

Guglielmo Monaco

Università di Salerno

✉ gmonaco@unisa.it

Il lavoro di espansione in termodinamica

RIASSUNTO L'insegnamento del lavoro di espansione in termodinamica¹ nell'ambito dei corsi di chimica fisica è spesso condotto facendo riferimento alla pressione esterna al recipiente contenente il gas che si espande. Questa prassi, consistente con le equazioni della dinamica del punto materiale solo in casi particolari e per trasformazioni finite, si può evitare senza particolare aggravio matematico ed evidenziando la differenza tra lavoro svolto dal sistema e lavoro compiuto all'esterno, che ha un importante ruolo concettuale e pratico.

ABSTRACT In physical chemistry courses, the teaching of the expansion work is often conducted with reference to the external pressure. This practice, consistent with the equations of the dynamics of the material point only in special cases and for finite transformations, can be avoided without mathematical burden and by highlighting the difference between system-based work and surroundings-based work, which has an important conceptual and practical role.

Prerequisiti

Gli studenti affrontano la disciplina termodinamica dopo aver acquisito conoscenze basilari di dinamica. Per quanto ci riguarda, consideriamo i seguenti punti sempre presenti negli studi di base.

- *Il lavoro in dinamica.* In dinamica si introduce il lavoro w compiuto da una forza su un sistema come il prodotto (vettoriale) tra la forza e lo spostamento. Al lavoro compiuto corrisponde un trasferimento di energia da chi compie il lavoro al corpo su cui agisce la forza. In assenza di fenomeni dissipativi (attrito), tutto il lavoro compiuto viene trasferito al corpo come energia cinetica e questo è il contenuto del teorema dell'energia

cinetica (il cosiddetto *teorema delle forze vive*), che asserisce che il lavoro, la somma delle forze agenti su un corpo moltiplicate (vettorialmente) per lo spostamento effettuato, corrisponde alla variazione di energia cinetica E_K del corpo. Per una singola forza F :

$$w = \int_{x_i}^{x_f} F \times dx = \Delta E_K \quad (1)$$

- *La conservazione dell'energia in dinamica.* Per una forza conservativa, tale che l'integrale contenuto nell'equazione (1) sia indipendente dagli estremi di integrazione x_i e x_f , al lavoro effettuato corrisponde una variazione di energia potenziale E_p , $w = -\Delta E_p$, sicché dal teorema delle forze vive possiamo ricavare un principio di conservazione dell'energia, $\Delta E = \Delta E_K + \Delta E_p = 0$, che formalizza la ben nota interconversione di energia cinetica in energia potenziale, valida per un sistema isolato. L'esempio elementare che aiuta a visualizzare il principio è la caduta di un grave, per la quale lo sviluppo di energia cinetica pari a

$$E_K = \frac{1}{2}mv^2$$

avviene a scapito dell'energia potenziale corrispondente a

$$E_p = mgh$$

Gli esperimenti di James Prescott Joule che hanno sancito l'equivalenza tra calore e lavoro risalgono ai lontani anni 1845-1850 e si potrebbe così pensare che ormai l'insegnamento di calore, lavoro ed energia segua un percorso ben consolidato. E invece è di solo pochi anni fa un lavoro di Schmidt-Rohr che dimostra che la definizione di lavoro in un'espansione

¹ Ci riferiamo in particolare a studenti di corsi di laurea triennale. Tuttavia, abbiamo verificato che la trattazione risulta comprensibile anche a studenti del liceo scientifico che abbiano già acquisito i prerequisiti di dinamica, normalmente presenti nei programmi liceali.

irreversibile riportata nella maggioranza dei libri di testo di chimica fisica è errata [1]. Nonostante l'articolo di Schmidt-Rohr, che sistematizza e generalizza simili lavori apparsi precedentemente in letteratura [2, 3], sia esauriente e ben documentato, esso non ha ancora avuto adeguata risonanza nella comunità dei docenti di chimica fisica e ci proponiamo con questa breve nota di contribuire alla sua divulgazione.

Con lo sviluppo della termodinamica, la descrizione dell'energia E di un sistema ha guadagnato un nuovo addendo: non solo l'energia cinetica E_K e l'energia potenziale E_p , ma anche l'energia interna U dovuta alla natura della materia che compone il sistema:

$$E = E_K + E_p + U \quad (2)$$

La termodinamica permette di considerare anche trasformazioni che cambiano lo "stato interno" del sistema, la sua energia interna U , e questo avviene effettuando del lavoro o scambiando del calore q . La conservazione dell'energia viene allora scritta per un sistema chiuso come segue

$$\Delta E = \Delta E_K + \Delta E_p + \Delta U = q + w \quad (3)$$

dove stiamo considerando la notazione (dei chimici) che considera il lavoro positivo se fa aumentare l'energia del sistema.

Spesso una trasformazione chimica avviene senza che il recipiente che contiene il sistema (come una beuta posta sul banco) cambi significativamente altezza rispetto al suolo (E_p) o si muova (E_K), e pertanto $\Delta E_K = \Delta E_p = 0$. Si vede allora che per un sistema che non compie lavoro apprezzabile, la variazione di energia interna è misurabile come un flusso di calore e, in ultima analisi, come una variazione di temperatura indotta dal flusso di calore ($\Delta U = q$). È questa la base della calorimetria che permette di valutare variazioni di energia interna, una grandezza fondamentale per la comprensione di struttura e reattività. D'altro canto, in una trasformazione adiabatica $\Delta U = w$ ed il calcolo del lavoro permette di ottenere direttamente la variazione di energia interna.

Lavoro reversibile in termodinamica

Per definire il lavoro in termodinamica è utile considerare un sistema formato dal gas a pressione P e un pistone di area A e massa m , privo di attrito e soggetto alla forza di gravità e alla pressione del gas. La forza di gravità genererà una pressione costante sulla superficie di separazione del gas dal pistone pari a $P_e = mg/A$. Sia inizialmente $P_e = P$. Il pistone sarà fermo (Figura 1 con $P_{mb} = P$).

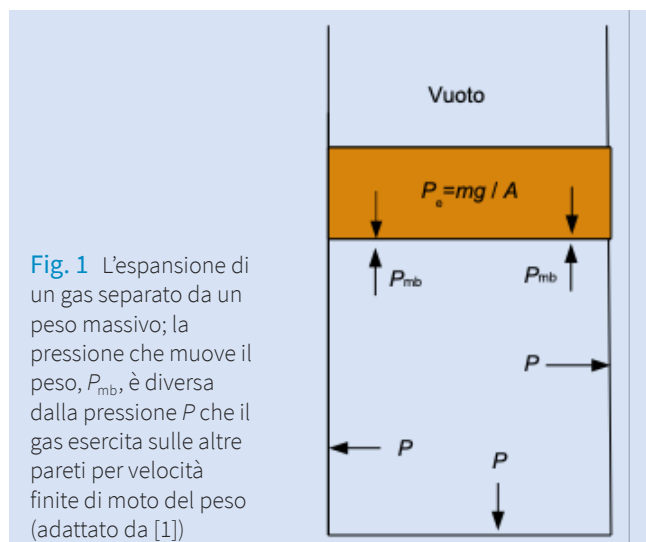


Fig. 1 L'espansione di un gas separato da un peso massivo; la pressione che muove il peso, P_{mb} , è diversa dalla pressione P che il gas esercita sulle altre pareti per velocità finite di moto del peso (adattato da [1])

Si può immaginare una *trasformazione quasi-statica*, consistente in variazioni infinitesime della pressione P_e (in termini di pesi di massa infinitesima aggiunti o levati dal pistone) attraverso le quali è possibile effettuare una compressione o un'espansione senza che il pistone acquisti una velocità apprezzabile e, quindi, senza che acquisti energia cinetica. Lo spostamento infinitesimale corrisponde ad una variazione infinitesima di volume $dV = Adz$ e ad un lavoro PdV . Nella convenzione dei chimici il lavoro di espansione si scriverà dunque

$$\delta w = -PdV \quad (4)$$

e, nel caso di una trasformazione quasi-statica finita, si otterrà il lavoro per integrazione

$$w = - \int_{V_i}^{V_f} PdV \quad (5)$$

Se applichiamo il teorema delle forze vive al pistone si avrà

$$\int_{V_i}^{V_f} PdV - P_e \Delta V = \Delta E_K \quad (6)$$

Se $P_e = P$ in ogni momento della trasformazione, il pistone avrà sempre energia cinetica trascurabile e i due integrali che definiscono il lavoro fatto dal gas e quello fatto dal potenziale gravitazionale saranno uguali. In queste condizioni il lavoro effettuato sarà interamente scambiato tra il sistema gas ed il pistone. Sembrerebbe allora che la scrittura

$$\delta w = -P_e dV \quad (7)$$

possa essere vantaggiosa in quanto permette di ottenere il lavoro facilmente senza bisogno di conoscere la pressione del gas che cambierà nel corso della trasformazione. Tuttavia, questa equazione si prende per buona anche in condizioni irreversibili, non quasi-statiche, nelle quali essa non è valida.

Lavoro in una trasformazione irreversibile in termodinamica

Nel caso di una trasformazione non quasi-statica, bisognerà considerare che il moto del pistone a velocità finita causa:

- disomogeneità e conseguenti turbolenze nel gas, rendendo incerto il valore di P da usare nell'integrale del lavoro (Equazione 5)
- la necessità di considerare il ruolo dell'energia cinetica del pistone nel processo

Il punto a) può determinare l'impossibilità di collocarci nel piano di Clapeyron $P-V$ e, quindi, di calcolare il lavoro di espansione. Tuttavia, per velocità di espansione non troppo elevata vale l'ipotesi dell'equilibrio locale: alle funzioni termodinamiche P, T, U, H, G a valore unico per tutto il sistema vengono sostituite delle funzioni che variano gradualmente in funzione dello spazio all'interno del sistema. La pressione del gas nei pressi di un pistone in movimento P_{mb}^2 si può calcolare con la teoria cinetica e risulta leggermente inferiore alla pressione media del gas, se il gas è in espansione, e leggermente superiore alla pressione media, se il gas viene compresso³. È questa pressione che andrebbe considerata nell'espressione del lavoro. In pratica l'approssimazione $P_{mb} \approx P$ comporta errori di pochi punti percentuali per velocità del pistone normalmente usate negli impianti chimici e cioè per velocità del pistone u piccole rispetto alle velocità molecolari medie v (tipicamente dell'ordine di centinaia di metri al secondo).⁴

In base all'equazione (6), in ogni trasformazione che parta e finisca a pistone fermo, si può calcolare il lavoro finito compiuto dal gas in assenza di attrito come:

$$w = -P_e \Delta V \quad (8)$$

Essendo la relazione (8) valida per ogni corsa del pistone, essa sarà valida anche per tutto il processo, con il pistone definitivamente fermo. Tuttavia, questo risultato è un caso particolare che richiede il pistone fermo all'inizio e alla fine e l'assenza di attrito. In un caso più generale, l'equazione (8) non permette

di comprendere la differenza tra il lavoro esercitato dal sistema e il lavoro fornito all'ambiente, un concetto importante nella discussione dell'efficienza delle macchine.

Consideriamo al riguardo la figura 2.

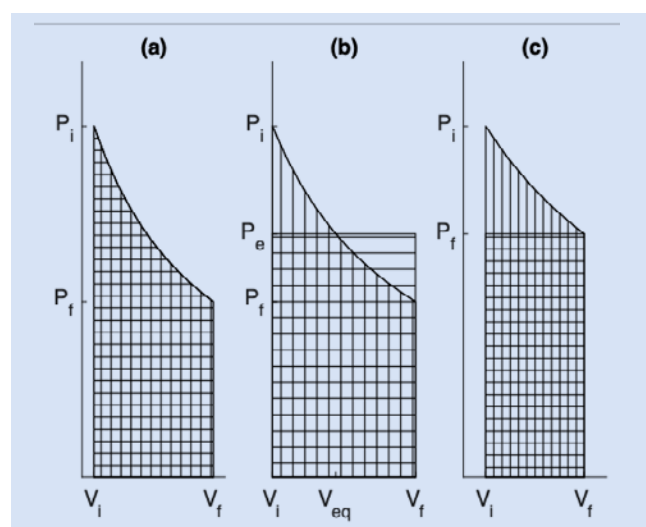


Fig. 2 Confronto tra lavoro di espansione compiuto dal gas (aree a tratteggio verticale) e lavoro ottenuto come innalzamento del pistone (aree a tratteggio orizzontale) per un'espansione isoterma di un gas ideale; (a) espansione reversibile: tutto il lavoro compiuto dal gas è utilizzato per sollevare il pistone; (b) singola corsa di espansione irreversibile con pistone adiabatico: il lavoro compiuto è ancora utilizzato interamente per sollevare il pistone ma solo se si considera la trasformazione che parte e termina a pistone fermo; (c) espansione in presenza di attrito: solo parte del lavoro effettuato dal gas è utilizzata per sollevare il pistone

Nel caso dell'espansione isoterma reversibile di un gas ideale (Figura 2a) tutto il lavoro fatto dal gas serve a sollevare il pistone. Questo è vero anche nel caso dell'espansione irreversibile con pistone privo di attrito, ma bisogna considerare estremi in cui il pistone sia fermo (Figura 2b). È interessante considerare gli stadi intermedi della trasformazione. Nel

² Il pedice mb sta per 'moving boundary'.

³ La relazione tra la pressione in presenza e in assenza di movimento del pistone, ricavata in [4], è

$$P_{mb} = P \left(1 - \frac{8u}{\pi v} + \frac{8u^2}{\pi v^2} \right)$$

dove u è la velocità del pistone e v la velocità media delle molecole del gas.

⁴ Il fatto che la pressione nei pressi del pistone sia diversa da quella esercitata sulle pareti ferme ha conseguenze osservabili. Applicando il primo principio al sistema gas + pistone si vedrà che in una trasformazione isoterma c'è da aspettarsi che il pistone non si fermi inizialmente all'altezza di equilibrio $z_{eq} = P/mg$, ma oscilli perché arriverà all'altezza z_{eq} con velocità finita e continuerà a muoversi per inerzia finché non sarà frenato dalla forza peso che eserciterà una pressione maggiore della pressione del gas; a questo punto il pistone si abbasserà e supererà nuovamente la posizione di equilibrio. Le oscillazioni del pistone non andranno avanti all'infinito, anche in assenza di attrito del pistone e di scambio termico. Difatti, siccome la pressione nei pressi del pistone è inferiore alla pressione media durante l'espansione e superiore alla pressione media durante la compressione, si avrà un fenomeno di isteresi che smorzerà le oscillazioni. Questa caratteristica è effettivamente osservabile nel metodo di Rüchardt, che permette di misurare il rapporto delle capacità termiche dei gas, $\gamma = C_p/C_v$, seguendo le oscillazioni di una pallina che separa due gas a pressione diversa in un sistema adiabatico.

primo tratto, $V < V_{eq}$, il lavoro compiuto dal gas servirà solo in parte a sollevare il peso; parte del lavoro ne aumenterà l'energia cinetica. Nel secondo tratto, $V > V_{eq}$, il lavoro compiuto dal gas sarà inferiore all'aumento di energia potenziale del peso, che aumenterà a spese dell'energia cinetica del pistone.

La differenza tra lavoro effettuato e lavoro svolto è ancora più marcata per un pistone su cui agisce una forza di attrito $F_{\alpha}F$. In questo caso dal teorema delle forze vive applicato al pistone si ottiene:

$$\int_{V_i}^{V_f} PdV - P_e\Delta V + \int_{V_i}^{V_f} F_{\alpha}dz = \Delta E_K \quad (9)$$

Quando il pistone avrà terminato eventuali oscillazioni ($\Delta E_K = 0$), il lavoro svolto dall'attrito che in ultima analisi corrisponderà a calore dissipato q_{irr} potrà essere calcolato come differenza tra il lavoro svolto dal gas w ed il lavoro svolto nell'ambiente, w_{amb} , quantificabile in termini dell'innalzamento del peso:

$$q_{irr} = \int_{V_i}^{V_f} F_{\alpha}dz = - \int_{V_i}^{V_f} PdV + P_e\Delta V = w - w_{amb} \quad (10)$$

È da notare che per un processo di espansione $q_{irr} < 0$, mentre per un processo di compressione $q_{irr} > 0$. L'equazione (10) mette in luce che, in presenza di attrito, solo parte del lavoro svolto serve all'innalzamento del pistone, il resto è dissipato come calore (Figura 2c).⁵

Se si vuole introdurre il calore q_{irr} nell'equazione del primo principio applicato al sistema gas bisognerà considerare che il calore q_{irr} potrà essere dissipato all'esterno o all'interno del gas. Considerando anche la possibilità che il gas scambi calore q_{rev} con una sorgente esterna ($q_{rev} = 0$ se il sistema è adiabatico), abbiamo due casi limite: se il calore q_{irr} è dissipato completamente all'interno del gas il primo principio si scriverà

$$\Delta U = q_{rev} + w - q_{irr} = q_{rev} - \int_{V_i}^{V_f} PdV - \int_{V_i}^{V_f} (P - P_e)dV = q_{rev} - P_e\Delta V \quad (11)$$

Mentre, se il calore q_{irr} è dissipato completamente all'esterno, si avrà

$$\Delta U = q_{rev} + w = q_{rev} - \int_{V_i}^{V_f} PdV \quad (12)$$

Nonostante i due casi limite (11) e (12) siano ottenibili almeno in linea di principio con opportune forme del pistone [1], c'è da aspettarsi che i sistemi reali possano avere un comportamento intermedio ed il lavoro compiuto dal gas sarà compensato da una frazione del calore dissipato q_{irr} .

Completiamo la nostra discussione con il caso particolare dell'espansione contro il vuoto. Per un pistone di massa trascurabile che separa il gas dal vuoto, si potrà trascurare il lavoro compiuto dal gas in un'espansione adiabatica

$$w = -P_e\Delta V = -\frac{mg}{A}\Delta V \cong 0 \quad (13)$$

ma sempre considerando il pistone fermo ai due estremi del processo.

Forse la geometria orizzontale scelta da Schmidt-Rohr (Figura 3) è quella che meglio illustra la validità dell'equazione (4) invece della (7). Difatti, se un gas è separato dal vuoto da un proiettile che si può muovere solo in orizzontale, quest'ultimo acquisirà un'energia cinetica che sarà prodotta dalla pressione

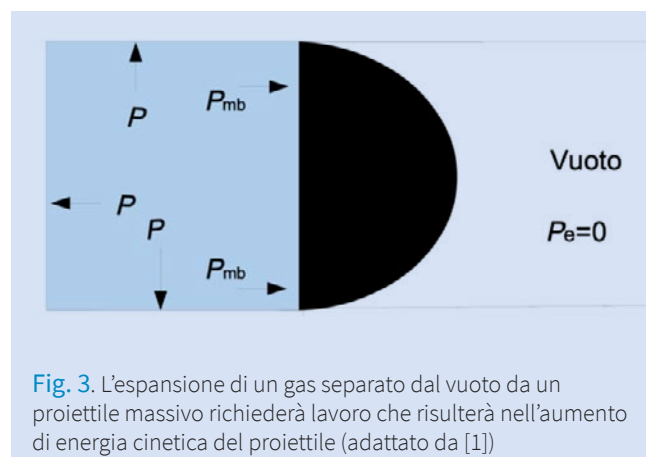


Fig. 3. L'espansione di un gas separato dal vuoto da un proiettile massivo richiederà lavoro che risulterà nell'aumento di energia cinetica del proiettile (adattato da [1])

⁵ Nella branca della termodinamica nota come *termodinamica dei processi irreversibili* si sviluppano equazioni per la produzione di entropia, $\sigma = dS_i/dt$, dove dS_i è l'entropia prodotta in maniera irreversibile. In molti fenomeni (diffusione, conduzione del calore, viscosità, reattività chimica) è possibile approssimare σ come una forma lineare di forze motrici X e le costanti di proporzionalità sono note come flussi termodinamici J: $\sigma = \sum_i J_i X_i$. Nel caso in questione il flusso termodinamico è la velocità di variazione di volume $J = dV/dt$ e la forza motrice è $X = (P - P_e)/T$, per cui

$$\frac{dq_{irr}}{dt} = T \frac{dS_i}{dt} = T J X = \frac{dV}{dt} (P - P_e)$$

del gas e non dalla pressione del vuoto, come ci si potrebbe aspettare usando l'equazione (7).

Per concludere, ci sembra che l'introduzione del lavoro di espansione in termodinamica in termini della pressione esterna P_e , per quanto conduca ad espressioni corrette nei casi limite di espansione reversibile, espansione tra due stati a pistone fermo in assenza di attrito, equazione (8), e con attrito e dissipazione completamente all'interno del gas, equazione (11), nasconda l'esistenza del lavoro perso, il lavoro effettuato dal sistema che non si ritrova all'esterno. L'espressione (7) in particolare, usata per giustificare velocemente le equazioni (8) e (11), comporta spesso perplessità negli studenti che incontrano una definizione di lavoro svolto in disaccordo con quanto studiato nei corsi di fisica e, difatti, essa non permette di interpretare situazioni in cui il pistone sia in movimento. Riteniamo pertanto preferibile mantenere la definizione della dinamica classica per il lavoro svolto; ciò non costituisce un aggravio importante nell'insegnamento ed apre na-

turalmente la discussione sull'irreversibilità e il secondo principio. Rimandiamo al lavoro [1] per una discussione più completa. ■

Riferimenti

- [1] K. Schmidt-Rohr, Expansion Work without the external pressure and thermodynamics in terms of quasistatic irreversible processes, *J. Chem. Educ.*, 2014, **91**, 402 – 409; doi: 10.1021/ed3008704.
- [2] D. Kivelson, I. Oppenheim, Work in irreversible expansions. *J. Chem. Educ.* 1966, **43**, 233 – 235; doi: 10.1021/ed043p233.
- [3] E. A. Gislason; N. C. Craig, Cementing the foundations of thermodynamics: comparison of system-based and surrounding based definitions of work and heat. *J. Chem. Thermodynamics* 2005, **37**, 954 – 966; doi: 10.1016/j.jct.2004.12.012.
- [4] R. P. Bauman; H. L. Cockerham, Pressure of an ideal gas on a moving piston. *Am. J. Phys.* 1969, **37**, 675 – 679; doi: 10.1119/1.1975769.