \Delta T = \gamma N \frac{K}{2} \Delta T \quad (19)$$

Il calore Q in eq. (13) corrisponde al calore necessario per aumentare la temperatura di un gas perfetto a volume costante di una quantità ΔT .

Ricordando che la capacità termica è definita come XXVII 8
il rapporto fra il calore assorbito da un corpo e le variazioni di
temperatura T , si deduce che la capacità termica di un gas
perfetto in una trasformazione a volume costante è

$$C_V = \frac{Q}{\Delta T} = \gamma n \frac{R}{2} \quad (20)$$

Dunque, l'energia di un gas perfetto può essere scritta anche
nelle forme

$$U = C_V T \quad (21)$$

4) Trasformazione isobara ($p = \text{cost}$) reversibile.

In questo caso il lavoro compiuto dal gas è

$$W = p \Delta V = p(V_f - V_i) \quad (22)$$

dove V_f e V_i sono i volumi finale ed iniziale e p
è la pressione costante, quindi, $p_i = p_f = p$. Ma, d'altra parte,
per l'equazione di stato, $p_i V_i = p V_i = n R T_i = p_f V_f = p V_f = n R T_f$
dunque, sostituendo queste espressioni nella (22) si trova

$$W = n R (T_f - T_i) \quad (23)$$

Per il primo principio

$$Q = W + \Delta U = n R (T_f - T_i) + \frac{n R \gamma}{2} (T_f - T_i) \quad (24)$$

$$\Rightarrow Q = n R \left(1 + \frac{\gamma}{2}\right) \Delta T \quad (25)$$

Dunque la capacità termica a pressione costante è

$$C_p = \frac{Q}{\Delta T} = n R \left(1 + \frac{\gamma}{2}\right) = C_V + n R \quad (26)$$

Infatti, se si riscalda un gas a pressione costante, esso aumenta
il proprio volume e, quindi, una parte del calore assorbito
va a finire in lavoro fatto dal gas e solo una parte viene
assorbito per aumentare l'energia interna e, quindi, la
temperatura, dunque $C_p \geq C_V$ sempre. In principio,
effetti simili si hanno anche nei solidi e nei liquidi.
In questo caso, però, le variazioni di volume sono
estremamente ridotte e, quindi, il lavoro fatto dal sistema

e), in generale, trascurabile, cioè $C_V \approx C_P$ nei liquidi e nei solidi. Ma allora, per un liquido o per un solido, la variazione di energia interna è $\Delta U = C_V \Delta T$

5 - Esempio: calcolare la differenza di energia fra lo stato liquido di un liquido alla transizione di ebollizione e quello dello stato vapore alla stessa temperatura sapendo che il calore latente di evaporazione a pressione p costante è L_V e la variazione del volume a pressione p è $\Delta V = V_V - V_L$.

Soluzione: Nel processo di evaporazione, il calore fornito al liquido è $Q = L_V m$ mentre il lavoro da esso fatto è $p \Delta V$, dunque:

$$\Delta U = L_V m + p \Delta V$$

Osservazione: una trasformazione di questo tipo si realizza ponendo il liquido in un cilindro chiuso con un pistone mobile in presenza di un ambiente esterno a pressione p_0 data (ad esempio la pressione atmosferica p_0). In tali condizioni, se H è la massa del pistone e A la sua superficie, il liquido (e, dopo, il vapore) è sottoposto ad una pressione costante

$$p = p_0 + \frac{Mg}{A}.$$

Esercizio: Trovare la relazione che lega la pressione p al volume V in un gas ^{perfetto} che si trova inizialmente ad una ~~certa~~ pressione p_i e con un volume V_i e che compie una trasformazione ~~ad~~ adiabatica reversibile.

Soluzione: se la trasformazione è ~~adiabatica~~ adiabatica deve valere il I° principio:

$$dQ = dW + dU = 0 \quad (27)$$

D'altra parte, se la trasformazione è reversibile, ad ogni istante vale la relazione

$$dW = p dV \quad (28)$$

e, inoltre, il gas si deve trovare in ogni istante

In una condizione di equilibrio (trasformazione reversibile), cioè ^{XXVIII} (9)

$$pV = nRT \Rightarrow p = \frac{nRT}{V} \quad (28)$$

Sostituendo la (28) nella (27) si ottiene $dW = \frac{nRT}{V} dV$ che, sostituito nella (27) fornisce:

$$dU + \frac{nRT}{V} dV = 0 \quad (30)$$

D'altra parte, $dU = \frac{\gamma}{2} nR dT$, dunque la (30) diventa:

$$nR \left[\frac{\gamma}{2} dT + \frac{T}{V} dV \right] = 0 \Rightarrow \frac{dV}{V} = -\frac{\gamma}{2} \frac{dT}{T} \quad (31)$$

La soluzione della (31) si ottiene integrando ambo i membri fra i valori iniziali, rispettivamente, V_i e T_i e quelli finali V e T , cioè:

$$\int_{V_i}^V \frac{dV}{V} = -\frac{\gamma}{2} \int_{T_i}^T \frac{dT}{T} \Rightarrow \ln \frac{V}{V_i} = -\frac{\gamma}{2} \ln \frac{T}{T_i} = \ln \left(\frac{T}{T_i} \right)^{-\frac{\gamma}{2}} \Leftrightarrow$$

$$\frac{V}{V_i} = \left(\frac{T_i}{T} \right)^{\frac{\gamma}{2}} \quad (32)$$

La (32) permette di calcolare come varia il volume del gas al variare della temperatura durante una trasformazione adiabatica reversibile. In molti casi risulta utile rappresentare una trasformazione adiabatica nel piano p - V . Per far ciò bisogna trovare una relazione che legghi la pressione p al volume V valida per la adiabatica. Ricordando che $T_i = \frac{p_i V_i}{nR}$ e $T = \frac{pV}{nR}$, si trova

$$\frac{T_i}{T} = \frac{p_i V_i}{pV} \quad \text{che, sostituito nella (32) porta, dopo semplici}$$

passaggi algebrici a:

$$p V^{\frac{\gamma+2}{\gamma}} = p_i V_i^{\frac{\gamma+2}{\gamma}} \quad (33)$$

p_i e V_i i valori iniziali e, quindi, valori finali, la relazione caratteristica di una trasformazione adiabatica si scrive anche nelle forme:

$$p V^{\frac{\gamma+2}{\gamma}} = \text{costante}$$

Ricordando che $C_p = nR + \frac{f}{2}nR$ e $C_v = nR \frac{f}{2}$ (C_p e C_v

sono le capacità termiche a pressione e volume costanti) si trova immediatamente

$$\frac{\gamma+2}{\gamma} = \frac{C_p}{C_v} = \beta \quad (34)$$

dove $\beta = \frac{C_p}{C_v}$ è un parametro caratteristico di un dato gas.

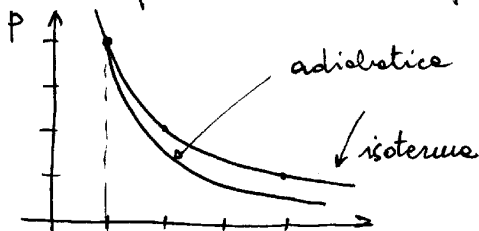
($\beta = 5/3$ per un gas monoatomico, $\beta = 7/5$ per un biatomico ...).

Dunque, la (33) può anche essere scritta nelle forme:

$$p V^\beta = \text{costante} \quad \text{o, anche,} \quad p = \frac{\text{costante}}{V^\beta} \quad (35)$$

Si noti che $\beta > 1$ sempre, dunque, la funzione $p(V)$ decresce all'aumentare di V in modo più rapido che nel caso di un'isoterma dove $pV = \text{costante}$, cioè, $p = \frac{\text{costante}}{V}$.

In figura è rappresentato, schematicamente, l'andamento di $p(V)$ nel caso di una trasformazione adiabatica reversibile e in quello di una trasformazione isoterma reversibile.



Esercizio: Si calcoli il lavoro fatto da una mole di gas perfetto monoatomico ($\beta = 5/3$) che compie una trasformazione adiabatica dallo stato iniziale p_0, V_0 ad uno stato finale di volume V_f . Si trovi la temperatura finale del gas.

(Soluzione: $W = \frac{3}{2} p_0 V_0^\beta (V_f^{1-\beta} - V_0^{1-\beta})$; $T_f = \frac{p_0}{R} \frac{V_0^\beta}{V_f^{\beta-1}}$)