

Capitolo 16

Gli aeriformi sono suddivisi in due classi:

- **gas:** aeriforme a temperatura sufficientemente lontana da quella di condensazione (o ebollizione);
- **vapore:** aeriforme ad una temperatura che poco differisce da quella di condensazione.

Lo stato fisico di un aeriforme è determinato quando siano noti la sua pressione ($P_a = N/m^2$), la sua temperatura (K) e il suo volume specifico (m^3/kg).

Le leggi riguardanti i gas perfetti, valide per i gas reali se la temperatura è maggiore rispetto a quella di condensazione (non valgono per i vapori), sono le seguenti.

• Leggi di Gay-Lussac.

- Indicando con V_0 il volume del gas alla temperatura iniziale di $0^\circ C$ e con α il **coefficiente di dilatazione** ($\cong 1/273$), se riscaldiamo un gas (mantenendo costante la pressione) fino a una temperatura generica t :

$$V_t = V_0 \cdot (1 + \alpha \cdot t) \quad (16.2)$$

Per ogni aumento di $1^\circ C$ della temperatura del gas, si ha un incremento del suo volume pari a $1/273$ del volume iniziale (a $0^\circ C$).

- Indicando con p_0 la pressione del gas alla temperatura di $0^\circ C$, con p_t la pressione alla temperatura generica t e con α' il **coefficiente di tensione** ($\cong 1/273$), vale la relazione:

$$p_t = p_0 \cdot (1 + \alpha' \cdot t) \quad (16.3)$$

Per ogni aumento di $1^\circ C$ della temperatura del gas, la sua pressione aumenta di $1/273$ del valore iniziale (a $0^\circ C$).

• Legge di Boyle-Mariotte, può essere espressa così:

- il volume di una massa di gas di cui si mantenga costante la temperatura, varia in ragione inversa della pressione cui il gas è sottoposto;
- per una data massa di gas, mantenendone costante la temperatura, rimane costante il prodotto della pressione per il relativo volume. La sua espressione analitica è quindi:

$$p \cdot V = \text{cost} \quad (16.4)$$

- **Equazione caratteristica dei gas perfetti:** consideriamo una massa qualunque di un gas perfetto nello stato fisico p , V e t , ponendo $R_u = \text{cost} / 273$ (dove $\text{cost} = V \cdot p / (1 + \alpha' \cdot t)$) e ricordando la relazione: $T = 273 + t$:

$$p \cdot V = R_u \cdot T \quad (16.9)$$

formula nota come **equazione caratteristica dei gas perfetti** o **equazione generale dello stato gassoso** (o semplicemente equazione di stato).

- **Legge di Avogadro: volumi uguali di gas**, nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione, con-

tengono **ugual numero di molecole**. Ne consegue che una kilomole o *kilogrammomolecola* di gas (definita come una massa in kg pari al numero che indica la massa molecolare del gas e che è quindi costituita sempre dallo stesso numero di molecole) occupa, nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione, sempre lo stesso volume qualunque sia il gas. Tale volume, alla pressione atmosferica e alla temperatura di $273,15\text{ K}$, vale $22,414\text{ m}^3$. Essendo $p_0 = 101\,325\text{ Pa}$, $V_0 = 22,414\text{ m}^3$, $T_0 = 273,15\text{ K}$:

$$R_u = \frac{p_0 \cdot V_0}{T_0} = 8314 \frac{\text{joule}}{\text{K} \cdot \text{kilomole}}$$

R_u prende il nome di costante universale dei gas.

Per una massa di n kilomoli, l'equazione di stato dei gas perfetti assume la forma:

$$p \cdot V = n \cdot R_u \cdot T$$

Per la massa unitaria di 1 kg , ossia per $1/\mu$ kilomoli (essendo μ la massa molecolare del gas):

$$p \cdot V = R \cdot T \quad (16.10)$$

essendo v il volume specifico, $R = R_u / \mu$ coefficiente che varia secondo la natura del gas e p la pressione assoluta (somma della pressione atmosferica e quella effettiva);

- **Legge di Dalton: la pressione totale** esercitata da una miscela di gas sulle pareti del recipiente che la contiene è uguale alla **somma delle pressioni che i diversi gas eserciterebbero singolarmente** qualora ognuno di essi occupasse da solo tutto il volume disponibile.

Una sostanza (solida, liquida o gassosa) è dotata di una certa energia cinetica (funzione della velocità di spostamento delle proprie molecole) ed una certa energia potenziale molecolare; tali energie le indicheremo, nel loro complesso, con il termine di **energia interna** U che varia in seguito a scambi di calore con l'esterno. Inoltre, poiché la sostanza si dilata, oltre ad aumentare la propria energia molecolare per vincere le forze di coesione interne, deve superare anche la resistenza offerta dalle forze esterne (**lavoro esterno**) il cui valore sarebbe nullo solo se la dilatazione avvenisse nel vuoto:

- in una sostanza allo stato solido (forze di coesione molecolare elevata) **la maggior parte del calore somministrato verrà spesa nel lavoro di disgregazione molecolare** (l'aumento di volume e il relativo lavoro esterno sono trascurabili);
- in un aeriforme (alto coefficiente di dilatazione) vi sono grandi variazioni di volume, mentre non è necessario spendere lavoro per la disgregazione molecolare; **la maggior parte del calore somministrato servirà per compiere lavoro esterno** mentre una

piccolissima aliquota servirà ad aumentare la temperatura dell'aeriforme.

Quindi, somministrando una certa quantità di calore Q ad una sostanza, parte di tale calore viene sfruttato per aumentare l'energia interna dal valore iniziale U_1 al valore finale U_2 e il rimanente produrrà lavoro esterno L . In termini analitici potremo scrivere:

$$Q = U_2 - U_1 + L \quad (16.12)$$

Questa relazione costituisce il **primo principio della termodinamica**. L'importanza dell'energia interna è limitata alle variazioni che essa subisce in seguito a certe trasformazioni compiute dalla sostanza; in termini differenziali:

$$dQ = dU + dL \quad (16.13)$$

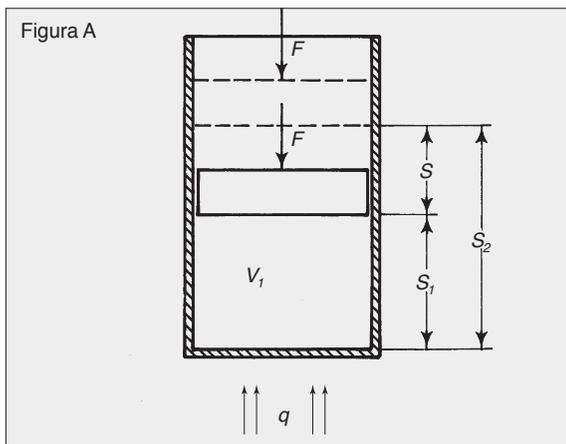
Per una valutazione del lavoro compiuto da un fluido che si espande vincendo le resistenze opposte dalle forze esterne, consideriamo 1 kg di gas racchiuso in un recipiente (figura A) munito di uno stantuffo mobile senza attrito su cui agisca una forza continua e costante F e supponiamo di somministrare dall'esterno una certa quantità di calore q . A seguito di ciò, il gas aumenta la propria temperatura da T_1 a T_2 e aumenta il proprio volume specifico da v_1 a v_2 mantenendo invariato p ($p = F/A = \text{cost}$); per l'aumento di volume lo stantuffo si innalza e **il lavoro compiuto dalla massa unitaria di gas contro le forze esterne F su di essa agenti, nell'ipotesi che la pressione si mantenga costante durante la fase di somministrazione del calore, è:**

$$l = p \cdot (v_2 - v_1) \quad (16.15)$$

La (16.15) **rappresenta il lavoro esterno di dilatazione**: sarà **positivo se conseguente a un aumento di volume** (compiuto cioè dal fluido contro le forze esterne), **negativo nel caso opposto** (somministrato al fluido dall'esterno). Riferendoci ad un fluido di m kg, il lavoro di dilatazione globale è:

$$L = m \cdot p \cdot (v_2 - v_1)$$

La (16.15) è applicabile solo per $p = \text{cost}$; se, invece, le forze esterne variano o il calore viene fornito al gas in modo non uniforme, si può considerare il processo



di dilatazione come un insieme di piccolissime fasi di dilatazione parziale, durante le quali, variando pochissimo il volume, si può ritenere che la pressione si mantenga costante. In tale ipotesi:

$$\Delta l = p \cdot \Delta v$$

dove Δv è la variazione di volume avvenuta per la somministrazione di una quantità di calore Δq ; il lavoro complessivo l è quindi:

$$l = \sum \Delta l = \sum \Delta p \cdot \Delta v \quad (16.16)$$

In termini di calcolo differenziale:

$$dl = p \cdot dv,$$

e per il lavoro complessivo:

$$l = \int p \cdot dv \quad (16.17)$$

Consideriamo 1 kg di fluido alla temperatura iniziale di 0°C sottoposto a una pressione generica p e dotato di un volume specifico talmente piccolo da poter essere considerato nullo; se somministriamo calore gradualmente ($p = \text{cost}$) otteniamo un aumento dell'energia interna dal valore iniziale $u_0 = 0$ (perché la temperatura iniziale è di 0°C) fino al valore finale u , e un aumento di volume da 0 al valore finale v . Si definisce **entalpia** del fluido la somma dell'energia interna u posseduta da 1 kg di esso e del lavoro di dilatazione compiuto per ottenerne l'espansione dal volume iniziale (convenzionalmente nullo) fino al volume finale v , supponendo che durante l'operazione sia $p = \text{cost}$:

$$h = u + p \cdot v \quad (16.18)$$

Confrontandola con la (16.12) possiamo ritenere che l'entalpia specifica di un fluido coincida con il calore totale posseduto dall'unità di massa del fluido stesso. La (16.18) In termini differenziali è:

$$dh = dq + v \cdot dp \quad (16.20)$$

dove $dq = du + p \cdot dv$ e $dp = 0$ perché $p = \text{cost}$.

Consideriamo 1 kg di una sostanza che compie una trasformazione termodinamica mediante somministrazione continua di calore. Supponendo che la trasformazione avvenga con una quantità di calore Δq talmente piccola che in esso la temperatura T si mantenga costante, poiché per ogni singolo tratto della trasformazione è possibile impostare il rapporto $\Delta l / T$ fra la quantità di calore somministrata e la relativa temperatura assoluta assunta dalla sostanza nel tratto considerato, Clausius definì **entropia** della sostanza la sommatoria:

$$s = \sum \frac{\Delta q}{T} \quad (16.21)$$

funzione dello stato fisico della sostanza (dipende dalla temperatura T e da Δq).

Dell'entropia ci interessano le sue variazioni:

$$\Delta s = \frac{\Delta q}{T} \quad (16.22)$$

Il calore è una forma di energia tanto più utilizzabile quanto maggiore è la temperatura alla quale esso si trova. Diminuendo la temperatura, diminuisce il grado di utilizzazione del calore e aumenta l'entropia; **quindi un aumento di entropia è un indice di riduzione dell'utilizzazione del calore. In ogni trasformazione reale si manifesta perciò un aumento di entropia.** Considerando l'universo come un sistema isolato, l'entropia totale tenderà sempre ad aumentare con conseguente degradazione dell'energia termica totale. In termini differenziali:

$$dS = \frac{dQ}{T} \Rightarrow S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

In linea di massima, ogni variazione di una forma di energia, può essere espressa dal prodotto di un **fattore di intensità** (peso $m \cdot g$ nell'Energia Potenziale, potenziale V nell'Energia Elettrica) e un fattore di estensione (Δh nell'Energia Potenziale, ΔI nell'Energia Elettrica). Dalla (16.22):

$$\Delta Q = T \cdot \Delta S$$

Una variazione dell'energia termica ΔQ è espressa dal prodotto fra il fattore di intensità T e quello di estensione ΔS . L'entropia può essere considerata insieme a T) uno dei due fattori fondamentali nella produzione di lavoro meccanico partendo da energia termica, disponibile in forma di calore.