

Appunti di Fisica Generale
anno accademico 2006/07

Francesco Fuso¹
Dipartimento di Fisica, Università di Pisa
Largo Pontecorvo 3, 56127 Pisa

versione 5c - 03.05.07

¹tel. 0502214305, e-mail: fuso@df.unipi.it, web page: <http://www.df.unipi.it/~fuso/dida>

Indice

Nota per i lettori	vii
1 Introduzione	1
1.1 Dimensioni ed unità di misura	2
1.2 Grandezze e prefissi	3
1.3 Precisione e cifre significative	3
2 Moto del punto	5
2.1 Posizione e spostamento	5
2.1.1 Velocità e derivata	7
2.1.2 Spostamento ed integrale	10
2.1.3 Esercizio: approccio complicato al moto rettilineo uniforme	11
2.1.4 Accelerazione e moto uniformemente accelerato	12
2.1.5 Esercizio: approccio complicato al moto uniformemente accelerato	15
2.1.6 Esercizio: caduta di un oggetto	17
2.1.7 Esercizio: cavalli che si rincorrono	18
2.1.8 Esercizio: evitare un tamponamento tra treni	19
2.1.9 Esercizio: una strana legge del moto	19
2.1.10 Esercizio: un moto vario	20
2.2 Sistemi di riferimento e moto in più dimensioni	20
2.2.1 Legge del moto e traiettoria	23
2.2.2 Esercizio: legge oraria e traiettoria	24
2.2.3 Esercizio: il moto parabolico	24
2.2.4 Esercizio: colpire lontano	25
2.3 Vettori	26
2.3.1 Alcune operazioni con i vettori	29
2.3.2 Esercizio: la caccia al tesoro	30
2.3.3 Composizione delle velocità	31
2.4 Moto circolare e circolare uniforme	32
2.4.1 Esercizio: traiettorie fantasiose	35
2.4.2 Esercizio: moto circolare uniformemente accelerato	36
2.4.3 Moto armonico	37
2.4.4 Esercizio: condizioni iniziali in un moto armonico	40

3	Forze, equilibrio, movimento di corpi puntiformi	41
3.1	Massa e densità di massa	41
3.2	Legge di Newton	42
3.2.1	Esercizio: tre forze applicate allo stesso punto materiale	44
3.3	Forza peso	45
3.3.1	Esercizio: lancio di una pietra	45
3.4	Reazione vincolare e terzo principio della dinamica	46
3.4.1	Esercizio: stabilità di un corpo su una guida semicircolare	47
3.4.2	Esercizio: moto su un piano inclinato	49
3.5	Funi inestensibili	50
3.5.1	Esercizio: equilibrio di un corpo legato a due funi	50
3.5.2	Esercizio: le piccole oscillazioni del pendolo	51
3.6	Carrucole senza massa	52
3.6.1	Esercizio: la carrucola mobile	53
3.6.2	Esercizio: piano inclinato, due masse e carrucola fissa	54
3.6.3	Esercizio: due masse ed una carrucola fissa (macchina di Atwood)	55
3.7	Forza centripeta	56
3.7.1	Esercizio: la fionda	57
3.7.2	Esercizio: una circonferenza su un piano verticale	57
3.8	Forza elastica	58
3.8.1	Esercizio: massa, piano inclinato e molla	60
3.8.2	Esercizio: molla con velocità iniziale diversa da zero	61
3.9	Forze d'attrito	62
3.9.1	Attrito statico	62
3.9.2	Esercizio: spingere o tirare	63
3.9.3	Esercizio: piano inclinato con attrito statico	64
3.9.4	Esercizio: l'auto che sbanda in curva	64
3.9.5	Esercizio: un gioco da luna park	65
3.9.6	Attrito dinamico	65
3.9.7	Esercizio: frenata a ruote bloccate	66
3.9.8	Esercizio: piano inclinato con attrito dinamico	67
3.9.9	Attrito dipendente dalla velocità	67
3.9.10	Esercizio: velocità limite di un paracadutista	69
3.10	Forza gravitazionale (e cenni al teorema di Gauss)	69
3.10.1	Esercizio: il peso su un altro pianeta	70
3.10.2	Esercizio: il satellite geostazionario	71
3.10.3	Esercizio: viaggio al centro della Terra	71
3.11	Forza elettrica	72
3.11.1	Campo elettrico	73
3.11.2	Esercizio: l'atomo planetario	74
3.11.3	Esercizio: un sistema di tre cariche elettriche	75
3.11.4	Esercizio: un sistema di due cariche elettriche	76
3.11.5	Esercizio: elettrone in campo elettrico uniforme	77

3.11.6	Esercizio: carica, campo elettrico e forza peso	78
3.11.7	Esercizio: molla e campo elettrico	78
4	Lavoro, energia, potenziale	79
4.1	Prodotto scalare	79
4.2	Lavoro meccanico	80
4.2.1	Esercizio: lavoro sul piano inclinato	81
4.2.2	Esercizio: segno del lavoro in varie situazioni	82
4.2.3	Esercizio: lavoro di una forza non uniforme	82
4.2.4	Esercizio: avanti ed indietro con forza di attrito	83
4.3	Potenza	83
4.3.1	Esercizio: potenza per una forza costante	84
4.4	Lavoro per alcune forze conservative	84
4.4.1	Lavoro della forza peso	84
4.4.2	Esercizio: sollevare pesi	85
4.4.3	Lavoro della forza elastica	85
4.4.4	Esercizio: molla compressa ed estesa	86
4.4.5	Lavoro delle forze elettriche	87
4.4.6	Esercizio: lavoro del campo di due cariche puntiformi	88
4.4.7	Esercizio: lavoro di un campo elettrico uniforme	89
4.5	Energia cinetica: definizione e teorema	90
4.5.1	Esercizio: la frenata a ruote bloccate rivisitata	91
4.5.2	Esercizio: potenza e velocità	91
4.5.3	Esercizio: la frenata a ruote non bloccate	92
4.5.4	Esercizio: velocità e montagne russe	92
4.5.5	Esercizio: un protone sparato contro un altro	93
4.5.6	Esercizio: lavoro complessivo di un sistema complicato	93
4.6	Energia potenziale e bilancio energetico	94
4.6.1	Esercizio: il “cannoncino a molla”	96
4.6.2	Esercizio: il giro della morte	96
4.6.3	Esercizio: piano inclinato con attrito dinamico	97
4.6.4	Esercizio: velocità nella macchina di Atwood	98
4.6.5	Esercizio: velocità della molla	98
4.6.6	Esercizio: massa, piano inclinato e molla	99
4.6.7	Esercizio: energia nel pendolo	100
4.6.8	Esercizio: velocità di fuga di un satellite	100
4.6.9	Esercizio: transizioni elettroniche ed energia di ionizzazione	101
4.6.10	Esercizio: dissipazione di energia nelle oscillazioni smorzate	102
4.7	Energia, forza e gradiente	103
4.7.1	Esercizio: forza da un'energia potenziale	105
4.7.2	Energia potenziale e stabilità	105
4.7.3	Esercizio: stabilità nell'oscillatore armonico	106
4.7.4	Esercizio: un potenziale strano	107

4.8	Potenziale elettrostatico	107
4.8.1	Esercizio: velocità di un protone	109
4.8.2	Esercizio: l'arresto di un elettrone	110
5	Forze impulsive e collisioni	111
5.1	Quantità di moto ed impulso	111
5.1.1	Esercizio: la forza nell'urto di un pallone	112
5.1.2	Conservazione della quantità di moto	113
5.1.3	Esercizio: il rinculo	114
5.1.4	Esercizio: camminare sul carrello	115
5.1.5	Esercizio: un piano inclinato a rotelle	116
5.1.6	Esercizio: la propulsione del razzo	117
5.2	Urti elastici ed anelastici	118
5.2.1	Esercizio: il pallone (ben gonfio) contro la parete	119
5.2.2	Esercizio: pesce grande mangia pesce piccolo	121
5.2.3	Esercizio: il crash test	121
5.2.4	Esercizio: vagoncini agganciati	122
5.2.5	Esercizio: vagoncini e respingente	122
5.2.6	Urti centrali e non centrali	123
5.2.7	Esercizio: urto centrale tra biglie	123
5.2.8	Esercizio: un urto non centrale	124
5.2.9	Esercizio: l'assalto di Zorro	125
5.3	Centro di massa per sistemi discreti	126
5.3.1	Esercizio: spostamento del carrello quando l'omino ci cammina sopra	126
5.3.2	Esercizio: centro di massa nell'urto centrale di due biglie	127
5.4	Frammentazioni	127
5.4.1	Esercizio: il fuoco d'artificio	128
5.4.2	Esercizio: l'automobile di James Bond	128
6	Movimento di corpi estesi	130
6.1	Centro di massa per corpi rigidi	130
6.1.1	Esercizio: centro di massa di un triangolo discreto	133
6.1.2	Esercizio: centro di massa di una sbarretta omogenea o disomogenea	133
6.1.3	Centro di massa e simmetrie	134
6.1.4	Esercizio: centro di massa per alcuni corpi simmetrici	136
6.2	Integrali di volume (e superficie) e simmetrie	137
6.2.1	Esercizio: il volume della sfera	140
6.2.2	Esercizio: sbarretta bis	140
6.2.3	Esercizio: centro di massa e massa di un cilindro disomogeneo . . .	141
6.2.4	Esercizio: distribuzione di massa esponenziale	142
6.2.5	Sistemi materiali discreti con costituenti continui	142
6.2.6	Esercizio: il manubrio da pesista	143
6.2.7	Esercizio: cerchione e piombino	143

6.2.8	Esercizio: cilindro scavato	144
6.2.9	Esercizio: il boomerang	145
6.3	Equazione del moto di traslazione di un corpo rigido	146
6.3.1	Esercizio: una sbarretta che trasla	147
6.3.2	Esercizio: energia cinetica traslazionale	148
6.3.3	Esercizio: il tuffatore	148
6.4	Moto di rotazione di un corpo rigido	149
6.5	Il prodotto vettoriale	150
6.5.1	Esercizio: le componenti del prodotto vettoriale	150
6.5.2	Velocità angolare vettoriale	151
6.5.3	Esercizio: relazioni vettoriali tra versori	151
6.6	Momento di inerzia ed energia cinetica rotazionale	152
6.6.1	Esercizio: momento di inerzia di un rotatore rigido	154
6.6.2	Esercizio: momento di inerzia di una sbarretta omogenea e disomogenea	155
6.6.3	Esercizio: momento di inerzia di un cerchione di bicicletta	156
6.6.4	Esercizio: momento di inerzia di dischi omogenei e non	156
6.6.5	Bilancio energetico e moto rotazionale	156
6.6.6	Esercizio: lavoro per far ruotare un disco	157
6.6.7	Esercizio: la carrucola massiva	157
6.7	Rotolamento puro	159
6.7.1	Esercizio: barattoli su piano inclinato	160
6.8	Momento delle forze	160
6.8.1	Esercizio: la porta	161
6.9	Equazione del moto di rotazione	163
6.9.1	Esercizio: il ponte levatoio	163
6.9.2	Esercizio: ponte levatoio che crolla	165
6.9.3	Esercizio: ponte che non crolla	165
6.9.4	Esercizio: la stadera (una leva!)	166
6.9.5	Esercizio: equilibrio della puleggia “a doppio raggio”	167
6.9.6	Esercizio: la porta bis	169
6.9.7	Esercizio: la porta ter	169
6.9.8	Esercizio: il pendolo “fisico”	169
6.9.9	Esercizio: una sbarretta che ruota (e trasla)	171
6.9.10	Esercizio: la carrucola massiva bis	171
6.9.11	Esercizio: barattoli su piano inclinato bis	172
6.9.12	Esercizio: cerchione con piombino bis	174
6.10	Cenni di statica di corpi “appoggiati” o inchiodati	175
6.10.1	Esercizio: un palo obliquo	176
6.10.2	Esercizio: sedia ed ombrello	177
6.10.3	Esercizio: la scala a pioli	178
6.11	Momento angolare	180
6.11.1	Esercizio: momento angolare in un’orbita circolare	181

6.11.2	Esercizio: la carrucola massiva ter	181
6.11.3	Conservazione del momento angolare	182
6.11.4	Esercizio: il pendolo balistico	182
6.11.5	Esercizio: la danzatrice sui pattini	183
6.11.6	Esercizio: cenni sulla trottola	185
7	Pressione, temperatura e calore	187
7.1	Fasi della materia	188
7.1.1	Variabili di stato e concetto di equilibrio	189
7.2	Pressione	190
7.2.1	Esercizio: la forza sul coperchio della pentola a pressione	191
7.2.2	Fluidostatica	192
7.2.3	Esercizio: il manometro differenziale a molla	194
7.2.4	Esercizio: forza sulla diga	195
7.2.5	Forza di galleggiamento	195
7.2.6	Esercizio: cilindro in acqua (densimetro per liquidi)	196
7.3	Lavoro delle forze di pressione	197
7.3.1	Esercizio: lavoro contro un tappo pesante	198
7.3.2	Esercizio: lavoro contro una molla	199
7.4	Quantità di materia e moli	200
7.4.1	Esercizio: massa di un gas	201
7.5	Temperatura	201
7.5.1	Dilatazione termica	202
7.5.2	Esercizio: rotaie ferroviarie	203
7.5.3	Esercizio: variazione della densità con la temperatura	203
7.5.4	Termometri a dilatazione	203
7.5.5	Dilatazione termica dei gas	204
7.5.6	Temperatura assoluta (in gradi Kelvin)	205
7.5.7	Termometri a gas a volume costante	206
7.6	Legge dei gas perfetti	207
7.6.1	Esercizio: lavoro nelle trasformazioni reversibili di un gas	210
7.6.2	Esercizio: trasformazioni di un gas	211
7.7	Origine microscopica di pressione e temperatura	212
7.7.1	Energia interna e capacità termica	215
7.7.2	Esercizio: quantità di moto di un atomo	216
7.7.3	Esercizio: lavoro nella dilatazione termica di un gas, di un liquido e di un solido	217
7.8	Temperatura e calore	217
7.8.1	Esercizio: la merendina	219
7.8.2	Primo principio della termodinamica	220
7.8.3	Esercizio: primo principio e adiabatiche	221
7.8.4	Calori specifici	222
7.8.5	Esercizio: lavoro e calore in una sequenza di trasformazioni	223

7.8.6	Equazione delle adiabatiche reversibili	224
7.8.7	Esercizio: la pompa della bicicletta	226
7.8.8	Esercizio: espansione adiabatca nel vuoto	226
7.9	Equilibrio termico tra sistemi diversi	227
7.9.1	Esercizio: il thè freddo	228
7.9.2	Esercizio: cottura “alla pietra”	229
7.9.3	Esercizio: la bomba calorimetrica	230
7.9.4	Esercizio: un gas a mollo	230
7.9.5	Esercizio: potenza e riscaldamento di un gas	231
7.10	Calore nelle transizioni di fase	231
7.10.1	Esercizio: il thè freddo con ghiaccio	233
7.11	Trasformazioni cicliche dei gas	234
7.11.1	Esercizio: una semplice trasformazione ciclica	235
7.11.2	Efficienza delle macchine e secondo principio	236
7.11.3	Esercizio: efficienza di un semplice ciclo	238
7.11.4	Esercizio: efficienza di un semplice ciclo frigorifero	238
7.11.5	Esercizio: motore a scoppio	239
7.11.6	Macchina e teorema di Carnot	241
7.11.7	Esercizio: efficienza massima di un motore	243
7.12	Integrale di Clausius ed entropia	243
7.12.1	Esercizio: variazione di entropia nella fusione del ghiaccio	246
7.12.2	Esercizio: variazione di entropia in una isoterma reversibile	246
7.12.3	Esercizio: variazione di entropia in una isobara reversibile	246
7.12.4	Esercizio: variazione di entropia per una trasformazione generica	247
7.12.5	Esercizio: variazione di entropia in un ciclo	247
7.12.6	Esercizio: entropia ed espansione nel vuoto	248

Nota per i lettori

Questa raccolta di appunti, che nasce da lezioni di fisica generale per diversi corsi di laurea, non ha alcuna pretesa di costituire un testo per la preparazione all'esame. Infatti gli argomenti di fisica generale incontrati nel corso meriterebbero una presentazione ed una discussione molto più ricca ed articolata, quale quella che si trova nei testi di fisica di livello universitario (ed anche in molti testi per la scuola superiore). Gli studenti sono rimandati a tali testi per ogni esigenza di approfondimento.

Il senso di questi appunti, volutamente concisi, con pochi discorsi, senza tabelle e con pochissime figure¹, è soprattutto quello di fornire una sorta di “programma esteso” del corso, in modo che gli studenti possano avere una traccia da seguire nello studio dei vari argomenti.

Revisioni:

1. Versione 5, 15.10.06: prima versione completa destinata agli studenti del corso di laurea in Ingegneria Edile-Architettura;
2. Versione 5a, 19.10.06: aggiunte alcune figure, qualche esercizio e commenti minori a proposito di vettori e moto circolare;
3. Versione 5b, 30.10.06: correzioni minori ai paragrafi relativi al moto armonico;
4. Versione 5c, 10.01.07: aggiunti cap. 2–4 e revisione complessiva del testo;

¹A fronte della scarsità di materiale proposto, sicuramente questi appunti contengono una quantità di imprecisioni ed errori di vario genere. I lettori sono **caldamente** invitati ad individuarli e a segnalarmeli, affinché possano essere corretti nelle successive versioni del testo. Eventuali problemi di impaginazione e gli errori di sillabazione sono dovuti al programma impiegato per la compilazione del testo.

Capitolo 7

Pressione, temperatura e calore

Non tutte le situazioni fisiche di interesse riguardano il movimento di corpi, cioè l'oggetto degli studi che abbiamo discusso finora. Ad esempio molti processi fisici che si verificano in natura, o che sono il prodotto dell'attività umana, coinvolgono variazioni di temperatura e scambi di calore tra corpi. Il loro studio richiede in generale un approccio diverso rispetto a quello impiegato nella meccanica. Innanzitutto, questi processi riguardano oggetti costituiti da sistemi materiali (estesi), che chiameremo spesso *sistemi termodinamici*, dei quali vogliamo conoscere non le proprietà dinamiche, che si riferiscono a caratteristiche "esterne" (osservabili "dall'esterno", come la posizione, la velocità, etc.), come nella meccanica. Qui siamo piuttosto interessati a proprietà "interne" che riguardano la materia e il suo stato intimo. I sistemi di interesse in questo ambito sono costituiti generalmente da un grandissimo numero di costituenti elementari: si pensi per esempio che un blocchetto di un centimetro cubo di materiale solido contiene qualcosa come 10^{21} - 10^{22} atomi (o molecole, nel caso di solidi molecolari); risultati simili si ottengono anche per la maggior parte dei liquidi. Per un gas, la minore densità di massa conduce a risultati meno eclatanti, ma, in "condizioni ordinarie", un centimetro cubo di gas contiene pur sempre 10^{19} - 10^{20} atomi o molecole.

È chiaro che, in presenza di simili numeri, non ha nessun senso pensare di determinare il comportamento *macroscopico* del sistema nel suo complesso studiandone le caratteristiche *microscopiche*, ad esempio quelle dinamiche delle singole particelle che lo compongono. Si possono eventualmente adottare degli approcci "statistici", in cui per esempio si considera il *valore medio* (mediato su tutti gli elementi costituenti il sistema) di particolari grandezze; ne vedremo alcuni esempi in seguito. L'approccio più efficiente nell'ambito della termodinamica elementare, che è la disciplina della quale ci occupiamo in questo capitolo dopo aver dato qualche cenno di fluidostatica, consiste in genere nel descrivere il comportamento del sistema impiegando delle opportune grandezze macroscopiche, cioè riferite all'intero sistema, che sono in grado di caratterizzarne lo stato in termini termodinamici (per intenderci, nei problemi che coinvolgono la temperatura e la sua variazione). Dato che queste grandezze identificano le condizioni, cioè lo stato, del sistema ai fini dello studio che si intende eseguire, esse possono essere considerate delle *variabili di stato*; esempi, che useremo ampiamente nel capitolo, sono il volume, la

pressione e la temperatura.

7.1 Fasi della materia

Dato che nella termodinamica si studiano sistemi *realistici*, il cui modello è in grado spesso di consentire previsioni accurate sul loro comportamento macroscopico, occorre chiarire che in questo capitolo tratteremo sistemi materiali nelle diverse *fasi* in cui essi possono presentarsi in natura; in particolare potremo avere a che fare sia con **solidi** che con **fluidi** (liquidi o vapori/gas). È noto a tutti che la transizione tra le varie fasi può essere controllata agendo proprio sulle variabili di stato, in particolare sulla temperatura: se si scalda un pezzo di ghiaccio, si ottiene acqua e poi vapor d'acqua. Vale la pena di ricordare che normalmente le diverse fasi della materia possono coesistere tra loro. Ad esempio, se mettete una pentola con dell'acqua sul fornello e la tappate, sapete benissimo che avrete coesistenza della fase liquida e di quella gassosa (di vapore); a temperature più basse è possibile che anche una frazione solida (ghiaccio) sia presente assieme a liquido e vapore.

Intuitivamente la differenza tra le varie fasi è nel diverso grado di “ordine” spaziale con cui è organizzata la materia: in prima approssimazione i costituenti elementari di un solido sono vincolati ad occupare posizioni “relativamente” fisse nello spazio¹. Molto spesso la distribuzione spaziale degli atomi in un solido, ad esempio un pezzo di metallo, si sviluppa con semplici geometrie che si ripetono periodicamente nello spazio. In questo caso si parla di materiali *crystallini* e, anche se è impossibile ottenere in natura periodicità spaziali che si ripetono su scale indefinite (ad esempio per la presenza di impurezze), questo modello può essere applicato in numerose situazioni. Notate che il semplice fatto di tenere il sistema ad una certa temperatura, che, come dimostreremo, deve essere sempre diversa da zero in termini “assoluti”, fa sì che questo semplice modello non sia completamente verosimile. Infatti, per un fenomeno che prende il nome di *agitazione termica*, occorre specificare che i singoli elementi che costituiscono il solido si muovono compiendo piccole oscillazioni attorno a delle posizioni fissate. Allora, un modello più realistico di solido, che descrive anche le interazioni microscopiche che tengono insieme la materia, e che hanno, a questo livello, un'origine elettrica, è quello di un insieme di costituenti elementari (atomi o molecole) collegati tra loro da elementi elastici (molle). Queste molle consentono alla materia di restare assieme a formare il solido, ma permettono anche un certo moto di oscillazione dei costituenti elementari attorno a delle posizioni di equilibrio, regolarmente distribuite nello spazio.

A differenza dei solidi, che hanno volume e forma propri, i fluidi possono avere un volume proprio (ed è il caso dei liquidi, in particolare di quelli *incomprimibili*, il cui volume è idealmente immutabile anche in presenza di forti “perturbazioni”) ma assumono la forma del recipiente che li contiene, o possono addirittura non avere un volume proprio,

¹Questa osservazione è stata anche alla base della definizione di corpo rigido che abbiamo usato in meccanica: se i costituenti di un solido mantengono posizioni mutuamente fissate, la distanza relativa tra due qualsiasi elementi del solido rimane costante, cioè il corpo è *rigido*.

come nel caso dei gas o vapori². A livello intuitivo, è chiaro che la differenza tra solidi e fluidi è nella “intensità” delle forze di interazione tra costituenti elementari, che diviene via via meno efficace passando da un solido a un liquido, e da questo a un vapore. Ad esempio in questo capitolo avremo a che fare spesso con i cosiddetti *gas perfetti*, in cui l’interazione tra i costituenti (atomi o molecole) può essere ritenuta del tutto trascurabile.

7.1.1 Variabili di stato e concetto di equilibrio

Caratterizzare macroscopicamente sistemi termodinamici può richiedere l’uso di diverse variabili di stato a seconda della fase considerata: per intenderci, nel caso dei gas, pressione, volume e temperatura sono tutte e tre grandezze utili, mentre ad esempio nel caso di un solido, supponendo che il suo volume non vari, o vari di poco, nel corso di un processo termodinamico, il volume può non avere una grande utilità come variabile di stato.

Come conseguenza di questa affermazione risulta comprensibile come il caso dei gas sia quello più istruttivo, cioè quello che permette di cogliere meglio potenzialità e problematiche della termodinamica; tuttavia, in questo capitolo incontreremo anche sistemi in fase solida (o liquida), proprio perché la termodinamica riguarda la materia a prescindere dal suo stato di aggregazione.

Una nozione fondamentale riguarda l’*equilibrio* per i sistemi termodinamici. Finora ci siamo abituati a considerare l’equilibrio in termini meccanici come assenza di movimento (traslazionale o rotatorio). Questo concetto risulta in parte utile anche nella soluzione di problemi termodinamici. Per esempio, se immaginiamo di suddividere idealmente in tanti volumetti un certo volume di fluido, potremmo affermare che in condizioni di equilibrio (di *fluidostatica*) questi volumetti sono tutti fermi e non cambiano la loro posizione. Di conseguenza il volume di un sistema all’equilibrio sarà costante. Inoltre, a meno di non specificare diversamente, assumeremo che un sistema si trova in *equilibrio termodinamico* (o termico) quando la sua temperatura è “ben definita”³ e *uniforme* nel sistema stesso.

Vale la pena di anticipare che spesso, trattando di processi che vanno sotto il nome di *trasformazioni termodinamiche* e che implicano una variazione delle variabili di stato del sistema, faremo l’approssimazione che essi procedano *per stati di equilibrio*. Questa affermazione significa che i processi considerati possono essere visti come una successione (temporale) di stati ognuno dei quali rappresenta una condizione di equilibrio per il sistema, ovvero che la condizione di equilibrio viene continuamente modificata di pochissimo in modo che l’evoluzione del sistema possa avere luogo. In altre parole, i processi che considereremo sono generalmente “lenti” e “non violenti”; invece, nella realtà molto spesso si ha a che fare con processi che coinvolgono ampie variazioni istantanee delle variabili di stato (per esempio la fase di scoppio ed espansione di un motore a scoppio, oppure la violenta combustione di un gas).

²Con il termine vapore indichiamo un gas che nasce dalla *vaporizzazione* di solidi o liquidi.

³Definire la temperatura di un sistema può essere problematico dal punto di vista della meccanica statistica.

7.2 Pressione

Delle tre variabili di stato, volume, pressione, temperatura, che servono a caratterizzare un sistema termodinamico, sicuramente il volume è quella che ha meno bisogno di spiegazioni, implicando un concetto ben noto a tutti. Fortunatamente anche la pressione è una grandezza piuttosto semplice da interpretare. Più avanti in questo stesso capitolo vedremo come la pressione possa essere associata a caratteristiche (dinamiche) microscopiche di un sistema gassoso. Per il momento, però, definiamo la pressione dal punto di vista macroscopico.

Consideriamo un volumetto di fluido a contatto con una superficie di area S , che potrà essere ad esempio la superficie del recipiente che contiene il fluido, oppure una superficie delineata idealmente all'interno del fluido stesso. In condizioni di equilibrio, cioè quando i volumetti in cui possiamo suddividere il fluido non hanno movimento relativo, il fluido eserciterà una *forza* \vec{F} sulla superficie e questa eserciterà sul fluido una forza uguale ed opposta vettorialmente, secondo il principio di azione e reazione.

Si verifica che la forza che un fluido esercita su una superficie è sempre *ortogonale* a questa⁴. La pressione P è definita proprio come il rapporto tra il *modulo* di questa forza ortogonale e la superficie:

$$P = \frac{F}{S}. \quad (7.1)$$

Notate che forza e pressione sono concetti differenti fra loro: in particolare, la forza è *vettoriale*, mentre la pressione è uno *scalare*. In effetti, il modulo della forza esercitata da un fluido su una superficie è, per superfici di piccola estensione (al limite, infinitesime), indipendente dall'orientazione della superficie stessa e quindi nel concetto di pressione “non c'è bisogno” di specificare direzioni. Se ci fosse dipendenza dalla direzione, il fluido non potrebbe essere in equilibrio, dato che esisterebbero delle forze che metterebbero in moto relativo i vari volumetti in cui possiamo suddividerlo.

Ovviamente la definizione di pressione di Eq. 7.1 si riferisce ad una grandezza mediata sulla superficie S ; una definizione più corretta implicherebbe di considerare superfici infinitesime, il che si traduce matematicamente nel porre $P = dF/dS$. Fortunatamente nella maggior parte dei casi di nostro interesse, dove si intende dare una caratterizzazione macroscopica (e quindi inevitabilmente “mediata”) dei sistemi, introdurre la derivata non è di grande utilità, e faremo quasi sempre riferimento alla definizione $P = F/S$.

Anche se la pressione è una grandezza utilissima per trattare i fluidi, i concetti che ad essa sono associati si possono impiegare anche con i solidi. In effetti questo non ci stupisce, perché gli ingredienti della definizione di pressione hanno una natura di carattere geometrico (la superficie) e meccanico (la forza). Per esempio, una puntina da disegno può facilmente penetrare in una tavola di legno a causa dell'elevata forza che la sua punta produce su una piccola superficie. Se premete con il vostro dito esercitando una data forza F sulla testa della puntina da disegno, in condizioni di equilibrio meccanico (la puntina non si muove, né si comprime) la forza applicata deve essere uguale a quella

⁴Stiamo escludendo forze che si esercitano “di taglio” su una superficie, che non sono di interesse per la maggior parte dei fluidi.

esercitata dalla punta sul legno, che corrisponde ad una pressione $P_{punta} = F/S_{punta}$. Poiché normalmente la superficie della punta è molto minore di quella della testa (anche oltre cento volte minore), si vede che applicando una piccola forza alla testa si ottiene in punta una pressione molto elevata, in grado di deformare plasticamente le fibre del legno e di far penetrare la punta. Analoghe considerazioni possono essere applicate a cunei o altri dispositivi meccanici che fanno uso di punte.

La pressione ha dimensioni di [forza]/[superficie]. Nel sistema mks essa si misura in N/m^2 , unità a cui si dà il nome di Pascal, simbolo Pa. Per ragioni storiche e pratiche esistono numerose unità di misura alternative che vale la pena di ricordare, come l'atmosfera (simbolo atm) ed il bar con i suoi sottomultipli (specie il millibar, mbar), per le quali vale l'equivalenza $1 \text{ atm} \approx 1 \text{ bar} \approx 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$; infatti la pressione atmosferica sulla faccia della terra, a livello del mare, è di circa 1 atm, cioè circa 10^5 Pa . Inoltre si usa di frequente anche l'unità di misura detta torr, nota anche come millimetri di mercurio (mmHg), con l'equivalenza $760 \text{ torr} \approx 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$. Il motivo per cui ha senso misurare la pressione in termini di una lunghezza sarà chiarito nel seguito.

7.2.1 Esercizio: la forza sul coperchio della pentola a pressione

La pentola a pressione è un sistema inventato per permettere di mantenere vapor d'acqua a temperature più alte di quelle a cui l'acqua bolle (cioè subisce un processo di evaporazione "violenta") a pressione ordinaria (circa 100°C). Per questo scopo, all'interno della pentola a pressione si possono sviluppare pressioni maggiori di quella atmosferica; nel nostro modello intuitivo di materia, se si cerca di far bollire un liquido in presenza di una pressione maggiore si rende più difficile la distruzione di quelle interazioni che tengono insieme i costituenti. Questo può essere compreso considerando che, quando la pressione aumenta, aumenta anche la frequenza con cui avvengono urti tra gli atomi o le molecole del liquido in ebollizione e l'ambiente esterno, fenomeno che si ripercuote in una diminuita tendenza degli atomi o delle molecole a lasciare la fase liquida. Di conseguenza occorre una temperatura maggiore per ottenere vaporizzazione, ovvero il vapore viene a trovarsi ad una temperatura maggiore di quella che avrebbe a pressione atmosferica. Supponendo dunque che la pressione interna alla pentola sia $P_{int} = 3.0 \text{ atm}$, e che il coperchio (di massa trascurabile) abbia una superficie $S = 400 \text{ cm}^2$, quanto vale approssimativamente la forza esercitata sul coperchio?

Soluzione. All'esterno della pentola la pressione è pari alla pressione atmosferica, che supponiamo $P_{atm} \approx 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$. Questa pressione esercita una forza diretta verso l'interno della pentola, che vale $F_{atm} = P_{atm}S$. La pressione interna, invece, genera una forza diretta verso l'esterno della pentola, che vale $F_{int} = P_{int}S$. Le due forze hanno verso opposto, e la risultante è $F = (P_{int} - P_{atm})S$ (positiva se diretta verso l'esterno, negativa altrimenti). Numericamente, facendo molta attenzione a convertire tutte le unità del testo in unità coerenti fra loro, si ottiene $F \approx 8.0 \times 10^3 \text{ N}$, un valore molto alto (corrisponde al peso di una cinquecento) che dovrebbe farvi prestare la massima attenzione quando avete a che fare con apparecchi che lavorano ad alta pressione. Infatti il motivo per cui il coperchio non salta via dalla pentola è dovuto alla presenza di forze di vincolo fra

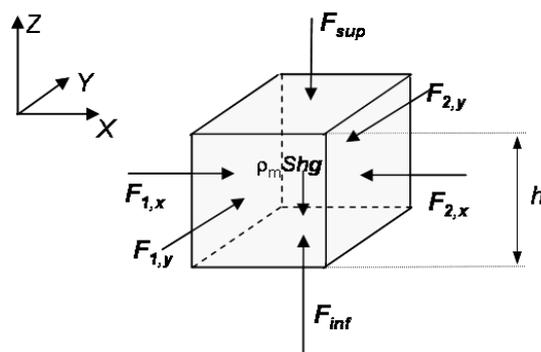


Figura 7.1: Un cubetto di fluido all'equilibrio all'interno di un fluido, come discusso nel testo.

coperchio e corpo della pentola stessa, affidate alla resistenza meccanica del metallo (in genere acciaio) di cui essa è costituita. Tali caratteristiche meccaniche non sono garantite in ogni circostanza, e può anche succedere che il coperchio ceda sotto l'azione delle forze di pressione interna.

7.2.2 Fluidostatica

Vediamo ora di chiarire se, e come, varia la pressione all'interno di un fluido *all'equilibrio*. Supponiamo di avere un campione di fluido omogeneo con densità di massa ρ_m ed immaginiamo di disegnare idealmente, all'interno di questo campione, un piccolo volume, di forma per esempio cubica (spigolo h , superficie delle facce $S = h^2$), come rappresentato schematicamente in Fig. 7.1. All'equilibrio questo volume di fluido non deve muoversi rispetto agli altri; di conseguenza le forze che agiscono su una coppia di facce opposte devono essere uguali ed opposte per garantire equilibrio (meccanico!). Riferendoci alla figura, possiamo allora concludere che, per i moduli, deve essere: $F_{1,x} = F_{2,x}$; $F_{1,y} = F_{2,y}$; le pressioni sulle facce laterali del cubo, che si ottengono dividendo questi valori di forza per la superficie delle facce, devono quindi essere uguali tra loro, cioè *in un fluido all'equilibrio la pressione a quota costante è uniforme*.

Confrontiamo ora le forze che agiscono sulla base superiore, F_{sup} , ed inferiore del cilindro, F_{inf} : si ha $F_{inf} = F_{sup} + mg = F_{sup} + \rho_m Shg$, dove l'ultimo termine tiene conto della forza peso prodotta dalla massa di fluido $\rho_m V = \rho_m Sh$. Poiché anche le superfici superiore ed inferiore sono uguali, questa relazione si traduce in un'analoga relazione tra le pressioni; detta $\Delta P = P_{inf} - P_{sup}$ la differenza tra le pressioni sulla base inferiore e superiore del cilindro, si ha:

$$\Delta P = (\rho_m Shg)/S = \rho_m hg . \quad (7.2)$$

Quindi la pressione è maggiore alla base del cilindro, la differenza essendo linearmente proporzionale alla altezza e alla densità della colonna di fluido sovrastante ed indipendente da quanto è grande la superficie di base. Questo risultato, che va spesso sotto il nome di

legge di Stevino, ci porta a concludere che *in un fluido all'equilibrio la pressione dipende solo dalla quota* a cui essa viene misurata.

Quando si applica questa “legge” a sistemi realistici, in cui h , salvo eccezioni, ha valori “ragionevoli”, occorre tenere conto che il prodotto $\rho_m g h$ può essere trascurabile. Per esempio, la densità tipica dell'aria è $\rho_m \sim 1 \text{ kg/m}^3$, quella dell'acqua è $\rho_m \sim 10^3 \text{ kg/m}^3$: la dipendenza della pressione con la quota è quindi molto più significativa per i liquidi come l'acqua che non per i gas, e anzi possiamo affermare con buona approssimazione che *la pressione è uniforme dappertutto in un gas o vapore all'equilibrio*. Come annunciato, questa affermazione non vale sempre: ad esempio essa non può essere applicata quando si studia l'andamento della pressione atmosferica, che coinvolge variazioni della quota molto rilevanti.

Per il momento occupiamoci di liquidi. Se immaginiamo di immergerci in profondità all'interno di un liquido in equilibrio, ad esempio l'acqua del mare (in assenza di correnti, altrimenti non saremmo in condizioni di equilibrio), abbiamo che sulla nostra testa si trova una colonna di fluido di altezza sempre crescente via via che scendiamo in profondità. Ad esempio, alla profondità $h = 10 \text{ m}$ sotto il livello del mare, la differenza di pressione rispetto al livello dell'acqua vale $\Delta P = \rho_{\text{acqua}} g h$; ricordando che $\rho_{\text{acqua}} \approx 10^3 \text{ kg/m}^3$ e che $g \approx 9.8 \text{ m/s}^2$, si ha un aumento di pressione $\Delta P \approx 10^5 \text{ Pa}$, equivalente a circa 1 atm, per ogni decina di metri di profondità. Poiché il nostro corpo è progettato per funzionare alla pressione atmosferica è chiaro che devono essere presi particolari accorgimenti quando si decide di andare sott'acqua, specialmente ad alta profondità; ad esempio occorre aumentare la pressione del gas che si respira in modo che i tessuti del corpo si trovino a una pressione più alta rispetto a quella atmosferica.

Come dimostrato sopra, se ci si mantiene alla stessa quota all'interno di un fluido in equilibrio la pressione è uguale dappertutto (affermazione nota anche come *principio di Pascal*). Un'importante conseguenza è il *principio dei vasi comunicanti*. Se abbiamo diversi recipienti aperti (senza tappo), ad esempio cilindri di sezione⁵ diversa, oppure recipienti con forme arbitrarie, tutti *collegati tra loro* e riempiti con lo stesso fluido, le superfici libere del fluido nei vari recipienti devono trovarsi tutte alla stessa altezza. Infatti, la superficie libera (il “pelo” del liquido) è a contatto con l'ambiente (i recipienti sono aperti) e quindi ci deve essere equilibrio con la pressione atmosferica. D'altra parte, poiché i recipienti sono collegati fra loro, ci deve essere equilibrio fra le pressioni del fluido in essi contenuto misurate alla stessa quota, ad esempio a quella dei tubi di collegamento. Affinché la pressione sia la stessa per tutti i recipienti occorre che l'altezza della colonna di fluido sia anche la stessa, cioè che le superfici libere si trovino tutte alla stessa quota.

⁵Ci riferiremo spesso, in questo capitolo, a “sezioni” (di contenitori cilindrici o di altre figure geometriche a tre dimensioni). In termini geometrici, la sezione di un certo solido (figura geometrica a tre dimensioni) è la superficie (figura geometrica a due dimensioni) che si ottiene tagliando il volume con un dato piano. Intanto notate che per ottenere le sezioni useremo spesso dei piani perpendicolari ad un asse di simmetria della figura tridimensionale; avendo a che fare con un tubo cilindrico, intenderemo normalmente delle sezioni ottenute tagliando il cilindro stesso con un piano perpendicolare al suo asse, ottenendo dei cerchi. Inoltre, spesso chiameremo per semplicità sezione l'area della sezione stessa, e quindi attribuiremo alla sezione una grandezza, con dimensioni del quadrato di una lunghezza (m^2 nel sistema mks), che è proprio la sua area.

Quanto abbiamo osservato serve anche a giustificare l'impiego di unità di misura della pressione basate su misure di lunghezza, più precisamente sull'altezza di una colonna di fluido. L'esempio più comune è l'unità di misura "millimetri di mercurio" (simbolo mmHg o torr), che è ben nota a tutti⁶, ma frequentemente ci si riferisce anche a "metri d'acqua" (mH₂O), specialmente negli impianti termoidraulici.

La misura della pressione mediante colonne di fluido è proprio quello che fu fatto, ad esempio, da Torricelli (dal cui nome discende l'unità di misura torr) che impiegò per questo scopo del mercurio, un metallo molto denso che si trova allo stato liquido a temperatura ambiente. Nel suo esperimento usò un tubo di vetro, aperto da una parte e riempito di mercurio. Tenendolo tappato, lo rovesciò in modo che l'estremo apribile si ritrovasse sommerso all'interno di una bacinella di fluido (Torricelli usò anche in questo caso del mercurio, ma ci si potrebbe servire di un qualsiasi altro liquido immiscibile con il mercurio). A questo punto, Torricelli stappò il tubo, mettendo il mercurio contenuto nel cilindro in contatto con quello della bacinella: all'equilibrio, la pressione alla base del cilindro prodotta dalla colonna di mercurio, che vale $\rho_{Hg}gh$,⁷ dove h è l'altezza della colonna di fluido, deve uguagliare la pressione generata dall'atmosfera sul fluido della bacinella, che si "trasmette" fino alla base inferiore della colonna. Allora la pressione atmosferica deve essere $P_{atm} = \rho_{Hg}gh$; tenendo conto che, a temperatura e pressione ambiente, è $\rho_{Hg} \approx 13.6 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, si ha che l'altezza della colonna di mercurio a pressione atmosferica è $h \approx 760 \text{ mm}$ (al livello del mare e dalle nostre parti).

Quello realizzato da Torricelli è un esempio di *barometro* (strumento che serve per misurare la pressione atmosferica), ovvero di *manometro* (strumento per misurare pressioni, o differenze tra pressioni). Con la tecnologia moderna esistono numerosi metodi alternativi per misurare pressioni, in genere basati su trasduttori di forza in segnali elettrici. Scopo di un trasduttore, infatti, è quello di trasferire la misura di una certa grandezza nella misura di una grandezza più facile da apprezzare, ad esempio una lunghezza. Comunque manometri di tipo Torricelli sono ancora usati in alcuni settori, ad esempio per misure medico-fisiologiche, dove spesso si usano fluidi di densità minore rispetto al mercurio, come l'acqua o diversi tipi di alcool, allo scopo di avere una maggiore "sensibilità" strumentale (piccole variazioni di pressione corrispondono a variazioni di altezza della colonna facilmente misurabili).

7.2.3 Esercizio: il manometro differenziale a molla

Un manometro a molla è costituito da due camere, separate da un setto mobile, o membrana, di superficie S , scorrevole senza attrito in direzione orizzontale. Il setto è vincolato,

⁶Ad esempio, essa è comunemente impiegata per misurare le pressioni sanguigne. Notate che la pressione sanguigna è sempre misurata come *differenza* rispetto alla pressione ambiente. Infatti la pressione ambiente è dell'ordine di 760 mmHg, mentre la pressione sanguigna è dell'ordine del centinaio di mmHg. Se si trattasse di una misura "assoluta", e non "relativa", i vasi sanguigni si chiuderebbero per effetto della pressione esterna!

⁷L'operazione di riempire completamente il cilindro e di tenerlo tappato finché questo non è stato immerso nella bacinella assicura che sopra alla colonna di mercurio ci sia del "vuoto", e quindi la pressione sulla faccia superiore della colonna sia trascurabile.

nel suo movimento, da una molla di costante elastica k disposta lungo la direzione del suo spostamento. Se una delle due camere è a contatto con la pressione atmosferica P_{atm} e nell'altra si fa il "vuoto pneumatico" (cioè, con delle pompe, si diminuisce la densità del gas che vi è contenuto finché la pressione scende a valori trascurabili rispetto a P_{atm}), quanto vale la compressione (o estensione, a seconda di come è costruito lo strumento) Δl della molla all'equilibrio?

Soluzione. Sui due lati del setto c'è una differenza di pressione che vale, in modulo, $\Delta P \approx P_{atm}$ (questo risultato si ottiene considerando praticamente nulla la pressione nella camera in cui è stato fatto il vuoto). Corrispondentemente c'è una differenza tra le forze che agiscono sul setto, che vale $\Delta F = \Delta P S = P_{atm} S$. Questa forza agisce nella direzione e verso che va dalla camera a contatto con l'atmosfera verso la camera in cui c'è il vuoto, e produce una compressione (o estensione) che vale, in modulo, $\Delta l = P_{atm} S / k$. Dunque dalla misura della compressione, cioè di una lunghezza, si può determinare la pressione essendo note superficie del setto e costante elastica della molla.

7.2.4 Esercizio: forza sulla diga

Per contenere un bacino d'acqua ($\rho_m = 1.0 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$) dovete costruire una diga alta $h = 10 \text{ m}$ e larga $L = 20 \text{ m}$, come schematizzato in Fig. 7.2. Quanto vale, in modulo, la forza F totale dovuta alla pressione dell'acqua che la diga deve sopportare in direzione orizzontale?

Soluzione. Essendo l'acqua del bacino un liquido che consideriamo in equilibrio, la pressione all'interno del bacino sarà funzione della profondità, cioè della coordinata z di figura: $P(z) = P_{atm} + \rho_m g z$, avendo indicato con P_{atm} la pressione atmosferica, avendo posto l'origine dell'asse verticale in corrispondenza con il punto più alto della diga (ovvero del pelo dell'acqua) ed avendolo orientato verso il basso. Questa pressione sarà la stessa per tutti i punti dell'acqua che si trovano alla stessa quota e, in particolare, questa sarà la pressione con cui il bacino "spinge" sulla diga ad una data profondità. Suddividiamo la diga in tante "fettine" sovrapposte, tutte di spessore infinitesimo dz : ognuna di queste fettine avrà superficie (esposta all'acqua) $dS = L dz$, e contribuirà alla forza in direzione orizzontale con un termine $dF = (P(z) - P_{atm}) dS = (P(z) - P_{atm}) L dz = \rho_m g L z dz$, dove abbiamo tenuto conto del fatto che la pressione atmosferica agisce anche sul lato esterno della diga, producendo una forza di verso opposto a quella dell'acqua. Questa forza aumenta con la profondità, ed infatti in genere le dighe (e costruzioni simili) hanno una sezione trasversale che diminuisce con l'altezza. La forza totale si ottiene integrando su tutta la profondità dell'acqua: $F = \int_0^h dF = \int_0^h \rho_m g L z dz = \rho_m g L h^2 / 2 = 9.8 \times 10^5 \text{ N}$, un valore notevole! Occorrerà quindi prevedere opportune fondamenta per evitare che la diga crolli sotto la forza dell'acqua.

7.2.5 Forza di galleggiamento

Fin da bambini ci è stato detto che un corpo immerso in acqua (all'equilibrio) riceve una spinta dal basso verso l'alto pari al peso del volume dell'acqua "spostata". D'altra parte

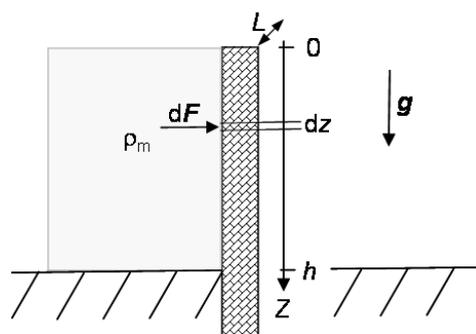


Figura 7.2: Descrizione dell'esercizio sulla diga discusso nel testo.

tutti sappiamo che un cubetto di sughero galleggia, mentre un cubetto di ferro va a fondo, così come sappiamo che il dirigibile Zeppelin era riempito di idrogeno e che il Titanic andò a sbattere contro un iceberg semi-sommerso. Coinvolta in tutti questi fenomeni è la *forza di galleggiamento*, detta anche forza di Archimede.

Dimostriamone l'origine. Supponiamo che, per magia, ad un tratto il cubetto di volume di cui abbiamo trattato in par. 7.2.2 e che abbiamo raffigurato in Fig. 7.1 cambi la sua natura, in particolare la sua densità di massa, che immaginiamo diventi ρ'_m . Poniamo anche che questa magia non modifichi nulla del fluido circostante, che quindi continua a trovarsi in equilibrio e ad avere densità ρ_m . Questo esperimento mentale corrisponde a considerare un cubetto di un certo materiale completamente immerso in un fluido all'equilibrio, cioè a modellare proprio le condizioni del galleggiamento, o affondamento. Dato che le condizioni del fluido circostante non sono cambiate, il cubetto sentirà le stesse forze F_{inf} e F_{sup} sulle facce inferiore e superiore; queste forze, infatti, sono generate sul cubetto dal fluido circostante che, come detto, non ha subito modifiche. Deve quindi continuare ad essere: $F_{inf} - F_{sup} = \Delta PS = \rho_m ghS$. D'altra parte il cubetto sentirà il *proprio* peso sotto forma di una forza diretta verso il basso di modulo $\rho'_m ghS$, che, sommata alla differenza di forza appena calcolata, determina una risultante $\Delta F = (\rho_m - \rho'_m)ghS$. A seconda che la densità di massa del cubetto sia minore o maggiore di quella del fluido circostante, ΔF punterà verso l'alto o verso il basso. Questo spiega il diverso comportamento di sughero e ferro e dimostra l'enunciato della legge di Archimede. D'altra parte un dirigibile per galleggiare nell'aria deve avere una densità di massa minore di quella dell'aria (come l'idrogeno e, fortunatamente, anche l'elio, che almeno non è esplosivo), mentre l'iceberg del Titanic era solo parzialmente emerso perché la densità del ghiaccio è solo di poco minore rispetto a quella dell'acqua di mare. Tutte queste circostanze sono in accordo con la nostra descrizione della forza di galleggiamento.

7.2.6 Esercizio: cilindro in acqua (densimetro per liquidi)

Avete un cilindro omogeneo con sezione di base $S = 10 \text{ cm}^2$ ed altezza $h = 20 \text{ cm}$ che usate come *densimetro* secondo questa procedura: lo immergete in acqua ($\rho_1 = 1.0 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$) ed osservate che esso "affonda" per un tratto $\Delta_1 = 15 \text{ cm}$; lo immergete in un

fluido incognito ed osservate che esso affonda per un tratto $\Delta_2 = 10$ cm. Quanto vale la densità di massa ρ_2 del fluido incognito? (Supponete che, nell'affondare parzialmente all'interno dei fluidi, il cilindro rimanga con il suo asse in direzione verticale).

Soluzione. Se immergendo in acqua il cilindro si osserva che esso “sposta” un volume di fluido pari a $V_1 = S\Delta_1$, vuol dire che la massa del cilindro è $\rho_1 V_1 = \rho_1 S\Delta_1$. Questa massa deve anche essere quella del volume di fluido incognito spostato, cioè deve valere: $\rho_2 V_2 = \rho_2 S\Delta_2 = \rho_1 S\Delta_1$, da cui: $\rho_2 = \rho_1 \Delta_1 / \Delta_2 = 1.5 \times 10^3$ kg/m³. Come si intuisce dalla soluzione, un simile semplice sistema può efficacemente essere adoperato per misurare la densità di un liquido incognito. Ad esempio i densimetri per valutare le caratteristiche del liquido elettrolitico nelle batterie da automobile usano proprio questo principio, così come gli strumenti usati dai vinai dilettranti.

7.3 Lavoro delle forze di pressione

I sistemi termodinamici che sono oggetto di questo capitolo possono generare delle forze di pressione; inoltre essi possono produrre o subire spostamento e quindi ritroviamo anche in questo ambito i due ingredienti della definizione di *lavoro* meccanico. Per comodità il lavoro di un sistema termodinamico è generalmente espresso in funzione delle variabili di stato volume e pressione. Vediamo qui quale definizione di lavoro conviene utilizzare per trattare problemi di termodinamica.

Come esempio di sistema consideriamo un gas contenuto in un cilindro di sezione S dotato di un tappo scorrevole *senza attrito*, cioè tale da mantenere chiusura ermetica (il gas non fuoriesce) garantendo allo stesso tempo la possibilità di muoversi in modo da modificare il volume del recipiente, e quindi del gas che vi è contenuto. Supponiamo ora che, per qualche ragione, il gas subisca una trasformazione che ne modifica il volume di una quantità (infinitesima) dV . A questo processo è ovviamente associato uno spostamento del tappo scorrevole; chiamando Z la direzione dello spostamento, e notando che la sezione del recipiente rimane inalterata, potremo sicuramente affermare che $dV = Sdz$. È evidente che lo spostamento del tappo è dovuto a forze di pressione; se chiamiamo P_{out} la pressione che si registra all'*esterno* del tappo (ad esempio la pressione atmosferica, ma potrebbe anche essere la pressione dovuta ad un altro fluido o a cause meccaniche, come vedremo negli esercizi) e P quella del gas, che agisce all'*interno* del tappo, e supponiamo che la trasformazione avvenga *per stati di equilibrio*, potremo affermare che, in ogni fase del processo, si avrà spostamento nel senso dell'espansione o della compressione a seconda che P sia maggiore o minore di P_{out} . Se vogliamo che la trasformazione proceda “lentamente”, cioè in quel modo non brusco che è elemento chiave per avere reversibilità, allora possiamo immaginare che la differenza $P - P_{out}$ sia molto piccola in valore assoluto, al limite infinitesima. Dalle pressioni è facile risalire alle *forze* che agiscono sul tappo; tali forze sono dirette lungo l'asse Z (sono ortogonali alla superficie del tappo, che è ortogonale a Z) ed il loro valore si ottiene, per definizione di pressione, semplicemente tramite il prodotto $F = PS$.

Il lavoro compiuto (o subito) dal gas per realizzare lo spostamento del tappo è quindi

$\mathcal{L} = \int_{s_0}^{s_1} \vec{F} \cdot d\vec{s}$, dove abbiamo indicato con s_0 ed s_1 le posizioni iniziale e finale del tappo nel processo considerato; poiché forze e spostamento sono paralleli ed entrambi diretti lungo Z , il prodotto scalare diventa un prodotto algebrico e lo spostamento si esprime come dz . Inoltre introducendo le pressioni abbiamo:

$$\mathcal{L} = \int_{z_0}^{z_1} F dz = \int_{z_0}^{z_1} P S dz = \int_{V_0}^{V_1} P dV, \quad (7.3)$$

dove V_0 e V_1 sono il volume “iniziale” e “finale” del gas relativamente alla trasformazione considerata.

L'Eq. 7.3 mostra che il lavoro fatto (o subito) dal gas dipende solo da pressione e volume. Notate che tale risultato, ottenuto considerando un gas contenuto in un recipiente cilindrico, ha validità generale, e può anche essere impiegato, con le debite considerazioni, a sistemi non gassosi, ad esempio liquidi, o anche solidi. Fate attenzione al fatto che la nostra definizione di lavoro, in accordo con le convenzioni impiegate in termodinamica, prevede un lavoro positivo se questo viene fatto *dal* gas sull'esterno (e quindi si ha un'espansione⁸), negativo viceversa (e quindi si ha una compressione). Questo significa vedere i processi “dal punto di vista del sistema”, cioè dal punto di vista opposto (in senso) rispetto a quello normalmente adottato in meccanica. A parte la seccatura di dover cambiare il punto di vista, questa convenzione è ragionevole: nella meccanica, infatti, siamo interessati a valutare il lavoro che forze esterne producono sul sistema, mentre qui stiamo considerando sistemi che possono compiere (o subire) un dato lavoro. Il lavoro compiuto dall'esterno sul sistema ha segno opposto rispetto a quello compiuto dal sistema sull'esterno. Per intenderci, le forze di pressione *esterne* fanno un lavoro negativo nel caso di espansione del gas, positivo nel caso di compressione. Infine il lavoro compiuto dal sistema è sicuramente nullo se non c'è alcuna variazione di volume.

7.3.1 Esercizio: lavoro contro un tappo pesante

Una certa quantità di gas è contenuta in un recipiente di sezione $S = 9.8 \text{ cm}^2$ dotato di un tappo a chiusura ermetica che può scorrere con attrito trascurabile in direzione verticale, come mostrato in Fig. 7.3. Il tappo, che ha una massa $m = 1.0 \text{ kg}$, è a contatto con la pressione atmosferica, che vale $P_{atm} = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$. Per una qualche trasformazione termodinamica, che supponiamo avvenga molto lentamente (cioè per stati di equilibrio), la quota del tappo passa dal valore iniziale $h_0 = 5.0 \text{ cm}$ al valore finale $h_1 = 15 \text{ cm}$. Quanto vale il lavoro \mathcal{L} esercitato, o subito, dal gas nella trasformazione?

Soluzione. All'inizio e alla fine del processo, e anche in qualsiasi istante intermedio, le forze di pressione esercitate dal gas sul tappo devono bilanciare quelle esercitate dalle forze esterne (all'incirca, altrimenti non ci sarebbe alcuna trasformazione!). Stiamo infatti supponendo di avere un sistema che evolve per stati di equilibrio; inoltre si tratta di un gas e quindi la pressione deve essere uniforme nel campione. Le forze esterne che generano pressione sono il peso del tappo, di modulo mg , e le forze della pressione atmosferica, che valgono $P_{atm}S$. Dunque la pressione del gas deve sempre essere, in prima

⁸Ovviamente la pressione è una grandezza scalare sempre positiva per come è stata definita.

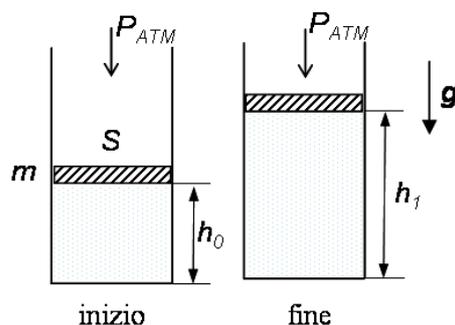


Figura 7.3: Rappresentazione degli stati iniziale e finale di un gas che compie una trasformazione isobara, come descritto nel testo.

approssimazione, $P = P_{atm} + mg/S$. Il lavoro è $\mathcal{L} = \int_{V_0}^{V_1} P dV = (P_{atm} + mg/S) \int_{V_0}^{V_1} dV = (P_{atm} + mg/S)S(h_1 - h_0) = 11 \text{ J}$, dove abbiamo notato che la pressione resta costante (la trasformazione è detta *isobara*) e può quindi essere “portata fuori” dal segno di integrale e che il volume occupato dal gas è pari al prodotto sezione del recipiente per quota del tappo.

7.3.2 Esercizio: lavoro contro una molla

In questo esercizio usiamo lo stesso sistema dell’Es. 7.3.1 ma con una configurazione diversa, rappresentata in Fig. 7.4. Stavolta il recipiente è disposto con il suo asse orizzontale, ed il tappo, che scorre senza attrito in direzione orizzontale, è collegato ad una molla di costante elastica $k = 1.0 \times 10^3 \text{ N/m}$. La parte di recipiente in cui si trova la molla è *vuota*, cioè con un sistema di pompe vi è stato fatto il vuoto pneumatico. Inizialmente la molla si trova compressa per un tratto $\Delta_0 = 10 \text{ cm}$, mentre il tappo si trova ad una distanza $h_0 = 5.0 \text{ cm}$ dal bordo del recipiente (vedi figura). Alla fine del processo, che è stato provocato da una qualche causa e si è svolto per stati di equilibrio, il tappo si viene a trovare ad una distanza $h_1 = 15 \text{ cm}$ dal bordo del recipiente. Quanto vale il lavoro \mathcal{L} compiuto, o subito, dal gas?

Soluzione. La configurazione proposta, con tappo che scorre in direzione orizzontale e non sente la pressione atmosferica, annulla gli effetti sulla pressione dovuti al peso del tappo e all’atmosfera (riferendoci alla figura, alla destra del tappo è stato fatto il vuoto). Le forze di pressione devono uguagliare, in modulo, la forza della molla, che dipende dalla sua compressione; quindi la pressione non rimane costante nel processo. Per determinare il lavoro possiamo ragionare in termini di bilancio energetico: infatti il lavoro del gas viene “convertito” in energia elastica della molla, e quindi è: $\mathcal{L} = \Delta U_{ela} = (k/2)\Delta_1^2 - (k/2)\Delta_0^2$. Per la geometria del sistema deve essere $\Delta_1 = \Delta_0 + (h_1 - h_0)$. Si ha quindi $\mathcal{L} = (k/2)((\Delta_0 + (h_1 - h_0))^2 - \Delta_0^2) = (k/2)(2\Delta_0(h_1 - h_0) + (h_1 - h_0)^2) = 15 \text{ J}$. Lo stesso risultato può essere ottenuto esprimendo direttamente la pressione del gas in funzione della posizione (chiamata x) del tappo. Se la trasformazione procede per stati di equilibrio, deve essere per i moduli, ad ogni suo istante: $P = k(x - L_0)/S$, con L_0

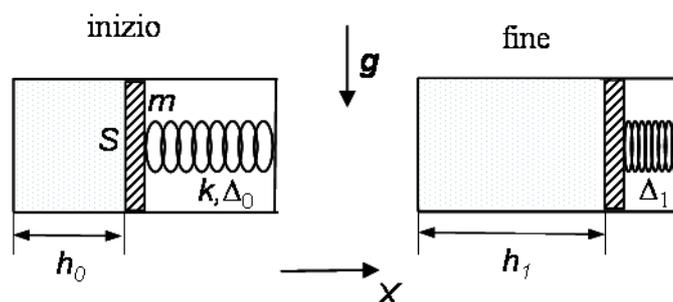


Figura 7.4: Rappresentazione dell'esercizio di espansione di un gas in un recipiente dotato di tappo e molla.

lunghezza di riposo della molla (incognita). Si ha quindi $\mathcal{L} + \int_{V_0}^{V_1} (k(x - L_0)/S)dV = k \int_{h_0}^{h_1} (x - L_0)dx = (k/2)(x - L_0)^2|_{h_0}^{h_1} = (k/2)\Delta_1^2 - (k/2)\Delta_0^2$.

7.4 Quantità di materia e moli

Nei problemi di termodinamica avremo molto spesso da considerare la *quantità* di materiale che partecipa al processo che vogliamo analizzare. Come ben sappiamo, la quantità di materiale può essere convenientemente espressa attraverso la massa, ed in effetti in tutti i problemi di meccanica abbiamo avuto a che fare con la massa del sistema studiato. L'uso della massa è ancora perfettamente conveniente quando si trattano problemi termodinamici che coinvolgono solidi o liquidi: infatti in genere i valori (numerici) delle masse in gioco sono sufficientemente alti da rendere ragionevole l'uso di questa grandezza. Nel caso dei gas, però, a causa della bassa densità di massa è spesso poco conveniente usare la massa come valore che indica la quantità. Infatti, a condizioni ordinarie (di pressione e temperatura) un litro di aria ha una massa di circa un grammo, e si capisce bene come la maggior parte dei problemi che si incontrano in laboratorio richiedano l'uso di sottomultipli del kilogrammo.

Un modo più comodo per indicare la quantità di gas coinvolta in esperimenti di laboratorio fa uso del concetto di **mole**: una mole è, per definizione, una quantità di materiale pari a $N_{AV} = 6.0 \times 10^{23}$ (questa costante si chiama **numero di Avogadro**) costituenti elementari, che possono essere atomi o molecole a seconda che il gas sia atomico o molecolare. Una mole di materiale ha una massa il cui valore numerico espresso *in grammi* è uguale al *numero di massa* (o massa atomica) del sistema considerato. A causa di questa affermazione, un nome probabilmente più corretto di indicare la mole è la denominazione di *grammoatomo* o *grammomolecola* (ma in questi appunti useremo in genere il termine mole). Naturalmente nulla vieta di usare le moli per indicare la quantità di materiale in sistemi solidi o liquidi, ma la tradizione ne vede un uso prevalente con i gas ed i vapori.

Consideriamo un gas atomico, ad esempio un gas di elio (simbolo He). La tavola periodica degli elementi ci racconta che l'elio ha un numero di massa pari circa a $m_A = 4$,

ovvero che un atomo di elio ha una massa pari a 4 u.m.a. (unità di massa atomica). Infatti l'atomo di elio è “fatto” da due elettroni, che hanno massa trascurabile in questo ambito, due protoni e due neutroni; la sua massa risulta in pratica dalla somma delle masse di 4 “nucleoni”, i quali hanno ognuno, all'incirca, massa pari all'unità di massa atomica, che vale 1 u.m.a. $\simeq 1.6 \times 10^{-27}$ kg. Per definizione una mole di elio è un insieme di N_{AV} atomi di massa complessiva $m = 4$ g.

Prendiamo un sistema molecolare, ad esempio un gas di azoto, simbolo N_2 . Un atomo di azoto ha numero di massa $m_A = 14$, quindi una molecola avrà numero di massa $m = 2 \times 14 = 28$. Una mole di azoto, cioè un insieme di N_{AV} molecole, ha per definizione una massa $m = 28$ g.

7.4.1 Esercizio: massa di un gas

Una bombola di ossigeno contiene una quantità $n = 200$ moli di gas⁹. Quanto vale la massa del gas contenuto nella bombola?

Soluzione. L'ossigeno è un gas molecolare biatomico (simbolo O_2); poiché la tavola periodica ci dice che il numero di massa dell'atomo di ossigeno è $m_A = 16$, allora una molecola di gas ossigeno ha numero di massa 32. Quindi una mole di ossigeno molecolare ha una massa $m = 32$ g, ed il campione considerato nell'esercizio ha massa totale $m_{tot} = nm = 6.4$ kg.

7.5 Temperatura

Il concetto di temperatura è sicuramente familiare a tutti: gli esseri viventi, e l'uomo fra loro, sono dotati di sensori, ad esempio tattili (ma non solo), che possono essere molto sensibili a variazioni di temperatura. La temperatura, che è una grandezza di vasto impiego pratico, ha un ruolo fondamentale nel definire lo stato di un sistema termodinamico. A differenza della pressione, che ha un'interpretazione meccanica diretta, essa è una grandezza che richiede di essere definita in modo specifico; meglio ancora, storicamente la definizione di temperatura, delle modalità operative di misura e della sua unità di misura sono strettamente legate a dei fenomeni che si verificano in natura, in particolare alla *dilatazione termica*. Il nostro approccio alla temperatura parte proprio da questo tipo di osservazioni fenomenologiche, compiute con dovizia di esperimenti nei secoli passati. Più avanti in questo capitolo daremo anche per la temperatura un'interpretazione di natura microscopica, che ci permetterà di apprezzare come essa, alla fine, possa essere legata a caratteristiche di tipo meccanico.

⁹Vedremo nel seguito che il volume occupato da una mole di gas a temperatura e pressione ordinarie, quelle tipiche dell'atmosfera, vale oltre 20 litri; dunque per rendere possibile immagazzinare quantità così grandi di gas in un volume “ragionevole” occorre un qualche trucco, che consiste di fatto nell'aumentare la pressione. Il gas che si trova in una bombola è infatti compresso a valori che tipicamente sono del centinaio di atm.

7.5.1 Dilatazione termica

Osservazioni sperimentali ed esperienza comune sono d'accordo nell'affermare che le "dimensioni" di un corpo dipendono dalla temperatura a cui esso si trova, a prescindere dalla sua fase (solida, liquida o gassosa). In altre parole, il volume di solidi, liquidi e gas è funzione della temperatura, generalmente di tipo *monotono crescente* (cioè le dimensioni aumentano con l'aumentare della temperatura¹⁰).

Iniziamo con il considerare un sistema che può essere supposto lineare, cioè approssimabile con un segmento, per esempio un sottile tondino di metallo. Prendiamo in esame la variazione delle dimensioni lineari del sistema, cioè della lunghezza del segmento che lo rappresenta; detta l_0 la lunghezza alla temperatura T_0 , in molti casi si riscontra sperimentalmente che la lunghezza $l(T)$ alla temperatura (generica) T vale:

$$l(T) = l_0(1 + \lambda(T - T_0)), \quad (7.4)$$

dove λ è detto *coefficiente di dilatazione termica lineare*, con dimensioni dell'inverso della temperatura. Il suo valore, che dipende sia dal materiale considerato che dalle condizioni in cui si verifica il processo, si può trovare nelle tabelle per diversi sistemi. Per avere un'idea, nei solidi è tipicamente $\lambda \sim 10^{-5} - 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$, cioè l'aumento di temperatura di un grado centigrado produce un allungamento dell'ordine di uno (o alcuni) milionesimi della lunghezza del corpo considerato. Occorre poi sottolineare che il valore di λ dipende generalmente dalla temperatura e che la semplice dipendenza lineare espressa dall'Eq.7.4 vale solo per ristretti intervalli di temperatura, che ovviamente devono rimanere ben lontani da quelli delle transizioni di fase. Comunque in molti problemi pratici la dipendenza espressa in Eq. 7.4 porta a risultati ragionevoli.

La variazione delle dimensioni con la temperatura comporta una corrispondente variazione del volume (e della superficie!). Supponendo ancora di trovarsi nelle condizioni in cui l'aumento di dimensione è lineare con la temperatura, si avrà: $V(T) = V_0(1 + \lambda_V(T - T_0))$, dove $V(T)$ e V_0 rappresentano il volume rispettivamente alla temperatura T e T_0 , e λ_V è il coefficiente di *dilatazione volumica*. Esiste una semplice relazione che lega i coefficienti di dilatazione volumica e lineare: $\lambda_V \simeq 3\lambda$; questa relazione può essere dimostrata considerando, ad esempio, un cubo di materiale (solido) di spigolo l . Si ha in questo caso $V(T) = l(T)^3 = l_0^3(1 + \lambda(T - T_0))^3$. Poiché numericamente λ è un valore molto piccolo, sviluppando il cubo del polinomio si trova che il termine più importante, quello di grado minore in λ , è proprio uguale a 3λ , cioè $l_0^3(1 + \lambda(T - T_0))^3 \simeq V_0(1 + 3\lambda(T - T_0))$. Analogamente nel caso di sistemi approssimabili a figure piane è possibile mostrare che il coefficiente di *dilatazione superficiale* può essere espresso come $\lambda_S \simeq 2\lambda$.

¹⁰Una variazione delle dimensioni tipiche del sistema può aversi anche in corrispondenza delle transizioni di fase, pensate ai tubi dell'acqua che si spaccano quando l'acqua diventa ghiaccio. Inoltre l'andamento crescente può avere delle eccezioni, soprattutto in prossimità di transizioni di fase, ed ancora il caso dell'acqua, in cui il volume minimo si ha attorno alla temperatura di circa 4°C , è un buon esempio di comportamento anomalo.

7.5.2 Esercizio: rotaie ferroviarie

Avrete notato che tra una rotaia ferroviaria e la successiva esiste una (piccola) separazione, che è proprio quella responsabile del caratteristico rumore (“tum-tum, tum-tum”) del treno in moto. Il motivo tecnico per cui si lascia questa separazione è legato alla dilatazione termica. Supponendo che ogni rotaia sia lunga $l = 50.000$ m (alla temperatura $T_0 = 0^\circ\text{C}$), che l'acciaio di cui è costituita abbia un coefficiente di dilatazione termica lineare $\lambda = 1.000 \times 10^{-5} \text{ } 1/^\circ\text{C}$ e che l'escursione termica preveda una massima temperatura $T = 50.000^\circ\text{C}$, quanto deve valere al minimo la separazione Δl tra due rotaie successive per evitare che, col caldo, esse si “incastrino” l'una nell'altra (e si sollevino con grave rischio per i treni che le percorrono)?

Soluzione. Per effetto della dilatazione termica lineare, la lunghezza della rotaia alla temperatura T vale $l = l_0(1 + \lambda(T - T_0)) = 50.025$ m. Dunque occorre una separazione pari ad almeno $\Delta l = l - l_0 = 2.5$ cm per evitare problemi.

7.5.3 Esercizio: variazione della densità con la temperatura

In par. 3.1 abbiamo definito la densità in massa di un corpo (omogeneo) come $\rho_m = m/V$, dove m e V rappresentano rispettivamente la massa ed il volume. Abbiamo anche affermato che la densità dipende sicuramente dalla temperatura. Supponendo che il corpo subisca una dilatazione termica volumica secondo quanto stabilito sopra, come varia ρ_m con la temperatura?

Soluzione. Per ipotesi, si ha $V(T) = V_0(1 + 3\lambda(T - T_0))$. Poichè si suppone, ragionevolmente, che la massa non cambi con T , si ha: $\rho(T) = m/(V_0(1 + 3\lambda(T - T_0))) = \rho_0/(1 + 3\lambda(T - T_0))$, dove ρ_0 è la densità alla temperatura T_0 . Quindi $\rho(T)$ generalmente decresce con l'aumentare della temperatura.

7.5.4 Termometri a dilatazione

Storicamente la definizione di temperatura è stata sempre strettamente collegata al metodo adottato per la sua misura. Tuttora sono di uso molto frequente i *termometri a mercurio* che si basano essenzialmente sul fenomeno della dilatazione termica (per il mercurio, che è un metallo liquido a temperatura ambiente, si ha $\lambda_V \sim 10^{-4} \text{ } 1/^\circ\text{C}$). Le relazioni stabilite in par. 7.5.1, che sono abbastanza ben verificate dal mercurio in un intervallo di temperatura di oltre un centinaio di gradi attorno allo zero, stabiliscono una relazione *lineare* tra temperatura e dimensioni. Dunque, misurando le variazioni di dimensioni (la lunghezza della colonnina di mercurio contenuta in un capillare) è possibile dedurre in modo diretto le variazioni di temperatura corrispondenti. Il termometro a mercurio rappresenta quindi un esempio di trasduttore in grado di tradurre variazioni di temperatura in variazioni di lunghezza. Affinché la misura sia completamente determinata, cioè la temperatura possa essere correttamente definita, occorre *tarare* (o calibrare) il termometro. Nella scala Celsius o centigrada, questo si ottiene imponendo i valori di 0°C e 100°C a

due *punti fissi* relativi alle transizioni di fase dell'acqua (pura), cioè il punto di fusione del ghiaccio e quello di ebollizione dell'acqua¹¹.

È chiaro che così facendo, oltre a creare uno strumento per la misura, abbiamo anche dato una definizione *operativa* dell'unità di misura °C; è anche chiaro che potremmo utilizzare un altro materiale per costruire un altro tipo di termometro, ad esempio l'alcool, che è anche frequentemente usato (il suo coefficiente di dilatazione è superiore a quello del mercurio, per cui un termometro ad alcool è generalmente più sensibile di uno a mercurio). Quindi è evidente che, nel caso della temperatura, la modalità di misura ha dei risvolti importanti sulla definizione della grandezza considerata.

7.5.5 Dilatazione termica dei gas

Oltre ad usare diversi tipi di liquidi (o anche di solidi) per realizzare un termometro, è ovviamente possibile impiegare anche dei gas. Anzi, in questo caso il coefficiente di dilatazione termica risulta ancora maggiore che per i liquidi (che a sua volta è maggiore che per i solidi) e quindi la sensibilità risultante è ancora più elevata, cioè piccole variazioni di temperatura possono essere facilmente rilevate. Con i gas occorre naturalmente un po' di cura in più, dato che è necessario far lavorare il termometro in un intervallo di temperature ben lontane dal punto di liquefazione (cioè dalla temperatura in cui il gas diventa liquido) e bisogna servirsi di recipienti in grado di far variare il loro volume (un gas, non avendo volume proprio, deve per forza essere contenuto in un recipiente se si vuole misurarne il volume). Ad esempio, un cilindro chiuso da un tappo scorrevole (senza attrito) e fatto di un materiale (solido) con bassa dilatazione termica costituisce un valido esempio di recipiente che può variare il suo volume accomodando le variazioni di volume del gas che vi è contenuto. Allora la misura della temperatura può essere eseguita a partire dalla misura del volume occupato dal gas, che è ovviamente proporzionale alla distanza tra tappo e fondo del recipiente, come, ad esempio, in Es. 7.3.1; supponendo che la trasformazione associata alla misura di temperatura avvenga per stati di equilibrio e che la pressione agente dall'esterno sul tappo non cambi durante la trasformazione, il termometro a gas diventa un sistema che realizza una trasformazione *a pressione costante* (isobara).

I tanti esperimenti condotti nel passato su termometri realizzati con diversi gas hanno dimostrato che il coefficiente di dilatazione volumica, che qui indichiamo con α , è approssimativamente costante con la temperatura (lontano dal punto di liquefazione) ed ha lo stesso valore $\alpha = 1/273.15 \text{ 1/}^\circ\text{C}$ per una vasta categoria di gas. Più precisamente, ai gas per i quali il coefficiente di dilatazione ha esattamente questo valore è stato dato il nome di **gas perfetti**. Molti gas comuni si comportano, in condizioni ordinarie di temperatura e pressione, in modo abbastanza simile ai gas perfetti, per cui questa approssimazione può essere impiegata molto spesso.

¹¹Per completezza, ricordate che esistono altre scale, per esempio la Fahrenheit, in cui agli stessi punti fissi vengono imposti i valori rispettivamente di 32°F e 212°F.

7.5.6 Temperatura assoluta (in gradi Kelvin)

Possiamo affermare che numerose prove sperimentali condotte nel passato hanno permesso di dimostrare che, per un gas perfetto, il volume $V(T)$ alla temperatura generica T vale:

$$V(T) = V_0(1 + \alpha(T - T_0)) , \quad (7.5)$$

dove V_0 è il volume alla temperatura T_0 . L'Eq.7.5 si può anche riscrivere, moltiplicando e dividendo per α il secondo membro, come:

$$V(T) = V_0\alpha\left(\frac{1}{\alpha} + T - T_0\right) . \quad (7.6)$$

A questo punto possiamo decidere di “creare” una nuova scala di temperatura, cioè introdurre una nuova unità di misura, ponendo $T = T + 1/\alpha$. In sostanza stiamo così stabilendo di misurare le temperature in una scala in cui al valore in gradi centigradi viene aggiunto $1/\alpha = 273.15$ °C; possiamo inoltre scegliere la temperatura $T_0 = 0$, cioè riferire il volume V_0 a questa temperatura, ed otteniamo:

$$V(T) = V_0\alpha T . \quad (7.7)$$

Questa relazione, che prevede un andamento lineare del volume con la temperatura, è nota come *legge di Gay-Lussac* ed è verificata sperimentalmente per numerosi gas (che quindi, si dice, si comportano da gas perfetti) in intervalli piuttosto ampi di temperatura, purché si mantenga costante la pressione durante la dilatazione o compressione.

Sottolineiamo che l'operazione compiuta per scrivere la legge di Gay-Lussac ci ha condotto, di fatto, a definire una nuova scala ed una nuova unità di misura per la temperatura: a tale scala si dà il nome di **scala assoluta**, e l'unità di misura è il grado Kelvin, simbolo K. Quindi il passaggio dalla temperatura in gradi centigradi (T) alla temperatura in gradi Kelvin (T) coinvolge una semplice somma: $T = T + 1/\alpha = T + 273.15$.¹²

Come si intuisce dall'aggettivo “assoluta”, l'introduzione della scala in gradi Kelvin aggiunge delle considerazioni rilevanti al problema che stiamo trattando. Intanto essa toglie delle ambiguità che potrebbero nascere dal fatto di avere una scala definita con un segno (negativo o positivo), cosa che fisicamente non ha molto senso. Inoltre un esame attento della legge stabilita in Eq.7.7 ci suggerisce un altro aspetto importante: l'andamento lineare è rappresentato, in un piano TV (cioè un grafico in cui l'asse orizzontale riporta la temperatura, e quello verticale il volume) da una retta che intercetta l'asse orizzontale nell'origine. In altre parole, per $T = 0$ si avrebbe $V(T) = 0$, ed addirittura per $T < 0$ sarebbe $V(T) < 0$. Fisicamente, avere della materia che occupa un volume nullo, o addirittura negativo, non ha senso. Quindi siamo portati a concludere che *la temperatura assoluta può essere solo maggiore di zero*. Questa affermazione è confermata da numerose altre osservazioni, alcune delle quali saranno discusse in seguito.

¹²Per la precisione, a causa della scelta particolare del punto fisso che identifica la transizione solido-liquido nell'acqua, il cosiddetto “punto triplo”, in cui coesistono le tre fasi solida, liquida, e di vapore, si ha $T = T + 273.160$. Nella maggior parte dei casi si ottiene una sufficiente accuratezza ponendo $T = T + 273$, lasciando perdere i decimali.

Notate che, in ogni caso, quando si ha a che fare con *differenze di temperatura* (caso molto frequente nella pratica) non è strettamente necessario usare i gradi Kelvin, dato che il valore numerico della differenza è lo stesso nelle due scale di temperatura, cioè $\Delta T = \Delta T$. Questo vuol dire che molti problemi possono essere risolti usando i gradi centigradi, unità molto più familiare a tutti.

7.5.7 Termometri a gas a volume costante

È chiaro che quando si usano dei gas la variabile di stato rappresentata dalla pressione può avere una notevole valenza. Questo fu chiaramente intuito già nei secoli scorsi, quando ci si chiese se fosse stato possibile (e significativo) realizzare dei termometri a gas in cui si misurasse la pressione in funzione della temperatura. In effetti la misura della pressione, che sostanzialmente si riduce ad una misura di forza, può essere spesso considerata tanto “semplice” quanto quella di volume: ad esempio un manometro di Torricelli o un manometro a membrana munito di dinamometro sono trasduttori semplici ed affidabili per la misura della pressione. Di fatto furono realizzati numerosi esempi di termometri in cui la variazione di pressione di un gas, tenuto a *volume costante*, cioè che fa una trasformazione *isocora* (basta impiegare un recipiente indeformabile!), serviva per misurare la variazione della sua temperatura.

Sperimentalmente si verifica che la legge che si ottiene con i gas perfetti (ovvero, con i gas che si comportano come gas perfetti) prevede anche in questo caso un andamento lineare con la temperatura:

$$P(T) = P_0 \alpha T, \quad (7.8)$$

dove α è lo stesso coefficiente di prima, e P_0 va interpretata come la pressione alla temperatura zero. Utilizzando un grafico TP (cioè riportando la temperatura sull'asse orizzontale, e la pressione su quello verticale), il comportamento di Eq.7.8 è anche in questo caso una retta, con pendenza (proporzionale ad α) analoga a quella della retta che, nel grafico TV , rappresenta una trasformazione a pressione costante. Anche per la pressione si può concludere che essa non può mai annullarsi, dovendo sempre essere $T > 0$.

Giusto per completezza, è bene ricordare che l'impiego di un termometro a gas è sempre un po' disagiata. Di fatto, al giorno d'oggi, anche i termometri a mercurio, o ad alcool, sono spesso considerati poco pratici, e, come succede per la misura di tante grandezze fisiche, si preferisce in genere impiegare dei trasduttori elettrici, cioè dei misuratori che convertono in variazioni di segnali elettrici le variazioni della temperatura. Ad esempio si usano spesso dei dispositivi detti a *termocoppia*, che sfruttano una coppia di fili conduttori di diversi materiali (generalmente leghe metalliche). A causa di un effetto particolare, la *differenza di potenziale* ai capi di questa coppia di fili risulta con ottima approssimazione proporzionale alla temperatura a cui la giunzione tra la coppia di fili si viene a trovare. Quindi la misura della differenza di potenziale (che si può realizzare con diversi strumenti di misura elettrici od elettronici) può essere collegata alla misura di una temperatura. Ancora, si sfrutta spesso la dipendenza della *resistenza elettrica* (ne parleremo in seguito) di materiali conduttori o semiconduttori con la temperatura per ottenere una misura, piuttosto precisa, della temperatura stessa. Infine esistono termometri (e termografi)

che non richiedono di essere posti a contatto con il corpo di cui si vuole misurare la temperatura, e sfruttano l'*emissione* di radiazione elettromagnetica da parte di un corpo, che segue un preciso andamento (detto di *corpo nero*) con la temperatura. Le telecamere termografiche che, qualche tempo fa, furono introdotte in alcuni aeroporti per verificare che i passeggeri non avessero la febbre sono un esempio di tali sistemi.

7.6 Legge dei gas perfetti

Abbiamo visto nel paragrafo precedente che, sperimentalmente, con i gas (perfetti) si ritrovano andamenti lineari con la temperatura per il volume (nel caso la pressione resti costante) o per la pressione (nel caso il volume resti costante). In sostanza, abbiamo considerato due tipi di *trasformazioni* per il gas, rispettivamente un'**isobara** (a pressione costante), e un'**isocora** (a volume costante), in cui abbiamo fatto variare la temperatura del nostro gas. Notate che, affinché valgano le leggi sopra scritte, oltre ad impiegare gas che si comportano come perfetti occorre che le trasformazioni siano **reversibili**, cioè possano procedere in un senso o nel senso inverso. In altre parole, una trasformazione di andata e ritorno deve ricondurre il gas alle condizioni (di pressione, volume, temperatura) iniziali senza modificare in modo irreversibile “il resto del mondo”. Dal punto di vista pratico, la reversibilità implica che le trasformazioni avvengano lentamente (cioè, si possa considerare che il gas si trovi in condizioni di equilibrio istante dopo istante) e che non ci siano processi “dissipativi” (ad esempio, se si usa un recipiente con un tappo scorrevole, come proposto prima, lo scorrimento deve avvenire senza attrito). Queste condizioni, come anche il carattere di gas perfetto, sono tutto sommato relativamente semplici da ottenere, almeno in prima approssimazione, nei sistemi reali.

Chiariamo ancora come si possano realizzare operativamente queste trasformazioni. Per un'*isocora* è sufficiente tenere il gas all'interno di un recipiente con pareti indeformabili e quindi dotato di un volume costante. La trasformazione allora implica che la temperatura del gas venga variata. Vedremo dopo come si può procedere per questo scopo, ma è comunque intuitivo che l'operazione può essere condotta mettendo il gas (ovvero il recipiente che lo contiene) a contatto con un oggetto (per esempio la piastra di un fornellino) che si trova ad una temperatura maggiore di quella del gas. L'esperienza ci insegna che, in genere, per avere buoni risultati occorre che la piastra sia più “grossa” (più “pesante”) rispetto al recipiente del gas. In seguito ci sarà chiaro il perché, e in particolare saremo in grado di quantificare il termine “più grosso” specificando che il fornellino deve possedere una maggiore *capacità termica* rispetto al gas. In ogni caso, dopo aver aspettato un po' di tempo, avremo che la temperatura del gas è aumentata, e, in conseguenza di questo, anche la pressione è aumentata secondo la legge che abbiamo espresso prima. Se vogliamo far procedere la trasformazione in senso opposto, è sufficiente immaginare di mettere il nostro recipiente a contatto con un corpo (“grosso”) più freddo.

Se invece vogliamo eseguire delle trasformazioni isobare possiamo immaginare di compiere le stesse operazioni, avendo però l'accortezza di contenere il gas in un recipiente che può accomodare cambiamenti di volume, ad esempio il canonico cilindro con tappo

scorrevole. Inoltre dovremo fare in modo di mantenere costante per tutto il processo la pressione che agisce dall'esterno sul gas. Poiché abbiamo supposto trasformazioni che procedono per stati di equilibrio, questa accortezza è sufficiente a realizzare un'isobara. Infatti per ogni piccolo tratto della trasformazione la forza che il gas esercita sul tappo dovrà essere uguale a quella che il tappo esercita sul gas. Fate attenzione che, come succede spesso nei modelli fisici, questa descrizione non è del tutto corretta, dato che, come abbiamo già avuto modo di notare, se la forza risultante sul tappo fosse sempre nulla, esso non si sposterebbe, e non ci sarebbe alcuna trasformazione. In modo formalmente elegante, si dice allora che la pressione del gas aumenta passo passo *infinitesimamente* rispetto a quella che il tappo esercita sul gas (diminuisce infinitesimamente nel caso di una compressione).

Combinando le due leggi delle trasformazioni a pressione e volume costante per i gas perfetti, che prevedono (separatamente) andamenti lineari di volume e pressione con la temperatura, esce che anche il *prodotto* di pressione e volume, PV , deve variare linearmente con la temperatura T , cioè:

$$PV = \text{cost}T . \quad (7.9)$$

Prima di determinare la costante cost (opportunamente dimensionata) che compare nell'equazione, facciamo qualche considerazione. Supponiamo di eseguire delle trasformazioni (reversibili) nelle quali manteniamo fissa una grandezza (a scelta tra pressione, volume, temperatura) alla volta, e osserviamo l'andamento delle altre due variabili. Abbiamo già detto cosa succede in un'isobara o in un'isocora. In effetti l'Eq.7.9 conferma quanto già esposto. Supponiamo ad esempio di variare la temperatura da T_{in} a T_{fin} mantenendo costante la pressione al valore \tilde{P} , e chiediamoci quanto vale il volume finale V_{fin} sapendo che all'inizio esso valeva V_{in} . Dunque potremo scrivere due equazioni, rispettivamente per lo stato finale e per quello iniziale:

$$\tilde{P}V_{fin} = \text{cost}T_{fin} \quad (7.10)$$

$$\tilde{P}V_{in} = \text{cost}T_{in} . \quad (7.11)$$

Dividendo membro a membro le due equazioni, e tenendo conto che, ovviamente, la costante è sempre la stessa, otteniamo $V_{fin}/V_{in} = T_{fin}/T_{in}$, che rappresenta un modo alternativo di scrivere la legge per le isobare. Analogamente si ritrova l'andamento (lineare) della pressione con la temperatura, quando il volume viene mantenuto costante (isocora): $P_{fin}/P_{in} = T_{fin}/T_{in}$.

Se, invece, è la temperatura ad essere mantenuta costante, cioè si esegue una trasformazione **isoterma** reversibile, allora deve essere:

$$P_{fin}V_{fin} = \text{cost}\tilde{T} \quad (7.12)$$

$$P_{in}V_{in} = \text{cost}\tilde{T} , \quad (7.13)$$

cioè $P_{fin}V_{fin} = P_{in}V_{in}$. Notate che per eseguire una trasformazione isoterma non si deve agire sulla temperatura del campione gassoso, così come abbiamo supposto di fare in

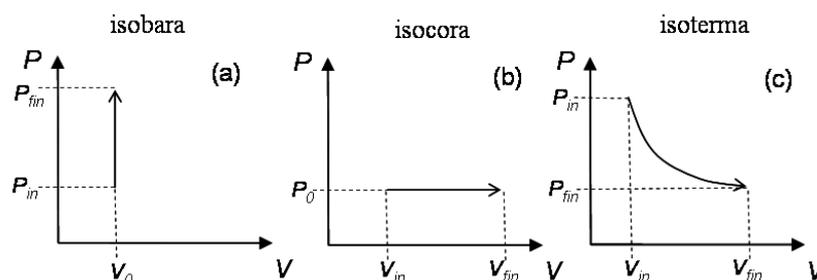


Figura 7.5: Rappresentazione schematica delle trasformazioni isocora (a), isobara (b) e isoterma (c) nel piano VP ; le frecce rappresentano il senso delle trasformazioni prese per esempio (aumento di pressione nell'isocora, espansioni nelle isobara ed isoterma).

precedenza nei nostri esperimenti ideali a volume e a pressione costante. Anzi, in questo caso è la temperatura a rimanere costante, cosa che si può realizzare, ad esempio, mantenendo un contatto termico continuo e costante con un “grosso” fornellino con temperatura costante. Allora per eseguire una trasformazione isoterma sarà inevitabile agire sulle altre due variabili di stato, per esempio modificando il volume del recipiente che contiene il gas o variandone la pressione.

Spesso fa comodo rappresentare le trasformazioni di un gas usando il piano VP , cioè facendo grafici della pressione in funzione del volume. Come rappresentato in Fig. 7.5, in questo piano l'isocora dà luogo ad un segmento parallelo all'asse verticale, l'isobara ad uno parallelo all'asse orizzontale, e l'isoterma dà un ramo di iperbole. In questo modo è possibile rendersi conto graficamente delle differenze tra le varie trasformazioni.

Resta da determinare il valore della costante $cost$; sperimentalmente si trova che essa dipende dalla quantità di gas considerato. Indicando con N il numero totale di costituenti elementari del gas (atomi, molecole), si ha infatti $cost \propto N$. Questo andamento è ragionevole: intuitivamente, aumentando la quantità di gas ne aumenteranno pressione e volume, o meglio il prodotto tra queste grandezze. La costante di proporzionalità risulta essere una costante fondamentale, di vasto impiego in diversi settori della fisica, che si chiama **costante di Boltzmann**. Il suo valore è $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K; notate che le sue dimensioni, moltiplicate per la temperatura (da esprimere in questo caso rigorosamente in gradi Kelvin!) e per il numero di atomi o molecole (che è adimensionale), dà un'energia, coerentemente con le dimensioni del primo membro (PV) della legge dei gas perfetti, che rappresenta proprio un'energia. Si ha quindi $PV = Nk_B T$.

In alternativa al numero totale N , per esprimere la quantità di un gas possiamo convenientemente usare il concetto di *mole* che abbiamo introdotto in par. 7.4. Detto n il numero di moli del campione che si sta considerando, sarà $N = nN_{AV}$, per cui $PV = n(N_{AV}k_B)T$. La nuova costante che compare tra parentesi in questa espressione prende il nome di **costante dei gas perfetti** e vale $R = N_{AV}k_B = 8.314$ J/(K mole).

Possiamo allora scrivere la cosiddetta *legge dei gas perfetti* (detta anche equazione di stato dei gas perfetti), che lega fra loro le grandezze termodinamiche, o *variabili di stato*,

P, V, T del sistema in questione:

$$PV = nRT = Nk_B T. \quad (7.14)$$

Questa legge ha una validità dimostrata da numerosi esperimenti con vari tipi di gas (atomici e molecolari) che si comportano come gas perfetti. Come risultato che discende direttamente dall'Eq.7.14 è possibile ottenere il volume occupato da una mole di gas (qualsiasi, purché si comporti in modo ragionevolmente simile ad un gas perfetto) nelle cosiddette *condizioni standard* di pressione e temperatura, corrispondenti alla pressione atmosferica, $P \approx 1.0 \times 10^5$ Pa, e alla temperatura di zero gradi centigradi, cioè $T \approx 273$ K. Inserendo questi valori nell'equazione, e ponendo $n = 1$ (abbiamo una sola mole di gas), si ottiene $V \approx 2.24 \times 10^{-2} \text{ m}^3 = 22.4$ litri.

7.6.1 Esercizio: lavoro nelle trasformazioni reversibili di un gas

Supponiamo di avere n moli di un gas perfetto. Come si esprime in funzione delle variabili di stato P, V, T il lavoro \mathcal{L} compiuto o subito dal gas nelle trasformazioni *reversibili* isocora, isobara, isoterma?

Soluzione. Nel par. 7.3 abbiamo dato questa definizione di lavoro meccanico compiuto da un gas in una trasformazione: $\mathcal{L} = \int_{V_{in}}^{V_{fin}} P dV$, dove V_{in} e V_{fin} sono i volumi iniziali e finali del campione di gas relativamente al processo considerato. Se ricordate il significato “geometrico” dell’operazione di integrazione, potrete facilmente rendervi che il calcolo del lavoro implica di determinare l’*area sottesa* alla curva che rappresenta la trasformazione nel piano VP . Osservando la Fig. 7.5 risulta evidente che il lavoro dipende dal tipo di trasformazione compiuta; dunque il lavoro non dipende solo dagli estremi della trasformazione, ma anche da “come” la trasformazione si svolge. In altre parole il lavoro *non* è una funzione di stato termodinamica.

Sicuramente per una trasformazione isocora il lavoro è nullo: infatti gli estremi di integrazione coincidono, dato che non c’è variazione di volume. Per una isobara il calcolo dell’integrale è molto semplice: infatti la pressione rimane costante nel processo, e quindi può essere “portata fuori” dal segno di integrale. Si ha quindi $\mathcal{L} = \int_{V_{in}}^{V_{fin}} P dV = P \int_{V_{in}}^{V_{fin}} dV = P(V_{fin} - V_{in})$, che è l’area del rettangolo sotteso alla curva dell’isobara in Fig. 7.5. Nel caso della trasformazione isoterma occorre notare che la pressione non rimane costante durante il processo. Usando la legge dei gas perfetti è possibile esprimere la pressione in funzione del volume: $P = nRT_0/V$, che, essendo T_0 la temperatura (costante) della trasformazione, vale in ogni fase del processo. L’integrale diventa dunque: $\mathcal{L} = \int_{V_{in}}^{V_{fin}} nRT_0(1/V)dV = nRT_0 \ln(V)|_{V_{in}}^{V_{fin}} = nRT_0(\ln(V_{fin}) - \ln(V_{in})) = nRT_0 \ln(V_{fin}/V_{in})$, avendo ricordato che, per una variabile generica ξ , si ha $\int (1/\xi)d\xi = \ln(\xi)$ ed avendo usato una nota proprietà della funzione logaritmo naturale.

In conclusione abbiamo dimostrato come il lavoro dipenda dal tipo di trasformazione (reversibile) compiuta dal gas (perfetto): è facile verificare che le espressioni che abbiamo determinato, quando non sono nulle (isocore), hanno un segno positivo o negativo a seconda che il gas subisca un’espansione o una compressione.

7.6.2 Esercizio: trasformazioni di un gas

Avete il solito recipiente cilindrico dotato di un tappo scorrevole in direzione verticale senza attrito, di massa trascurabile e sezione $S = 10.0 \text{ cm}^2$. Il recipiente contiene una quantità, in massa, $m = 0.280 \text{ g}$ di azoto (gas che si trova generalmente in forma molecolare biatomica, formula chimica N_2 , massa atomica $m_A = 28.0 \text{ u.m.a.}$), che supponiamo si comporti come un gas perfetto. Inizialmente tale gas si trova in equilibrio alla temperatura $T_1 = 27^\circ\text{C}$; quanto vale il volume V_1 occupato dal gas a questa temperatura? Successivamente, il recipiente viene messo sopra un fornello, ed il gas viene scaldato fino alla temperatura $T_2 = 327^\circ\text{C}$; quanto vale il nuovo volume V_2 occupato dal gas? Infine, mantenendo sempre il gas alla temperatura T_2 , si pone un peso di massa $m_P = 5.0 \text{ kg}$ sul tappo scorrevole, e si osserva che il gas viene compresso in modo reversibile (per ottenere che la trasformazione proceda “lentamente” si può supporre di sbriciolare il peso in tanti granelli e di poggiarli uno alla volta sul tappo); quanto vale il volume V_3 occupato dal gas in queste condizioni?

Soluzione. Il problema propone una successione di due trasformazioni, che vanno considerate separatamente e in sequenza. Prima di tutto, occorre determinare le condizioni iniziali. Il numero di moli è $n = m/m_A = 1.00 \times 10^{-2}$, la temperatura è, come scritto nel testo, T_1 (convertita in gradi Kelvin, come necessario, cioè sommando 273, è $T_1 = 300 \text{ K}$), la pressione può essere determinata notando che il tappo è a contatto con l’ambiente. Quindi, in condizioni di equilibrio, che sono quelle che supponiamo di avere nelle varie fasi del nostro problema, la pressione esterna (cioè la pressione ambiente, che supponiamo $P_{atm} = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$), deve essere uguale alla pressione del gas. Il volume iniziale V_1 può allora essere determinato con la legge dei gas perfetti: $V_1 = nRT_1/P_{atm} = 2.49 \times 10^{-4} \text{ m}^3 = 0.249 \text{ litri}$.

Il gas subisce quindi una trasformazione, consistente nel riscaldamento fino alla temperatura $T_2 = 600 \text{ K}$ (anche in questo caso è necessario fare la conversione in gradi Kelvin), che avviene in condizioni di pressione costante, poiché la trasformazione, essendo reversibile, avviene per stati di equilibrio e la pressione del tappo sul gas rimane sempre pari a P_{atm} . Dunque la trasformazione è un’isobara, e deve essere: $V_2/T_2 = V_1/T_1$, da cui: $V_2 = V_1T_2/T_1 = 2V_1 = 0.500 \text{ litri}$.

La seconda trasformazione a cui è sottoposto il gas avviene a temperatura costante, per cui si tratta di un’isoterma. In questa trasformazione il gas viene compresso per effetto di un aumento di pressione; infatti al termine della trasformazione la pressione sul tappo, che indichiamo con P_3 , deve essere uguale alla somma della pressione atmosferica e della pressione generata dalla massa m messa sul tappo, che vale m_Pg/S (S è l’area del tappo), per cui $P_3 = P_{atm} + m_Pg/S = 1.49 \times 10^5 \text{ Pa}$ (abbiamo usato il valore $g = 9.80 \text{ m/s}^2$, ed abbiamo convertito il valore della superficie del tappo in m^2 per coerenza tra le unità di misura). Poiché la trasformazione è un’isoterma, si ha $P_3V_3 = P_{atm}V_2$, da cui $V_3 = V_2P_{atm}/P_3 = 3.33 \times 10^{-4} \text{ m}^3 = 0.333 \text{ litri}$. La Fig. 7.6 mostra la rappresentazione nel piano VP della sequenza di processi considerati.

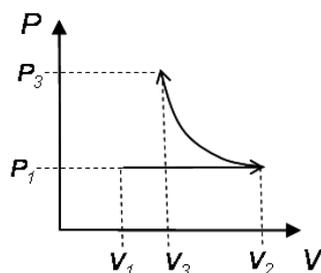


Figura 7.6: Rappresentazione nel piano VP della sequenza di trasformazioni per un gas perfetto considerata nel testo; notate che il grafico rappresenta un semplice schizzo fatto a mano, per cui non può essere considerato “in scala”.

7.7 Origine microscopica di pressione e temperatura

La trattazione che affronteremo in questo paragrafo ha diversi scopi. In particolare, partendo da un semplice modello microscopico (detto *cinetico*) di gas perfetto contenuto in un recipiente e da un semplice esercizio di meccanica, vogliamo mettere in evidenza i seguenti aspetti: mostrare qual è l’origine microscopica della pressione, capire che relazione esiste tra temperatura (definita macroscopicamente) ed energia, e soprattutto mostrare che un sistema termodinamico dispone, per il solo fatto di trovarsi ad una certa temperatura diversa da zero, di un’energia *interna* proporzionale alla temperatura stessa.

Consideriamo un gas formato da atomi contenuto in un recipiente; tali atomi sono relativamente liberi di spostarsi, cioè assumiamo che le interazioni reciproche (ad esempio le collisioni tra atomi diversi) siano trascurabili, come atteso in un gas perfetto. Ovviamente, se scegliessimo un sistema diverso, ad esempio un liquido o un solido, dovremmo tenere in debito conto le interazioni reciproche che sono responsabili del comportamento macroscopico del sistema (ad esempio, danno un volume proprio ad un liquido ed anche una forma propria ad un solido), ma proprio per semplificare la trattazione consideriamo un gas. Questo gas immaginiamo che sia contenuto in un recipiente con pareti rigide e con volume costante, cioè modelliamo le pareti del recipiente (solido) come una barriera rigida ed impenetrabile per gli atomi del gas; vista la grande differenza di densità di massa tra gas e solido e la presenza di forti interazioni reciproche fra gli atomi (o molecole) del solido, questo modello è ragionevole. È anche ragionevole supporre che gli atomi siano in movimento all’interno del recipiente (e vedremo che questa affermazione sarà supportata dalle nostre conclusioni).

Immaginiamo che il recipiente abbia forma cubica, con spigolo l , e prendiamo in considerazione un atomo, di massa m , che ha velocità di modulo v ; chiamiamo v_x la componente della sua velocità in direzione orizzontale (poniamo l’asse X in direzione orizzontale, come rappresentato in Fig. 7.7); visto che la massa del singolo atomo sarà ovviamente piccola, trascureremo gli effetti della forza peso. Ad un dato istante, l’atomo urterà contro una delle pareti verticali del recipiente (cioè consideriamo una delle due pareti parallele all’asse Y , in particolare quella che si trova in $x = 0$). Possiamo supporre che l’urto sia

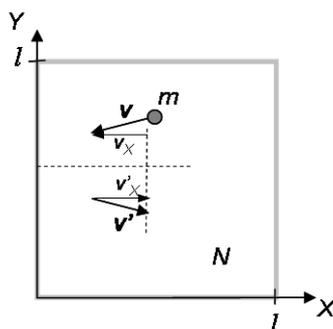


Figura 7.7: Rappresentazione rilevante per il modello cinetico dei gas perfetti in un contenitore cubico.

perfettamente elastico, visto che la parete è rigida: il problema meccanico diventa allora simile a quello del pallone ben gonfio che urta una parete (vedi ad esempio l'Es. 5.1.1) e sappiamo che in seguito all'urto la componente orizzontale della velocità cambia di segno, cioè dopo l'urto si ha $v'_x = -v_x$. Quindi la variazione della quantità di moto in direzione X dell'atomo che consegue a questo singolo evento di urto è $\Delta p_x = mv'_x - v_x = -2mv_x$, dove il segno meno indica che il suo verso è opposto a quello della velocità "iniziale" v_x .¹³

Dopo l'urto l'atomo si allontana dalla parete con una velocità la cui componente orizzontale è $-v_x$; quindi, dopo un tempo $\tau = l/|v_x|$ incontra la parete opposta (stiamo ragionevolmente supponendo che il moto dell'atomo sia rettilineo uniforme, cioè trascuriamo gli urti con gli altri atomi, che saranno poco probabili, e gli effetti della gravità, che sono trascurabili a causa della piccola massa dell'atomo). Sulla parete opposta avverrà un processo di urto del tutto simile a quello considerato prima e dunque l'atomo tornerà ancora verso la prima parete considerata, che sarà raggiunta dopo un tempo τ . Complessivamente, su ogni parete gli urti si succederanno dopo intervalli di tempo $2\tau = 2l/|v_x|$ (il fattore 2 tiene conto dell'"andata e ritorno" dell'atomo).

Pertanto, la quantità di moto lungo X di un singolo atomo costituente il gas cambia di un valore Δp in un intervallo di tempo $2l/|v_x|$; a questa variazione della quantità di moto possiamo associare una forza *media* diretta lungo l'asse X , $F_{P,A}$, esercitata dalla parete sull'atomo. Il passaggio alla forza presuppone di impiegare il teorema dell'impulso, di cui abbiamo trattato in par. 5.1: $F_{P,A} = \Delta p_x / (2\tau)$. Per il terzo principio della dinamica (azione e reazione), l'atomo esercita sulla parete una forza $F_{A,P}$ (sempre diretta lungo l'asse X , cioè in direzione ortogonale alla parete) uguale ed opposta ad $F_{P,A}$. Allora si ha: $|F_{A,P}| = |F_{P,A}| = \Delta p_x / (2\tau) = 2mv_x / (2l/v_x) = mv_x^2/l$.

A questo punto ricordiamoci che il gas è costituito da molti atomi, in un numero totale che poniamo pari ad N . Ognuno di questi atomi avrà la sua propria velocità, e possiamo immaginare che la v_x considerata sopra sia il *valore medio* della componente orizzontale della velocità per tutti gli atomi del gas. Quindi la forza totale (lungo X) esercitata sulla parete da tutti gli atomi che vi urtano contro sarà $F = Nmv_x^2/l$. Notate che

¹³Considerando la figura, si ha $v_x < 0$; il risultato del nostro modello non dipende da questa scelta.

questa forza, oltre ad avere un carattere medio perché abbiamo considerato una velocità media per tutti gli atomi, ha anche un significato di *media sul tempo*; in altre parole, nel nostro modello abbiamo supposto forze impulsive (e quindi istantanee) che si ripetono in modo discontinuo, con una periodicità media che per ogni atomo vale 2τ , e l'espressione della forza derivata dal teorema dell'impulso assume di fatto anche il significato di media temporale. Dato che il numero di atomi, e quindi di urti, è molto alto (sappiamo che anche in un piccolo volume sono racchiusi tantissimi atomi, in condizioni ordinarie), mediare sul tempo e sul campione assume un significato pratico pressoché equivalente.

Avendo determinato la forza (media) che agisce sulla parete e avendo considerato che essa ha direzione ortogonale alla parete stessa e notando che essa punta verso l'esterno del recipiente, è intuitivo attribuire a questa forza l'origine microscopica della pressione. Quindi, per quanto riguarda la pressione, abbiamo stabilito quale sia il meccanismo che la determina e che può essere identificato negli urti (pressoché continui) tra atomi e parete. Possiamo ora andare oltre, e fare delle precisazioni di tipo quantitativo.

La pressione, per definizione, è una forza su una superficie: se consideriamo che la superficie della parete è $S = l^2$ (avevamo preso un recipiente cubico) otteniamo: $P = F/S = Nmv_x^2/l^3 = Nmv_x^2/V$, avendo indicato con $V = l^3$ il volume del recipiente. L'espressione al secondo membro somiglia all'energia cinetica degli atomi del gas. Più precisamente, l'energia cinetica *media* di un singolo atomo che si muove a velocità *media* di modulo v è $E_K = (m/2)v^2 = (m/2)(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$. Poiché nel nostro modello le tre direzioni spaziali sono equivalenti (indistinguibili) fra loro, almeno finché trascuriamo gli effetti della forza peso, possiamo facilmente convincerci che i moduli quadri *medi* delle velocità nelle tre direzioni sono gli stessi, cioè $v_x^2 = v_y^2 = v_z^2$, per cui $v_x^2 = v^2/3$. Allora $P = Nmv^2/(3V)$, cioè, riscrivendo ed introducendo esplicitamente l'energia cinetica *media* di un atomo: $PV = (2/3)NE_K$.

Abbiamo quindi trovato che il prodotto PV è proporzionale all'energia cinetica *media* e *totale* (visto che moltiplichiamo per N) degli atomi del gas attraverso un coefficiente numerico che, per il nostro modello microscopico, vale $2/3$. D'altra parte, la legge dei gas perfetti (e chiaramente il gas formato da atomi non interagenti è un gas perfetto), derivata da esperimenti macroscopici, ci dice che $PV = Nk_B T$. Confrontando le due relazioni, quella ottenuta per via microscopica e quella macroscopica, troviamo che, per un gas monoatomico:

$$k_B T = (2/3)E_K . \quad (7.15)$$

Questa conclusione è un'espressione di una legge generale di meccanica statistica, detta **principio di equipartizione dell'energia**, che stabilisce che le particelle di un gas hanno un'energia cinetica pari ad un multiplo della grandezza $k_B T/2$, con un fattore che tiene conto del *numero di gradi di libertà* (cinematici) dei costituenti elementari del gas. Non vogliamo entrare troppo nei dettagli dell'argomento, ma ci limitiamo a ricordare che il numero di gradi di libertà corrisponde al numero di coordinate che servono per descrivere la dinamica di un sistema. Per un sistema fatto di atomi, cioè di punti materiali, occorrono tre coordinate, una per ogni direzione. Per un sistema molecolare biatomico, che assomiglia ad un rotatore, occorrono tre coordinate per la posizione del centro di massa e due coordinate (angolari) per stabilire la rotazione attorno ad un asse che passa

per il centro di massa; il numero di gradi di libertà sale quindi a cinque e l'espressione dell'energia interna tiene conto anche della possibilità di immagazzinare energia in modi "rotazionali" e "vibrazionali". È possibile estendere ulteriormente il concetto di gradi di libertà anche a sistemi composti da più di due atomi.

Il fatto di aver trovato una relazione di dipendenza lineare tra energia cinetica (che a sua volta dipende dal quadrato della velocità) e temperatura ci suggerisce che l'origine microscopica di questa grandezza è legata al movimento *continuo e disordinato* (**agitazione termica**) caratteristico della materia. Questo movimento può avere caratteristiche assolutamente rimarchevoli. Ad esempio prendiamo un campione di aria a temperatura ambiente e supponiamo che esso sia composto da molecole (biatomiche) di azoto, N_2 (poniamo che l'azoto si comporti da gas perfetto). Ognuna di queste molecole ha massa $m_A = 28$ u.m.a. $\approx 4.5 \times 10^{-26}$ kg. Secondo il nostro ragionamento, queste molecole si muovono mediamente con velocità $v = (5k_B T/m)^{1/2} \simeq 600$ m/s! Naturalmente si intende che, nel processo di media statistica che è incluso nel modello cinetico del gas, non tutte le molecole si muovono alla stessa velocità, e magari alcune di esse saranno molto più lente, ed alcune molto più veloci¹⁴¹⁵. Se, tuttavia, pensassimo di poterci accorgere della velocità di queste molecole, che evidentemente bombardano di continuo la nostra superficie corporea, dovremmo osservare che: la direzione del moto è *casuale*, ovvero distribuita uniformemente nello spazio (in modo *isotropo*) e quindi per ogni molecola che ci arriva in faccia ce ne è sempre una che ci arriva sulla nuca con la stessa velocità; le molecole portano ognuna una quantità di moto trascurabile, e non c'è modo di accorgersi di un singolo urto; le collisioni si susseguono continuamente, e, di conseguenza, invece che di un singolo urto, ci accorgiamo della pressione atmosferica, che è una grandezza mediata (sul tempo e su tutte le molecole che ci urtano).

7.7.1 Energia interna e capacità termica

Vediamo ora altre conseguenze generali del nostro modello. Intanto i risultati ottenuti, anche se si riferiscono a campioni gassosi, e in particolare di gas perfetti, possono in parte essere trasferiti anche a sistemi liquidi o solidi. In questi casi, comunque, le interazioni fra i componenti (atomici o molecolari) dei sistemi non possono essere considerate trascurabili; ad esempio, supponendo di modellare un solido come costituito da atomi tenuti al loro posto da molle di collegamento, è chiaro che la compressione di queste molle ha un ruolo nel definire l'energia interna del sistema. Potremo allora pensare che gli atomi hanno la tendenza a muoversi come se fossero quelli di un gas perfetto, ma che i legami "chimici" interatomici, cioè le molle, tendono ad impedire grandi spostamenti, acquistando allo

¹⁴Il calcolo statistico preciso mostra che la velocità più probabile è un po' diversa da quella che abbiamo determinato, dato che la velocità delle molecole risulta distribuita secondo una curva particolare, che segue la statistica di Maxwell-Boltzmann. Comunque l'ordine di grandezza è proprio quello che abbiamo determinato noi.

¹⁵Nella fisica della materia sono stati messi a punto dei metodi, basati sull'interazione con fasci laser, che permettono di ridurre la velocità media di un campione di vapore atomico fino a valori che corrispondono a temperature (cinetiche) ben al di sotto di $1 \mu\text{K}$, cioè molto vicine allo "zero assoluto".

stesso tempo dell'energia che è pur sempre energia interna del sistema, attraverso compressione o estensione. In ogni caso il concetto di agitazione termica si applica benissimo anche a liquidi e solidi, così come altrettanto bene si applica l'osservazione generale che l'“entità” di questo moto di agitazione dipende dalla temperatura. In definitiva, quindi, è sempre piuttosto ragionevole che, almeno se si considerano temperature lontane da quelle di transizione di fase, qualsiasi sistema, solido, liquido o gassoso, ha un'energia interna che è *proporzionale alla sua temperatura*.

Il modello cinetico di gas perfetto che abbiamo approntato ci ha condotto alla conclusione che l'energia interna del sistema è $U \propto T$, ovvero, per usare una terminologia più corretta, che $\Delta U \propto \Delta T$. Più in particolare, per un gas perfetto monoatomico abbiamo potuto dimostrare che $\Delta U = n(3/2)R\Delta T$, e per un gas biatomico che $\Delta U = n(5/2)R\Delta T$.

Anche se non siamo in grado di valutare quantitativamente la costante di proporzionalità che esiste tra variazione di energia e variazione di temperatura in sistemi qualsiasi, possiamo affermare che, in molti casi, praticamente in tutti quelli che considereremo in questi appunti (tranne che in prossimità delle transizioni di fase), si ha, a prescindere dalla natura solida, liquida o gassosa:

$$\Delta U = C\Delta T. \quad (7.16)$$

Alla costante C , che ha dimensioni di [energia]/[temperatura], si dà il nome di **capacità termica** del sistema; essa dipende in generale dalla quantità di materiale che compone il sistema, e dal “tipo” di sistema (fase, materiale, etc.) considerato. Per intenderci, nel gas perfetto monoatomico si ha $C = n(3/2)R$, che, come dimostrato, è un valore indipendente dall'elemento gassoso considerato (purché esso sia perfetto). Nella realtà si ha quasi sempre che la capacità termica dipende (blandamente, in genere) dalle *condizioni* in cui il sistema si trova, in particolare dalla temperatura e dalla pressione. Spesso, salvo alcuni casi eclatanti, non si fa un errore troppo grave se si considera la capacità termica come relativamente indipendente da queste grandezze.

7.7.2 Esercizio: quantità di moto di un atomo

Avete un sistema che è in grado di riscaldare gli atomi di un campione di vapori di cesio atomico (massa atomica 133 u.m.a.) alla temperatura $T = 227^\circ\text{C}$. Quanto vale la quantità di moto che, mediamente, un singolo atomo del vostro campione può scambiare nell'urto con una parete rigida?

Soluzione. Mediamente l'energia cinetica di un atomo del campione è $E_K = (3/2)k_B T$; la quantità di moto corrispondente è, in modulo, $p = (2mE_K)^{1/2} = (3mk_B T)^{1/2}$. Il massimo scambio di quantità di moto, in modulo, si ha supponendo un urto in direzione ortogonale rispetto alla superficie della parete; in questo caso si ha una variazione della quantità di moto pari a $2p = 2(3mk_B T)^{1/2} \sim 10^{-21}$ kg m/s, un valore che, come ci aspettavamo, è molto basso.

7.7.3 Esercizio: lavoro nella dilatazione termica di un gas, di un liquido e di un solido

Avete tre campioni, costituiti da un blocco di lega di alluminio, con coefficiente di dilatazione volumica $\lambda_{V,A} = 7.0 \times 10^{-5}$ 1/K, una certa quantità di alcool etilico allo stato liquido, con coefficiente di dilatazione volumica $\lambda_{V,B} = 1.0 \times 10^{-3}$ 1/K, ed una certa quantità di un gas che si comporta come un gas perfetto, e che quindi ha coefficiente di dilatazione volumica $\alpha = 1/273$ 1/K. Se supponete di riscaldare i tre campioni della stessa temperatura, cioè avete per tutti e tre i campioni la stessa variazione di temperatura $\Delta T = 50$ K, quanto valgono le variazioni relative di volume $\Delta V/V_0$ per i vari campioni (V_0 rappresenta il volume iniziale dei campioni)? Ed immaginando che l'espansione avvenga “contro” la pressione atmosferica P_{atm} , in quale caso il lavoro fatto dalle forze di pressione del campione è maggiore? (Supponete che la variazione di temperatura avvenga in un intervallo lontano dalle temperature di transizione di fase per tutti e tre i campioni; ovviamente il liquido ed il gas sono contenuti in recipienti che ne permettono l'espansione senza coinvolgere effetti dissipativi, ad esempio recipienti dotati di tappi scorrevoli senza attrito)

Soluzione. Per il solido ed il liquido si ha $\Delta V/V_0 = (V(T) - V_0)/V_0 = (V_0(1 + \lambda_V \Delta T) - V_0)/V_0 = \lambda_V \Delta T$; per il gas, la relazione è simile, solo che, come si fa tradizionalmente, il coefficiente di dilatazione si scrive α : $\Delta V/V_0 = \alpha \Delta T$. Dunque, usando i dati del problema, numericamente si ha: per l'alluminio $\Delta V/V_0 = 3.5 \times 10^{-3}$, per l'alcool $\Delta V/V_0 = 5.0 \times 10^{-2}$, per il gas $\Delta V/V_0 = 1.8 \times 10^{-1}$. Risulta quindi che, a parità di variazione di temperatura, il gas si dilata molto di più di un solido o di un liquido, cosa che si verifica generalmente sempre, a prescindere dalle sostanze considerate. Di conseguenza, poiché supponiamo che l'espansione avvenga in presenza della pressione ambiente, cioè che sia costituita da fasi successive in ognuna delle quali la pressione del sistema uguaglia quella atmosferica (ovvero, la pressione è *costante*), il lavoro delle forze di pressione sarà maggiore nel caso del gas, essendo maggiore la variazione di volume coinvolta; infatti, essendo le trasformazioni considerate delle isobare, sarà $\mathcal{L} = P_{atm} \Delta V$. Supponendo che, in tutti e tre i casi, il volume iniziale del campione sia $V_0 = 1.0$ litro $= 1.0 \times 10^{-3}$ m³, si ottiene numericamente, rispettivamente per il solido, il liquido, il gas: $\mathcal{L} \simeq 0.35, 5.0, 18$ J. Come vedremo in seguito, il risultato di questo esercizio suggerisce che il lavoro può essere trascurato nel caso dei liquidi e dei solidi sottoposti a trasformazioni termodinamiche “ordinarie” (cioè che coinvolgono variazioni di temperatura “ragionevoli”, almeno tali da non avvicinare le temperature critiche di transizione di fase).

7.8 Temperatura e calore

Abbiamo introdotto il concetto di temperatura e lavorato su di esso fino a definire in modo “assoluto” la grandezza in questione. Abbiamo più volte supposto di poter variare la temperatura di un corpo, ma non siamo mai entrati nei dettagli dei meccanismi che sono dietro al riscaldamento, o raffreddamento. Vogliamo occuparcene ora partendo da alcune considerazioni che appartengono al senso comune. La prima è che non riusciamo

a riscaldare una stanza con un accendino, anche se la temperatura della fiammella è di alcune centinaia di gradi centigradi. Ci riusciamo invece con un radiatore di termosifone, al cui interno scorre acqua riscaldata a poche decine di gradi centigradi. La seconda considerazione è che, spontaneamente, un corpo caldo posto a contatto (o in vicinanza) di un corpo freddo lo riscalda (e in contemporanea il corpo caldo si raffredda), e non si verifica mai la situazione opposta (perlomeno la situazione opposta non è stata mai osservata). Questa considerazione, che assieme ad altre contribuisce a definire quello che spesso si chiama *principio zero della termodinamica*, stabilisce praticamente un “senso” (o, se preferite, un “verso”) per i processi termodinamici che, a quanto confermano le osservazioni sperimentali, spontaneamente non si inverte mai. Infine, come ultima considerazione, ricordiamo che abbiamo chiarito che aumenti o diminuzioni di temperatura comportano in genere aumenti o diminuzioni dell’energia interna del sistema, spesso in modo lineare (come nei gas perfetti).

Dunque la variazione di temperatura di un corpo ha a che fare con una variazione della sua energia interna. Trattando di energia, analogamente a quanto si fa negli altri campi della fisica, è naturale introdurre concetti di *bilancio energetico*, e risulta chiaro ad esempio che, per riscaldare la nostra stanza, cioè per aumentare la sua energia interna (non molto ben definibile per un sistema complesso che comprende l’aria contenuta nella stanza, i muri, le suppellettili, le persone che ci sono dentro, etc.) abbiamo bisogno che l’acqua calda del radiatore le fornisca energia. Quindi non è sufficiente fornire alla stanza della “temperatura”, quella, benché elevata, della fiammella di un accendino. Analogamente raffreddare un corpo significa diminuirne l’energia interna, cioè sottrargli energia. Il principio zero della termodinamica ci suggerisce che, quando a fornire e/o ricevere l’energia sono due corpi e non ci sono altri meccanismi che coinvolgono produzioni, assorbimenti, o conversioni di energia, allora lo scambio avviene dal corpo più caldo a quello più freddo.

In termodinamica l’energia (scambiata) tra corpi ha il nome di **calore**, che quindi rappresenta un’energia che *fluisce* da un sistema all’altro. Il calore, Q , ha naturalmente le dimensioni di [energia], e quindi si misura in Joule nel sistema mks; tuttavia è ancora frequente l’uso di un’unità di misura tradizionale, la caloria, simbolo cal, la cui introduzione ha, storicamente, le motivazioni che vedremo in seguito. L’equivalenza con il Joule è la seguente: $1 \text{ cal} = 4.186 \text{ J}$. Dato che gli scambi di energia possono avvenire in un senso o nell’altro (ad esempio, i corpi possono riscaldarsi o raffreddarsi), il calore ha un segno: come vedremo, la convenzione della termodinamica è di porre *positivo il calore acquistato* da un sistema, o corpo, *negativo quello ceduto*.

L’assorbimento o la cessione di calore da parte di un corpo possono avvenire attraverso differenti meccanismi, che qui descriveremo in maniera molto rapida. Convenzionalmente, il trasferimento di calore può avvenire *per contatto* (due corpi a diversa temperatura sono posti a contatto tra di loro), *per irraggiamento*, dove un corpo assorbe energia propagata attraverso *radiazione elettromagnetica* (il sole ci riscalda prevalentemente secondo questo meccanismo), o per *convezione*, quando lo scambio di calore presuppone anche una migrazione di massa (il riscaldamento di una stanza da parte di un radiatore avviene soprattutto con questo meccanismo, la migrazione di massa essendo legata al movimento di volumetti d’aria calda che, avendo una densità minore rispetto all’aria fredda, si

spostano verso l'alto per effetto della spinta di Archimede e sono rimpiazzati da analoghi volumetti a temperatura e densità più bassa).

Un aspetto importante dal punto di vista pratico è che, qualsiasi sia il meccanismo di trasferimento di calore, i processi coinvolti avvengono generalmente su una scala temporale non istantanea. Nel caso del trasferimento per contatto esiste una grandezza, il *coefficiente di propagazione* (o diffusione) del calore, che dà ragione del comportamento di diversi sistemi materiali. In genere i buoni conduttori elettrici (ad esempio i metalli) sono anche buoni conduttori di calore e di conseguenza, a parità di condizioni, un pezzo di metallo si riscalda più rapidamente di un pezzo di isolante. L'aria è un buon isolante termico, nel senso che il suo coefficiente di trasmissione del calore è basso. Il vuoto pneumatico, inteso come assenza di materiale, è ovviamente un ottimo isolante termico dato che la trasmissione del calore è inibita dall'assenza di materiale.

Altra osservazione a tutti nota che riguarda la trasmissione per irraggiamento è relativa al fatto che alcuni corpi assorbono meglio di altri il calore. In genere i corpi assorbenti sono quelli che presentano un colore nero: infatti vedere un corpo di colore nero sotto illuminazione implica che nessuna delle componenti spettrali della luce viene riflessa, ovvero che tutte vengono prevalentemente assorbite con grande efficienza. Dato che la luce (visibile) è una forma di radiazione elettromagnetica come quella che trasporta il calore (che preferenzialmente è costituita da radiazione infrarossa), si capisce come le proprietà cromatiche possano avere a che fare con la capacità di assorbire calore per irraggiamento (ma esistono comunque numerose eccezioni: alcuni sistemi sono addirittura quasi trasparenti al visibile ma possono assorbire efficacemente l'infrarosso, e quindi riscaldarsi per irraggiamento).

7.8.1 Esercizio: la merendina

Sulla carta della merendina che avete appena mangiato c'è scritto che il contenuto calorico di quell'alimento è $Q = 1000$ kcal, ovvero 1 "grande caloria" (simbolo Cal). Supponendo che vogliate smaltire la merendina arrimpicandovi su una montagna, ed immaginando che gli attriti che dovete vincere per questo esercizio fisico siano trascurabili, qual è l'altezza alla quale dovete salire per sperare di non ingrassare? (La vostra massa è $m = 65$ kg, beati voi!)

Soluzione. Con la merendina la vostra "macchina corpo" acquista una certa quantità di energia che vale Q . Per salire su una montagna alta h la vostra macchina corpo deve compiere un lavoro $\mathcal{L} = mgh$, supponendo trascurabile ogni dissipazione per attrito. Dunque, bilanciando l'energia introdotta con il lavoro compiuto, sembrerebbe $h = Q/(mg) \approx 1.6 \times 10^3$ m, cioè per una piccola merendina vi dovrete arrampicare su una cima appenninica! Fortunatamente le cose non stanno proprio così come osserveremo fra breve.

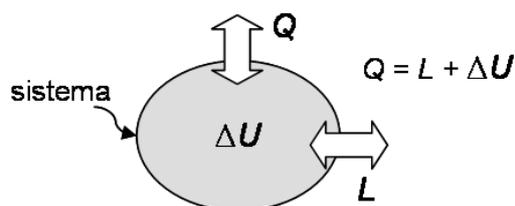


Figura 7.8: Visione schematica del concetto di bilancio energetico che è proprio del primo principio della termodinamica.

7.8.2 Primo principio della termodinamica

Diamo qui l'aspetto di una legge a quanto descritto finora in modo intuitivo a proposito di bilancio energetico. Come prima cosa teniamo presente che i sistemi termodinamici, oltre a scambiare calore e a variare la loro energia interna, possono anche compiere o subire del lavoro meccanico. Quando un sistema termodinamico scambia calore con l'esterno (ad esempio con un corpo con cui è messo in contatto), questa possibilità di fare o subire del lavoro costituisce un "canale alternativo" rispetto alla variazione di energia interna, canale di cui bisogna tenere conto nella formulazione del bilancio energetico.

In ambito termodinamico, la legge di bilancio prende il nome di **primo principio della termodinamica** e si scrive:

$$Q = \mathcal{L} + \Delta U \quad (7.17)$$

dove Q rappresenta il calore, cioè l'energia, ricevuta o ceduta dal sistema (ed il segno è rispettivamente positivo o negativo), \mathcal{L} è il lavoro compiuto dal sistema (e quindi positivo se il sistema fa lavoro, negativo altrimenti) e ΔU è la variazione di energia interna del sistema, che sappiamo essere legata alla variazione di temperatura. Notate che, a seconda dei processi considerati, tutti e tre i termini dell'Eq. 7.17 possono essere negativi, positivi o nulli: l'importante è che l'uguaglianza fra i due membri sia verificata. La Fig. 7.8 mostra una descrizione schematica di quanto affermato: benché rudimentale, la figura può essere utile per visualizzare il bilancio energetico in termini termodinamici. Un'importante osservazione è che l'equazione di bilancio può essere scritta nella forma del primo principio solo assumendo trascurabili tutti gli effetti *dissipativi*, come ad esempio gli attriti, che potrebbero incidere nel bilancio energetico. Infine, come vedremo in seguito, se nella trasformazione sono implicate delle transizioni di fase (da solido a liquido a vapore, o viceversa), allora è bene includere esplicitamente nel bilancio un altro termine che descrive proprio l'energia (*calore latente*) necessaria per la transizione.

Tenete presente che nelle trasformazioni termodinamiche non è necessario che sia sempre e comunque coinvolto del calore. Infatti si possono realizzare trasformazioni in cui il sistema rimane *isolato termicamente*, cioè in cui $Q = 0$. Isolare termicamente un sistema significa inibire, o quanto meno limitare, gli scambi di calore tra il sistema e "il resto del mondo". Ci sono diversi modi per isolare termicamente un sistema, ad esempio rivestendolo con materiali che hanno una bassa conducibilità termica (spesso sono materiali disomogenei, come il polistirolo, le palline di vermiculite, la schiuma di neoprene,

etc.), oppure “sostenendolo nel vuoto” (il vuoto non conduce calore). Nella maggior parte dei casi questi metodi tendono a rendere estremamente lento, e quindi praticamente poco efficace, il meccanismo di trasporto di calore. Isolare termicamente *non* significa mantenere costante la temperatura, almeno nel caso dei gas, come vi sarà chiaro nel seguito. Trasformazioni che non coinvolgono uno scambio di calore si chiamano **adiabatiche** e, nel caso dei gas, costituiscono un’importante classe di trasformazioni (reversibili), accanto alle tre (isocore, isobare, isoterme) viste in precedenza.

Prima di procedere, facciamo un cenno ai *processi metabolici* che regolano l’assorbimento e la cessione di energia da parte di un organismo vivente, in particolare per organismi “a sangue caldo”. Nell’Es. 7.8.1 avevamo visto come il lavoro meccanico eseguito in una normale attività fisica (ad esempio, per un uomo, salire le scale o sollevare un peso) corrisponda ad una quantità irrisoria dell’energia che normalmente viene acquisita tramite gli alimenti. Oltre ai tanti meccanismi di dissipazione energetica, e al fatto che l’energia fornita dal cibo serve ad alimentare continuamente gli organi interni, che fanno sempre e comunque il loro lavoro (sperabilmente!), occorre ricordare che un effetto essenziale del metabolismo è quello di mantenere costante la temperatura del sangue, e quindi dell’organismo, cioè, usando i termini che abbiamo introdotto in questo paragrafo, tenere costante l’energia interna del sistema. È infatti evidente che lo scambio termico (continuo) del corpo con il mondo esterno tende a sottrarre dell’energia, e quindi a far abbassare la temperatura dell’organismo, meccanismo che deve essere contrastato fornendo, con il cibo, dell’energia, ovvero del calore.

7.8.3 Esercizio: primo principio e adiabatiche

Ancora non conosciamo la legge che regola le trasformazioni adiabatiche, ma possiamo ugualmente esaminare le principali conseguenze associate ad un’adiabatica nel caso dei gas. Una mole di gas perfetto è contenuta in un recipiente isolato termicamente rispetto al mondo esterno, di forma cilindrica e dotato di un tappo di massa trascurabile e sezione S , scorrevole in direzione verticale. Una massa m viene posta sul tappo, e il gas viene compresso, cioè il tappo scorre verso il basso per un tratto Δh . Supponendo assenza di processi dissipativi, quanto vale la variazione di energia interna ΔU del gas?

Soluzione. Supponiamo per semplicità che la compressione avvenga mantenendo costante la pressione. Allora il lavoro compiuto dal gas vale $\mathcal{L} = P\Delta V$, con $P = mg/S$ e $\Delta V = -S\Delta h$, dove il segno negativo tiene conto del fatto che si tratta di una compressione, cioè di una trasformazione in cui il lavoro del sistema (cioè del gas) è negativo. Essendo la trasformazione adiabatica, si ha $Q = 0$, per cui, dal primo principio, $\mathcal{L} = -\Delta U$. Allora $\Delta U = mg\Delta h$, cioè l’energia interna aumenta nella trasformazione. Vedete che questo esempio mostra come isolare termicamente un sistema non significhi affatto mantenerne costante la temperatura!

7.8.4 Calori specifici

Da sempre ha un grande interesse la possibilità di determinare il calore necessario perché una data quantità di materiale (in genere una quantità “unitaria”) accresca di un certo valore (in genere di un valore “unitario”) la sua temperatura. Ad esempio la definizione di caloria corrisponde proprio alla quantità di calore che deve essere somministrata ad un grammo di acqua (allo stato liquido) affinché la sua temperatura aumenti di un grado (centigrado o Kelvin, fa lo stesso dato che si tratta di una variazione di temperatura). Per essere precisi, poiché questa quantità di calore dipende (blandamente) dalla temperatura iniziale in cui si trova il campione di acqua, occorre precisare che il processo in cui è coinvolta una caloria porta la temperatura del grammo di acqua da 14.5 a 15.5 °C. Tenendo conto dell’equivalenza fra caloria e Joule, ed usando come quantità unitaria di massa il kilogrammo, coerentemente con il sistema mks, possiamo allora affermare che il calore necessario per innalzare di un grado (centigrado o Kelvin) un kilogrammo di acqua che si trova a 14.5 °C è $c = 4.2 \times 10^3 \text{ J}/(^{\circ}\text{C kg})$.

Al calore che serve per innalzare di un grado (centigrado o Kelvin) un kilogrammo di materiale si dà il nome di **calore specifico**, c . Matematicamente possiamo esprimere c come:

$$c = \frac{Q}{m\Delta T} . \quad (7.18)$$

Poiché il primo principio stabilisce che $Q = \mathcal{L} + \Delta U$, si vede subito come occorra attenzione per esprimere in modo corretto il calore coinvolto nel processo. Più precisamente, per solidi e liquidi si considera in genere trascurabile il lavoro che essi compiono (o subiscono) in un processo termodinamico (vedi Es. 7.7.3), cioè si pone $\mathcal{L} \simeq 0$. Di conseguenza $c = Q/(m\Delta T) = \Delta U/(m\Delta T)$ e, se il sistema è tale da avere variazioni di energia interna direttamente proporzionali alla variazione di temperatura, cioè $\Delta U = C\Delta T$, come specificato nel par. 7.7, allora: $c = C/m$. In altre parole, in un solido o liquido si ha con buona approssimazione che la capacità termica (nota anche come “massa” termica) di un sistema è proporzionale alla massa e al calore specifico del materiale considerato. I valori di c , che hanno in genere una (blanda) dipendenza dalla temperatura, sono diversi da un materiale all’altro e da una fase all’altra: per l’acqua si ha all’incirca $c \simeq 4 \times 10^3 \text{ J}/(\text{kg } ^{\circ}\text{C})$ in fase liquida, $c \simeq 2 \times 10^3 \text{ J}/(\text{kg } ^{\circ}\text{C})$ in fase solida (ghiaccio) e di vapore. Per l’alluminio (solido) si ha $c \simeq 9 \times 10^2 \text{ J}/(\text{kg } ^{\circ}\text{C})$, per il ferro (solido) $c \simeq 4 \times 10^2 \text{ J}/(\text{kg } ^{\circ}\text{C})$, per l’aria $c \simeq 1 \times 10^3 \text{ J}/(\text{kg } ^{\circ}\text{C})$. Come si vede, l’acqua è una sostanza dotata di alto calore specifico, e quindi anche una piccola quantità di acqua può essere disposta a scambiare una grande quantità di calore; non per niente l’acqua è un ottimo liquido di riscaldamento e raffreddamento, e la mozzarella della pizza vi brucia in bocca molto “di più” di quanto non faccia la pasta (che è quasi del tutto priva di acqua).

Come anticipato, la determinazione del calore specifico richiede delle importanti precisazioni quando si tratta di gas. Intanto normalmente nei gas si usa considerare la quantità unitaria di materiale come una mole, e quindi si definiscono *calori specifici molari*: $c = Q/(n\Delta T)$, con n numero di moli del campione. Poi trattando di gas occorre porre attenzione al fatto che la quantità di calore scambiato *dipende* dal tipo di trasformazione, cioè *non* è una funzione di stato. Per intenderci, solo per trasformazioni a volume costante

potremo affermare che $Q = \Delta U$, dato che $\mathcal{L} = 0$; per altri tipi di trasformazione dovremo determinare attentamente l'eventuale lavoro svolto dal gas.

Cominciamo con il definire il **calore specifico molare a volume costante**, c_V : sulla base di quanto appena affermato sarà $c_V = Q/(n\Delta T) = \Delta U/(n\Delta T)$. D'altra parte per un gas perfetto si ha $\Delta U = n(3/2)R\Delta T$ (gas monoatomico), $\Delta U = n(5/2)R\Delta T$ (gas biatomico), e così via, secondo quanto affermato in par. 7.7. Risulta allora $c_V = (3/2)R$, $c_V = (5/2)R$ per gas rispettivamente mono o biatomici. In conseguenza di questo risultato si vede che può essere utile esprimere la variazione di energia interna di un gas come:

$$\Delta U = nc_V\Delta T ; \quad (7.19)$$

fate attenzione che questa espressione è *sempre* valida, a prescindere dal tipo di trasformazione a cui il gas partecipa.

Se la trasformazione *non* è a volume costante, allora l'espressione del calore specifico cambia. Ad esempio, se consideriamo un'adiabatica abbiamo per definizione $Q = 0$, per cui non ha significato definire il calore specifico, che è sempre nullo. In una isoterma, dove il gas non viene riscaldato, non ha senso parlare di calore specifico. L'unica altra trasformazione reversibile per la quale la definizione di calore specifico ha importanza è la trasformazione a pressione costante. In questo caso il primo principio recita: $Q = \mathcal{L} + \Delta U = P(V_1 - V_0) + nc_V\Delta T$, dove abbiamo espresso il lavoro in un'isobara secondo quanto determinato in Es. 7.6.1 (V_0 e V_1 sono i volumi iniziale e finale della trasformazione, P è il valore di pressione, costante, della trasformazione). A questo punto possiamo usare la legge dei gas perfetti $PV = nRT$, e notare che $PV_1 = nRT_1$ e $PV_0 = nRT_0$; si ha quindi $Q = nR(T_1 - T_0) = nR\Delta T$. Il calore specifico molare a pressione costante diventa quindi $c_P = Q/(n\Delta T) = R + c_V$; nel caso di un gas perfetto monoatomico, che ha $c_V = (3/2)R$, si ha $c_P = (5/2)R$, per un biatomico, che ha $c_V = (5/2)R$, è $c_P = (7/2)R$, e così via.

Dunque il calore specifico molare a pressione costante è sempre *maggiore* di quello a volume costante. Se ricordiamo il significato fisico del calore specifico come quantità di energia che deve essere somministrata ad una mole di gas per accrescerne di un grado (centigrado o Kelvin) la temperatura, questa affermazione non ci stupisce. Infatti, mentre in una trasformazione a volume costante il calore viene completamente speso in aumento di energia interna, e quindi di temperatura, in una trasformazione a pressione costante parte del calore serve per produrre lavoro.

7.8.5 Esercizio: lavoro e calore in una sequenza di trasformazioni

Riprendiamo l'Es. 7.6.2 dove una certa quantità n di azoto molecolare, considerato un gas perfetto biatomico, subiva una sequenza di due trasformazioni reversibili, un'isobara da V_1, T_1, P_1 a V_2, T_2, P_1 seguita da un'isoterma fino a V_3, T_2, P_3 (i dati numerici rilevanti sono nel testo e nella soluzione di Es. 7.6.2). Quanto valgono il lavoro \mathcal{L} compiuto o subito dal gas e il calore scambiato Q per l'intera trasformazione?

Soluzione. Sia lavoro che calore complessivo per la sequenza di trasformazioni possono essere ottenuti sommando algebricamente lavoro e calore per le singole trasformazioni. Per l'isobara è $\mathcal{L}_1 = P_1(V_2 - V_1)$ e $Q_1 = nc_P(T_2 - T_1)$, con $c_P = (7/2)R$ (il

gas è perfetto e biatomico). Per l'isoterma è $\mathcal{L}_2 = nRT_2 \ln(V_3/V_2)$ e $Q_2 = \mathcal{L}_2$, essendo in questo caso $\Delta U = 0$. Dunque per la sequenza si ha $\mathcal{L} = P_1(V_2 - V_1) + nRT_2 \ln(V_3/V_2)$ e $Q = nR((7/2)(T_2 - T_1) + T_2 \ln(V_3/V_2))$.

7.8.6 Equazione delle adiabatiche reversibili

Deriviamo in questo paragrafo la legge per le trasformazioni adiabatiche reversibili dei gas perfetti. Dal primo principio si ottiene per le adiabatiche $\mathcal{L} = -\Delta U$. Consideriamo una trasformazione adiabatica in cui gli stati di partenza e di arrivo sono estremamente vicini, cioè, in termini matematici, differiscono *infinitesimamente* tra loro. In altre parole, dette P, V, T le variabili di stato pressione, volume e temperatura che caratterizzano lo stato iniziale, lo stato finale sarà caratterizzato da $P+dP, V+dV, T+dT$ (in un'adiabatica tutte e tre le variabili di stato possono cambiare nel corso del processo). La variazione di energia interna corrispondente a questa trasformazione infinitesima sarà anch'essa infinitesima, e varrà $dU = nc_V dT$. Per definizione di lavoro meccanico compiuto (o subito) da un gas, avremo che il lavoro corrispondente alla trasformazione infinitesima varrà PdV ; per un'adiabatica sarà allora: $PdV = -nc_V dT$.¹⁶ Possiamo riscrivere l'equazione appena determinata nella forma:

$$dT = -\frac{1}{nc_V} PdV . \quad (7.20)$$

Scriviamo ora la legge dei gas perfetti come $T = (1/(nR))PV$ e supponiamo di fare una variazione infinitesima dello stato del gas, così come abbiamo stabilito sopra. Al primo membro avremo semplicemente la variazione infinitesima della temperatura, cioè dT . Al secondo membro, a parte la costante moltiplicativa ($1/(nR)$), che rimane inalterata a moltiplicare, dovremo considerare la possibilità che sia pressione che volume possano variare. In buona sostanza, dovremo considerare la variazione infinitesima del *prodotto* PV . In analogia con quanto avete studiato per le regole di derivata di un prodotto di funzioni, avremo $d(PV) = PdV + VdP$. Dato che l'Eq.7.20 deve valere sempre, si otterrà:

$$dT = \frac{1}{nR}(PdV + VdP) . \quad (7.21)$$

Combinando le Eqq.7.20 e 7.21 troviamo:

$$-\frac{1}{nc_V} PdV = \frac{1}{nR}(PdV + VdP) , \quad (7.22)$$

cioè, moltiplicando per nR il primo e il secondo membro e riarrangiando:

$$VdP = -(1 + \frac{R}{c_V})PdV . \quad (7.23)$$

¹⁶Notate che abbiamo accuratamente evitato di indicare il lavoro come $d\mathcal{L}$, cosa non del tutto corretta dal punto di vista matematico. Infatti il lavoro, come anche il calore Q , non è una funzione di stato, dato che esso dipende non solo dalle variabili di stato che identificano gli stati iniziali e finali, ma anche dal tipo particolare di trasformazione seguita. Pertanto in termini matematici si dice che il lavoro infinitesimo non è un *differenziale esatto* e a rigore non si può usare la simbologia comunemente impiegata per denotare gli infinitesimi.

Il termine fra parentesi al secondo membro può essere scritto come $((c_V + R)/c_V) = c_P/c_V$, dove abbiamo ricordato che si ha $c_P = c_V + R$. Questo rapporto tra calori specifici molari a pressione e volume costante si chiama γ , ed il suo valore per un gas perfetto monoatomico è $\gamma = (5/3)$ e per un biatomico è $\gamma = (7/5)$. Riarrangiando ulteriormente in modo da portare tutti i termini che “contengono” V da un membro e quelli che “contengono” P all’altro, si ha:

$$\frac{1}{P}dP = -\gamma\frac{1}{V}dV. \quad (7.24)$$

L’Eq.7.24 è un’equazione differenziale del primo ordine a variabili separate. Praticamente essa si risolve integrando i due membri ¹⁷. Notate che l’operazione di risolvere, ovvero integrare l’equazione, significa, fisicamente, che stiamo considerando una trasformazione di tipo non più infinitesimo. In altre parole, quella che ci accingiamo a scrivere è la legge che regola le trasformazioni adiabatiche tra due stati “qualsiasi”, cioè non necessariamente vicini fra loro. Stiamo quindi per dare la risposta al nostro problema iniziale, che era, appunto, scrivere l’equazione che lega fra loro le variabili termodinamiche in un’adiabatica per un gas perfetto. Per intenderci, identificheremo ora lo stato iniziale con le variabili P_0, V_0, T_0 , e lo stato finale con le variabili P, V, T .

Dunque, integrando membro a membro l’Eq.7.24 con gli estremi di integrazione tra gli stati iniziale e finale appena stabiliti otteniamo $\ln(V^{-\gamma}) - \ln(V_0^{-\gamma}) = \ln(P) - \ln(P_0)$, che, ricordando le proprietà dell’operatore logaritmo, possiamo scrivere:

$$\ln\left(\frac{V^{-\gamma}}{V_0^{-\gamma}}\right) = \ln\left(\frac{P}{P_0}\right); \quad (7.25)$$

“esponenziando” il primo e il secondo membro si ha, infine:

$$PV^\gamma = P_0V_0^\gamma, \quad (7.26)$$

cioè *il prodotto PV^γ è costante* nella trasformazione. Nel piano VP il grafico corrispondente assomiglia all’iperbole delle trasformazioni isoterme, ma è leggermente “più ripida”. La Fig. 7.9 mostra curve realistiche per un’isoterma ed un’adiabatica di un gas perfetto monoatomico: come si vede le differenze sono abbastanza piccole; in ogni caso non è possibile con un’adiabatica connettere gli stessi punti del piano VP che sono connessi da un’isoterma.

Dato che nelle adiabatiche tutte e tre le variabili di stato possono cambiare, ha senso scrivere l’equazione che lega fra loro temperatura e volume, oppure quella che lega pressione e temperatura. Sfruttando la legge dei gas perfetti, si ottiene facilmente: $TV^{\gamma-1} = \text{costante}$, $T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{costante}$ (naturalmente queste costanti saranno tutte diverse tra loro, se non altro per le dimensioni). Adiabatiche di gas non perfetti possono essere descritte da leggi differenti da quelle trovate; si verifica comunque che le equazioni scritte sono ragionevolmente in accordo con le osservazioni, a patto di modificare leggermente il valore dell’esponente γ .

¹⁷Ricordate che la primitiva della funzione $\frac{1}{\xi}$ integrata in $d\xi$, variabile generica, è $\ln(\xi)$, cioè il logaritmo naturale di ξ .

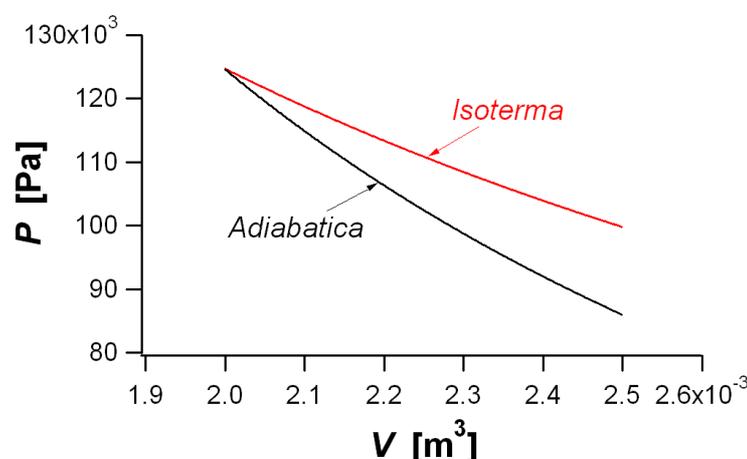


Figura 7.9: Curve rappresentative per un'adiabatica ed un'isoterma reversibili di una mole di gas perfetto; l'isoterma avviene a temperatura $T = 300\text{K}$ e si è fatto in modo che le due curve coincidessero in un punto.

7.8.7 Esercizio: la pompa della bicicletta

È noto a molti che, quando si usa una pompa per biciclette, il corpo della pompa stessa tende a riscaldarsi. Questo è legato alle proprietà della trasformazione adiabatica. Infatti l'operazione di pompare *rapidamente*, cioè di comprimere l'aria contenuta nella pompa fino a vincere la resistenza della valvola della camera d'aria, assomiglia ad una compressione adiabatica. Il carattere adiabatico, in questo caso, è dato dalla rapidità dell'operazione, che non dà il tempo al calore di propagarsi fuori dalla pompa (cioè essere ceduto dal gas, l'aria, che vi è contenuto). Supponiamo allora di avere $n = 0.10$ moli di gas perfetto (immaginiamo che l'aria si comporti da gas perfetto), che inizialmente si trovano alle condizioni $T_0 = 300\text{K}$, $V_0 = 50\text{cm}^3$, $P_0 = 1.0 \times 10^5\text{Pa}$. Al termine della trasformazione (quando la valvola della camera d'aria si apre), supponiamo di avere $P_1 = 3P_0$. Quanto vale T_1 ?

Soluzione. Anche se le condizioni reali di operazione di una pompa da bicicletta non assomigliano affatto a quelle di una trasformazione reversibile (processo rapido, attriti, etc.), prendiamo lo stesso l'equazione delle adiabatiche reversibili, e supponiamo di modellare l'aria come un gas perfetto biatomico, con $\gamma = (7/5)$. Deve allora essere: $T_0^\gamma P_0^{1-\gamma} = T_1^\gamma P_1^{1-\gamma}$ da cui, con un po' di algebra: $T_1 = T_0(P_0/P_1)^{(1-\gamma)/\gamma} = T_0(P_0/P_1)^{-2/7} \sim 410\text{K}$. Il riscaldamento effettivamente riscontrato è sicuramente minore, a causa dei tanti processi dissipativi e di perdita che abbiamo trascurato nel nostro modello, ma comunque il risultato è indicativo dell'origine del fenomeno che si riscontra praticamente.

7.8.8 Esercizio: espansione adiabatica nel vuoto

Un esperimento (abbastanza "ideale") che viene spesso illustrato per il suo carattere istruttivo è quello di un recipiente isolato termicamente e suddiviso al suo interno in due

camere da un setto impermeabile al gas. Una delle due camere contiene una certa quantità n moli di gas, supponiamo perfetto, mentre nell'altra camera è fatto il vuoto pneumatico. Ad un certo istante, e per qualche causa, si apre un forellino nel setto ed il gas va ad occupare anche la camera che inizialmente era vuota fino ad ottenere una condizione di equilibrio. Quanto valgono il lavoro, il calore e la variazione di energia interna del gas nel processo?

Soluzione. Il processo è chiaramente *irreversibile*. Dal punto di vista pratico, infatti, non abbiamo alcuna possibilità semplice di invertirne il senso: per ricondurre il gas nella prima camera dovremmo infatti agire in modo “pesante”, ad esempio costruendo un pistone all'interno del recipiente e spingendolo fino a ricomprimere il gas nel suo volume iniziale e dovremo quindi richiudere il forellino. Queste operazioni implicano tutte una sostanziale modifica del sistema e del suo “intorno” (l'ambiente circostante), che sono intuitivamente incompatibili con il carattere reversibile.

Partiamo con la valutazione del lavoro. Abbiamo più volte stabilito che un gas compie lavoro per espandere il suo volume vincendo le forze di pressione che si oppongono a tale espansione. Nel caso dell'espansione nel vuoto idealmente queste forze sono nulle, e dunque, anche se il gas aumenta il suo volume, si può porre, almeno idealmente, $\mathcal{L} = 0$. D'altra parte, dato che il recipiente è dotato di isolamento termico, è anche $Q = 0$; di conseguenza il primo principio (che vale comunque sia la trasformazione) stabilisce che $\Delta U = 0$, cioè, in sostanza, in questa trasformazione il gas non subisce nessuna variazione di temperatura! Abbiamo usato diverse volte l'aggettivo “ideale” in questa soluzione e infatti in realtà è difficile evitare che non ci siano effetti che coinvolgono variazioni di energia (la dissipazione per attrito degli atomi di gas che passano per il foro, la presenza di gas nella camera di espansione, etc.); in ogni caso questo esperimento ideale mostra che è possibile ipotizzare un'espansione che non implica variazioni di temperatura.

7.9 Equilibrio termico tra sistemi diversi

Ora che abbiamo trovato un legame tra energia (calore) e temperatura, siamo in grado di analizzare diversi problemi in cui sono coinvolti processi di riscaldamento (o raffreddamento). È chiaro che lo studio di questi processi richiede di scrivere delle equazioni di bilancio energetico: se consideriamo due corpi che vengono messi in contatto tra loro (il meccanismo più semplice di trasmissione del calore prevede il contatto fisico), il corpo più caldo cede dell'energia (calore) al corpo più freddo ed il processo procede finché non si raggiunge una condizione di equilibrio dei flussi di calore. A questo equilibrio corrisponde una temperatura *unica* (di equilibrio) per i due corpi, che quindi può essere determinata in modo matematico risolvendo una semplice equazione di bilancio. Ingrediente chiave del ragionamento che si fa in questi casi è quindi considerare il bilancio energetico tra diversi sotto-sistemi, o corpi (due o più che siano), che compongono il sistema osservato, e stabilire che, per questo motivo, $\sum_i Q_i = 0$, dove i è un indice che corre sui vari corpi posti a contatto fra loro e Q_i è il calore scambiato da ogni corpo. Normalmente nella

soluzione degli esercizi si assume che il calore venga scambiato solo tra i corpi interessati, trascurando ogni forma di dissipazione del calore verso “il mondo esterno”.

Se si possono trascurare gli effetti dovuti al lavoro meccanico, come nel caso dei solidi e liquidi, allora il bilancio energetico assume una forma molto semplice e comprensibile: $\Sigma_i \Delta U_i = 0$, cioè, limitandosi a considerare due soli corpi posti a contatto termico tra loro, trascurando ogni altra possibile forma di dissipazione o trasmissione del calore verso “il mondo esterno” e supponendo di avere atteso un tempo sufficientemente lungo da avere condizioni di equilibrio termico, si ha: $0 = \Delta U_1 + \Delta U_2 = C_1 \Delta T_1 + C_2 \Delta T_2$, con C_1 e C_2 capacità termiche dei due corpi. Osservate che in questa equazione abbiamo supposto che le capacità termiche in gioco rimanessero *costanti*, cioè che né la massa né il calore specifico del sistema dipendessero dalla temperatura. Anche se questa affermazione non è quasi mai completamente valida, tranne, ad esempio, che per i gas perfetti, essa può essere accettata in numerosi casi pratici, specie se questi non coinvolgono ampie variazioni di temperatura (e sempre assumendo che non siano coinvolte transizioni di fase).

Vedremo in seguito diversi esempi di applicazione di questo tipo di bilancio energetico; per il momento limitiamoci a considerare che, per avere la somma dei due termini nulla, occorre che una variazione di temperatura sia negativa e l'altra positiva, cioè un corpo si raffredda e l'altro si riscalda, e la temperatura di equilibrio sta “in mezzo” alle due temperature di partenza (ne è la media *ponderata* attraverso le capacità termiche C_1 e C_2).

Da quanto affermato risulta anche ovvio che, quando i due corpi a contatto termico tra loro hanno capacità termiche fortemente diverse (una molto grande, una molto piccola), la temperatura di equilibrio assomiglia molto a quella del corpo di capacità maggiore. In questi casi questo corpo funge da *sorgente termica* o, meglio, **termostato**, essendo di fatto un sistema che può scambiare calore mantenendo costante la propria temperatura. Il contatto termico con un termostato è ad esempio il modo con cui è possibile realizzare trasformazioni isoterme: nella pratica, un termostato può essere costituito da una grande quantità di materiale che si trova ad una certa temperatura (per esempio una tinozza d'acqua) o, più comunemente, da un riscaldatore (una fiammella, un fornellino elettrico, etc.). Con i riscaldatori si può dire che il ruolo della capacità termica è più propriamente svolto dall'energia (di origine chimica, elettrica, etc.) che viene introdotta dal mondo esterno per mantenere costante la temperatura del riscaldatore.

7.9.1 Esercizio: il thè freddo

Avete preparato un litro (cioè una massa $m_1 = 1.00$ kg, la densità del thè è quella dell'acqua) di thè alla temperatura $T_1 = 80.0^\circ\text{C}$. Visto che volete ottenere una bevanda fredda, mescolate al thè una massa $m_2 = 0.200$ Kg (praticamente un bicchiere) di acqua presa dal frigorifero, che si trova a temperatura $T_2 = 5.00^\circ\text{C}$. A prescindere dal fatto che in questo modo “annacquate” il thè e che il sapore tende a svanire, quanto vale la temperatura finale T della miscela? (Prendete il valore $c = 4.18 \times 10^3$ J/(K kg) come calore specifico sia per il thè che per l'acqua, e supponete trascurabili le dispersioni di calore verso l'esterno, cioè immaginate che il thè scambi calore solo con l'acqua fredda.

Questo si può realizzare immaginando di mescolare i liquidi all'interno di un recipiente isolato termicamente)

Soluzione. Quando i due liquidi vengono miscelati il thè cede una certa quantità di calore Q_1 all'acqua, e questa riceve una certa quantità di calore Q_2 dal thè. Se non ci sono ulteriori meccanismi di scambio di calore, deve essere, per ovvi motivi di bilancio energetico, $Q_1 + Q_2 = 0$. Supponiamo inoltre che le dilatazioni termiche dei liquidi siano trascurabili, cioè che $\mathcal{L} = 0$. La temperatura finale della miscela, T , dovrà essere la stessa sia per il thè che per l'acqua fredda (formano una miscela, e quindi quello che abbiamo scritto è ovvio). Avremo allora: $Q_1 = cm_1\Delta T_1$ e $Q_2 = cm_2\Delta T_2$, dove $\Delta T_1 = T - T_1$ (sarà negativo se il thè si raffredda) e $\Delta T_2 = T - T_2$ (sarà positivo se l'acqua fredda si riscalda). Possiamo allora scrivere: $cm_1(T - T_1) + cm_2(T - T_2) = 0$. Questa espressione dà luogo ad un'equazione algebrica del primo ordine per l'unica incognita T , che riscritta (e semplificando per c , che in questo caso non conta, essendo uguale per tutti e due i corpi) è: $T = (m_1T_1 + m_2T_2)/(m_1 + m_2)$. Numericamente si ottiene $T = 67.5^\circ\text{C}$.

7.9.2 Esercizio: cottura “alla pietra”

Un modo per cuocere degli alimenti (o, più in generale, per riscaldare dei corpi) consiste nel porli a contatto con una pietra calda (cioè riscaldata in precedenza, ad esempio per contatto con una fiamma o inserimento in un forno). Supponete di avere una di queste pietre, di massa $m_P = 5.0$ kg e calore specifico $c = 0.50 \times 10^3$ J/(K kg), che si trova alla temperatura $T_P = 200^\circ\text{C}$. Su questa pietra ponete una massa $m_A = 0.10$ Kg di una sostanza che ha calore specifico $c = 5.0 \times 10^3$ J/(K kg) e si trova inizialmente alla temperatura $T_A = 20^\circ\text{C}$. Quanto vale la temperatura finale, all'equilibrio, della sostanza? (Supponete che non ci siano dispersioni di calore, cosa ragionevole se il riscaldamento della sostanza avviene in tempi brevi, vedi la breve discussione riportata nella soluzione, e che il calore fornito alla sostanza serve solo al suo riscaldamento¹⁸)

Soluzione. Anche in questo caso possiamo scrivere, sulla base dei dati e delle assunzioni del problema, un'equazione di bilancio delle energie $Q_P + Q_A = 0$. Si ottiene, riscrivendo l'equazione e manipolandola un po': $T = (m_Pc_P T_P + m_Ac_A T_A)/(m_Pc_P + m_Ac_A)$. Numericamente si ottiene $T = 170^\circ\text{C}$. Notate che, se la massa termica della pietra fosse stata molto maggiore, per esempio se essa avesse avuto una massa molto maggiore o se fosse stata realizzata con un materiale dotato di calore specifico molto maggiore, allora la temperatura di equilibrio sarebbe restata molto prossima a quella di partenza della pietra, come si vede dall'equazione. In questo caso la pietra si sarebbe comportata da termostato. L'assunzione che non ci siano dispersioni di calore verso il mondo esterno, citata nel testo, richiede, secondo il buon senso, di stimare il tempo nec-

¹⁸Questa affermazione non funziona molto bene con i cibi! Infatti, a parte la dilatazione termica, che possiamo sempre supporre trascurabile se il cibo è di natura solida, la cottura implica il verificarsi di reazioni chimiche, ad esempio modifica di proteine, scioglimento di grassi, etc., che in genere richiedono dell'energia, cioè del calore, per verificarsi. Quindi la condizione di bilancio energetico che abbiamo supposto nel testo dovrebbe essere modificata per tenere conto di questa energia. Accenneremo a un meccanismo concettualmente simile nel paragrafo successivo.

essario perché il sistema raggiunga la sua temperatura di equilibrio; infatti più esso è lungo, maggiore è la probabilità che ci sia dispersione di calore (per esempio, se dovete aspettare un tempo troppo lungo, la vostra pietra si raffredderà, dato che il suo calore viene disperso per contatto con altri corpi, o semplicemente con l'aria, o per irraggiamento, e allora la temperatura di equilibrio sarà ragionevolmente minore). L'esperienza pratica di un cuoco vi farebbe preferire, per limitare questi problemi, l'uso di un fornello o addirittura di un forno: in questi casi ci sarebbe un continuo apporto di calore (a spese del combustibile, o della corrente elettrica che li alimenta), e nel caso del forno oltre al meccanismo di propagazione di calore per contatto si sfrutterebbero anche altri processi, convezione e irraggiamento, che limiterebbero la possibilità di dispersione del calore dalla faccia superiore del corpo da riscaldare.

7.9.3 Esercizio: la bomba calorimetrica

La *bomba calorimetrica* è un dispositivo usato per determinare il potere calorico di una certa quantità di sostanza (un alimento, un combustibile, etc.). In buona sostanza, esso è un *calorimetro*, cioè un sistema che permette di valutare la quantità di calore scambiato attraverso la variazione di una grandezza facilmente misurabile, ad esempio la temperatura. La nostra bomba calorimetrica è costituita da un pesante involucro di metallo, che supponiamo abbia massa $m = 5.0$ kg e calore specifico $c = 1.0 \times 10^3$ J/(K kg), dotato di un termometro ed isolato termicamente verso l'esterno. La sostanza di cui si vuole determinare il potere calorico viene introdotta all'interno dell'involucro (assieme ad un comburente, cioè una sostanza, tipo l'ossigeno dell'aria, che ne permette la combustione). Ad un dato istante si fa in modo, normalmente tramite una scarica elettrica, di innescare una brusca e completa combustione della sostanza (si preferisce che questa combustione sia rapida anche per limitare le dissipazioni di calore per conduzione e convezione, le quali normalmente avvengono su una scala temporale abbastanza lenta). Se si osserva che la variazione di temperatura dell'involucro è $\Delta T = 10$ °C, quanto vale il potere calorico q della sostanza?

Soluzione. Nel processo la sostanza cede il suo calore, ovvero la sua energia interna, al calorimetro. Per ipotesi (la combustione è completa), questa cessione è totale, e inoltre (il calorimetro è isolato termicamente) avviene solo verso il calorimetro. Quindi, detto Q il calore assorbito dal calorimetro, si ha $|Q| = |q|$; ma $Q = mc\Delta T$, per cui $q = mc\Delta T = 50 \times 10^3$ J, equivalenti a circa 12 kcal (se si tratta di un alimento, ingrassa davvero poco!).

7.9.4 Esercizio: un gas a mollo

Una quantità $n = 2.0$ moli di idrogeno (da considerare come un gas perfetto monoatomico) è contenuta nel solito recipiente dotato di un tappo scorrevole senza attrito a contatto con l'esterno, dove è presente una pressione $P_{atm} = 1.0 \times 10^5$ Pa. La direzione in cui può scorrere il tappo, che ha sezione $S = 50$ cm², è verticale, ed esso ha una massa $m = 5.0$ kg. Inizialmente il gas si trova alla temperatura $T_0 = 500$ K; quindi esso viene immerso in una tinozza contenente una quantità $m = 10$ kg di acqua alla temperatura

$T_A = 300$ K. Considerando trascurabili la capacità termica del recipiente e gli scambi di calore con “il mondo esterno” e sapendo che l’acqua non raggiunge mai la sua temperatura di evaporazione, quale sarà la temperatura di equilibrio T del sistema?

Soluzione. Per come viene compiuta la trasformazione, che è chiaramente un’isobara a pressione costante $P = P_{atm} + mg/S$, la quantità di calore scambiata dal gas vale $Q = nc_P\Delta T = n(5/2)R(T - T_0)$. D’altra parte l’acqua scambierà un calore $Q_A = mc_A\Delta T = mc_A(T - T_A)$, con c calore specifico dell’acqua (supposto costante). Per il bilancio energetico dovrà essere $Q + Q_A = 0$, da cui $T = (n(5/2)RT_0 + mc_AT_A)/(n(5/2)R + mc_A)$. Numericamente si vede che la capacità termica dell’acqua, che vale $mc \simeq 4 \times 10^4$ J/K, è molto maggiore di quella del gas, che vale $n(5/2)R \simeq 40$ J/K; di conseguenza l’acqua si comporta da termostato, ed infatti si ottiene $T \simeq T_A$.

7.9.5 Esercizio: potenza e riscaldamento di un gas

Avete una mole di gas contenuta in un recipiente di volume fisso isolato termicamente verso l’esterno. All’interno del recipiente il gas è a contatto con un riscaldatore elettrico che fornisce una potenza costante $W = 100$ W. Se tenete acceso il riscaldatore per un tempo $\Delta t = 10.0$ s, sapendo che il gas ha calore specifico molare a volume costante $c_V = 10.0$ J/(K mole) (non è un gas perfetto!) e che la sua pressione iniziale (a riscaldatore spento) vale $P_0 = 3.00 \times 10^5$ Pa e la temperatura è $T_0 = 300$ K, quanto vale la pressione P_{fin} al termine del periodo di riscaldamento?

Soluzione. Il riscaldatore, se tenuto acceso per un intervallo Δt , produce un calore $Q_{risc} = W\Delta t$ che, secondo i dati del problema (il recipiente è isolato termicamente) si può supporre venga interamente assorbito dal gas. Secondo il primo principio questo calore può servire sia per aumentare l’energia interna del gas che per produrre lavoro meccanico; il lavoro, però, è nullo, dato che il recipiente ha volume fisso. Allora $Q_{risc} = W\Delta t = \Delta U_{gas}$. Ma $\Delta U_{gas} = nc_V\Delta T$. Quindi $\Delta T = W\Delta t/(nc_V)$. Nel riscaldamento, il gas ha ovviamente subito una trasformazione, che è avvenuta a volume costante (cioè è un’isocora). Supponendo, ragionevolmente, che il gas abbia seguito la legge per le isocore reversibili di un gas perfetto (anche se perfetto non è), ed indicando con i pedici in e fin le condizioni iniziali e finali della trasformazione, si ha per la pressione finale P_{fin} : $P_{fin} = P_{in}T_{fin}/T_{in} = P_0\Delta T/T_0$, avendo usato le notazioni del testo del problema. Numericamente si ottiene $P_{fin} = 1.00 \times 10^6$ Pa (il gas ha aumentato la sua pressione).

7.10 Calore nelle transizioni di fase

In alcuni casi pratici il riscaldamento o raffreddamento di un corpo implica che questo si trovi a passare per una temperatura di *transizione di fase*. Ad esempio, un vapore può essere raffreddato fino a raggiungere il punto di *liquefazione*, un liquido può essere raffreddato fino al punto di *solidificazione*; andando verso temperature crescenti, un solido può essere riscaldato fino al punto di *fusion*e, un liquido fino al punto di *ebollizione* (e,

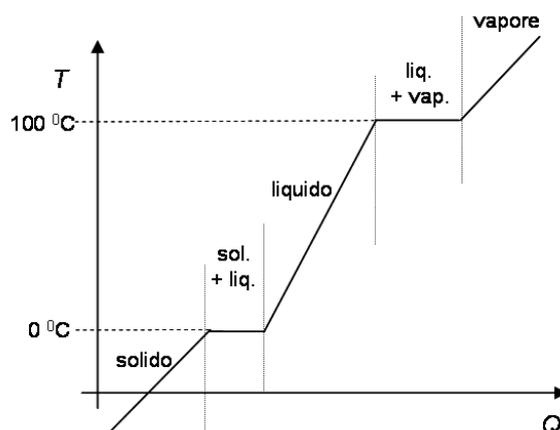


Figura 7.10: Andamento grossolano della temperatura in funzione del calore somministrato ad un campione di acqua che passa dallo stato solido a quello liquido e quindi a quello di vapore.

per alcuni solidi, può anche aversi un passaggio diretto alla fase di vapore, fenomeno che prende il nome di *sublimazione*).

Quando si verifica una transizione di fase l'organizzazione reciproca dei costituenti della materia, cioè il suo stato di aggregazione, cambia in modo generalmente sostanziale (ricordate il semplice modello “a molle” che per noi descrive la materia solida). Questo cambiamento implica, normalmente, un'acquisizione di energia, cioè di calore, da parte del sistema. Il motivo è intuitivo: ad esempio, gli atomi di sodio allo stato di vapore interagiscono molto poco l'uno con l'altro, allo stato solido, invece, si formano dei legami “chimici” tra gli atomi, che sono quelli che “tengono insieme” la materia. La formazione di questi legami (o, nel processo inverso, la loro rottura) implica uno scambio di energia.

Che l'acquisizione di una certa quantità di calore sia necessaria per permettere le transizioni di fase è evidente se si immagina di compiere un semplice esperimento, in cui una certa quantità di ghiaccio contenuta in una pentola (con coperchio, affinché non si disperda la materia) acquista calore fino a passare alla fase liquida e quindi a quella di vapore. Se si fa un grafico temperatura/calore (cioè si mette sull'asse orizzontale il calore acquistato dall'acqua, e su quello verticale la sua temperatura), si nota che, in prossimità delle transizioni di fase, cioè delle temperature di fusione (per intenderci 0 °C) e di ebollizione (100 °C) dell'acqua, il grafico presenta dei tratti “piatti”, come rappresentato grossolanamente in Fig. 7.10. Infatti attorno alle temperature di transizione il calore viene assorbito per modificare la fase del campione, senza farne crescere la temperatura, che resta costante finché l'intero campione non ha subito la transizione (da solido a liquido, da liquido a vapore).

Dal punto di vista macroscopico si tiene conto di questi aspetti introducendo degli opportuni calori specifici, cioè riferiti all'unità di materia considerata, per la transizione di fase, che possono essere positivi o negativi a seconda che il processo considerato sia endotermico o esotermico (generalmente sono positivi per la maggior parte delle sostanze

comuni). A questi calori specifici, che dipendono dalla sostanza e dalle condizioni, in particolare la pressione, in cui avviene il processo, si dà il nome di **calori specifici latenti** (di fusione, liquefazione, evaporazione, etc.). Per fare qualche esempio, il calore specifico latente di fusione dell'acqua vale $\chi_F = 3.3 \times 10^5$ J/kg, quello di evaporazione $\chi_E = 2.2 \times 10^6$ J/kg, per l'azoto, che diventa liquido a $T \simeq 77$ K, il calore di evaporazione è $\chi_E \simeq 2 \times 10^5$ J/kg, per l'alluminio, che fonde a $T \simeq 660^\circ\text{C}$, il calore di fusione è $\chi_F \simeq 4 \times 10^5$ J/kg.

Concettualmente, la presenza di questi calori, cioè di questi flussi di energia necessari per compiere la transizione di fase, significa aggiungere dei termini in più al bilancio energetico espresso dal primo principio della termodinamica. Fortunatamente, questi termini servono solo quando si opera attraverso un intervallo di temperatura critica, e quindi spesso possono essere omessi. Come vedremo nell'Es. 7.10.1 la possibilità di raggiungere temperature di transizione di fase richiede comunque un po' di cura in più quando si deve determinare l'equilibrio di un sistema a più corpi in contatto fra loro.

7.10.1 Esercizio: il thè freddo con ghiaccio

Supponete di voler ancora preparare del thè freddo: avete un litro ($m_T = 1.0$ kg) di bevanda (calore specifico $c_T = 4.2 \times 10^3$ J/(K kg)) alla temperatura $T_T = 50^\circ\text{C}$. Per raffreddarla, ci tuffate una massa $m_G = 0.50$ kg di ghiaccio, che si trova alla temperatura iniziale $T_G = -10^\circ\text{C}$. Sapendo che il calore specifico latente di fusione del ghiaccio vale $\chi_F = 35 \times 10^3$ J/kg (e che, ovviamente, la temperatura di fusione vale $T_F = 0.0^\circ\text{C}$), il ghiaccio si scioglierà completamente? E quale sarà la temperatura finale all'equilibrio T del sistema thè + ghiaccio (eventualmente sciolto)? (Per semplificare i calcoli, considerate per il ghiaccio solido un calore specifico pari a quello dell'acqua¹⁹, cioè del thè, e supponete che esso sia costante in tutto l'arco di temperature considerato; inoltre considerate, al solito, trascurabili le dissipazioni di calore verso il mondo esterno)

Soluzione. Affinché il ghiaccio possa fondere completamente è necessario che esso riceva una certa quantità di energia, ovvero di calore, $Q_F = \chi_F m_G$. Questo calore gli può essere fornito dal thè caldo; al massimo, il thè può raffreddarsi completamente fino alla temperatura di solidificazione, che corrisponde a quella di fusione del ghiaccio, fornendo un'energia, ovvero un calore, che in modulo vale $|Q_{T,max}| = m c_T |\Delta T|$, con $\Delta T = T_F - T_T$. Sostituendo i valori numerici del testo, si ottiene $|Q_T| > Q_F$, per cui la fusione sarà completa. Quindi all'equilibrio avremo che la massa di ghiaccio sarà completamente sciolta, cioè avremo una miscela thè + acqua. Osservate che, se i dati avessero indicato uno scioglimento solo parziale della massa di ghiaccio, allora la soluzione sarebbe stata immediata: infatti la temperatura di equilibrio del sistema sarebbe stata semplicemente quella di fusione del ghiaccio!

Vediamo ora di determinare la temperatura di equilibrio della miscela. Dobbiamo ragionare in modo simile a quanto fatto nella soluzione di Es. 7.9.1, ma in questo caso dobbiamo tenere conto che parte del calore fornito dal thè (che possiamo indicare come

¹⁹In realtà, il calore specifico del ghiaccio, come anche quello del vapore, è minore di circa un fattore 2 rispetto a quello dell'acqua!

Q_G) serve per portare il ghiaccio dalla sua temperatura iniziale, T_G , alla temperatura di fusione T_F , e che parte del calore (quello che abbiamo già indicato con Q_F) serve per fondere il ghiaccio. Allora il bilancio energetico si scrive: $Q_T + Q_A + Q_G + Q_F = 0$, dove $Q_T = m_T c_T (T - T_T)$ è il calore fornito dal tè fino a raggiungere la temperatura di equilibrio, $Q_A = m_G c_T (T - T_F)$ è il calore assorbito dall'acqua (ghiaccio sciolto) per portarsi dalla temperatura di fusione a quella di equilibrio, $Q_G = m_G c_T (T_F - T_G)$ è, come detto, il calore assorbito dal ghiaccio per portarsi dalla temperatura iniziale a quella di fusione, e Q_F è il calore latente di fusione, che abbiamo già scritto prima (si noti che in queste espressioni abbiamo sfruttato il fatto che il calore specifico di tè, ghiaccio ed acqua è sempre lo stesso, pari a c_T , e rimane costante, e che la massa di ghiaccio, m_G , viene completamente convertita in acqua). Scrivendo il bilancio e risolvendo l'equazione per l'unica incognita T , si ottiene $T = \frac{c_T(m_T T_T + m_G T_G) - m_G \chi_F}{c_T(m_T + m_G)} \approx 27^\circ\text{C}$.

7.11 Trasformazioni cicliche dei gas

Torniamo ad occuparci dei gas, in particolare della loro possibilità di fornire lavoro meccanico in seguito a processi termodinamici. Questa possibilità ha un'enorme valenza applicativa, come è ben noto ormai da secoli. Tutti, ogni giorno, usiamo frequentemente dispositivi in cui del calore viene convertito in lavoro meccanico: le *macchine termiche* (a vapore, a scoppio, a turbina, etc.) sono esempi di questi dispositivi. In sostanza il calore generato da un qualche processo fisico (spesso la combustione, che sfrutta energia di tipo "chimico" immagazzinata in qualche sostanza) viene impiegato per produrre lavoro meccanico. In modo speculare, tutti conosciamo l'esistenza di altri utilissimi dispositivi in cui del lavoro meccanico viene impiegato per rimuovere energia, sotto forma di calore, da un corpo permettendone il raffreddamento, come si verifica nelle *macchine frigorifere*. Queste macchine, così come le pompe di calore (i condizionatori d'aria) o i sistemi criogenici, fanno una sorta di processo inverso rispetto alle macchine termiche nel senso che sfruttano lavoro per spostare calore in un senso opposto rispetto a quello spontaneo (secondo il principio zero della termodinamica, il calore va *spontaneamente* dal corpo caldo a quello freddo e non viceversa).

Un'espansione "qualsiasi" di un gas è una trasformazione che realizza lavoro assorbendo calore (purché essa non sia adiabatica). È ovvio, però, che una singola trasformazione non costituisce una macchina termica; infatti al termine della trasformazione è necessario ricondurre il gas al suo punto iniziale. Allo scopo di ottenere una produzione continuativa di lavoro le macchine termiche funzionano sfruttando **trasformazioni cicliche**, generalmente realizzate con una successione di trasformazioni termodinamiche di un gas in cui condizioni iniziali e finali (su tutto il ciclo) coincidono fra loro. Quindi una trasformazione ciclica è rappresentata nel piano VP da una curva chiusa, generalmente costituita da più tratti corrispondenti alle singole trasformazioni. Come si può facilmente intuire (e dimostrare), il lavoro complessivo, \mathcal{L}_{tot} compiuto nel ciclo, che formalmente è dato dalla somma algebrica dei lavori delle singole trasformazioni, corrisponde all'area contenuta all'interno della curva chiusa che rappresenta il ciclo. Notate anche che il segno del lavoro

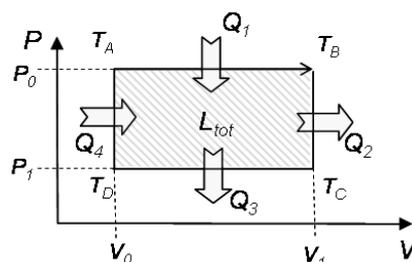


Figura 7.11: Rappresentazione sul piano VP del ciclo termico descritto nel testo. La freccia sulla prima trasformazione isobara rappresenta il verso di percorrenza; l'area inclusa nel ciclo è il lavoro \mathcal{L}_{tot} compiuto nel ciclo (ha un segno positivo per la scelta del verso di percorrenza); le frecce indicano i calori scambiati nelle varie trasformazioni.

(cioè, in questo ambito, la distinzione tra una macchina termica ed un frigorifero) dipende dal *verso* di percorrenza del ciclo, che quindi va sempre specificato.

Poiché l'energia interna è una funzione di stato, dato che dipende solo dalla variazione di temperatura (almeno nei gas perfetti) è chiaro che in un ciclo si ha sempre $\Delta U_{tot} = 0$: infatti se il gas al termine del ciclo torna alle condizioni iniziali la sua temperatura deve anche tornare al valore iniziale, e pertanto l'energia interna del gas non può cambiare. Applicando il primo principio si trova allora $Q_{tot} = L_{tot}$, cioè il calore complessivamente scambiato dal gas, che corrisponde alla somma algebrica dei calori scambiati in ogni singola trasformazione, è sempre pari al lavoro su tutto il ciclo. Queste osservazioni ci saranno utili in seguito.

7.11.1 Esercizio: una semplice trasformazione ciclica

Considerate n moli di gas perfetto monoatomico ($c_V = (3/2)R$, $c_P = (5/2)R$) che compie un ciclo costituito dalla successione delle seguenti trasformazioni reversibili²⁰: isobara da P_0, V_0 a P_0, V_1 , isocora fino a P_1, V_1 , isobara fino a P_1, V_0 , isocora fino a P_0, V_0 ; supponete $P_0 > P_1$ e $V_1 > V_0$. Il ciclo è rappresentato nel piano VP in Fig. 7.11. Dimostrate che il lavoro totale \mathcal{L}_{tot} equivale all'area della curva chiusa che rappresenta il ciclo (un rettangolo!) e che si ha $Q_{tot} = \mathcal{L}_{tot}$.

Soluzione. Abbiamo una successione di quattro trasformazioni, che indicheremo con un indice da 1 a 4. Per le isocore possiamo subito affermare che $\mathcal{L}_2 = \mathcal{L}_4 = 0$. Allora $\mathcal{L}_{tot} = \mathcal{L}_1 + \mathcal{L}_3 = P_0(V_1 - V_0) + P_1(V_0 - V_1) = (P_0 - P_1)(V_1 - V_0)$, che è proprio l'area del rettangolo che descrive il ciclo nel piano VP . Si vede che il lavoro risulta positivo, dato che $V_1 > V_0$ e $P_0 > P_1$. Potete facilmente verificare che il lavoro avrebbe cambiato il suo segno se la percorrenza fosse stata in senso inverso.

²⁰Diamo le condizioni iniziali e finali per ogni singola trasformazione fornendo i soli valori di pressione e volume, cioè i valori che permettono di individuare i punti rappresentativi dello stato del gas nel piano VP ; è chiaro che, trattandosi di un gas perfetto e conoscendone il numero di moli, esprimere pressione e volume significa definire completamente lo stato del gas, dato che si ha sempre $T = PV/(nR)$.

Vediamo ora il calore scambiato. Ci farà comodo considerare le temperature T_A, T_B, T_C, T_D del gas nei vertici del rettangolo che rappresenta il ciclo. Queste temperature non sono dati del problema, ma possono essere facilmente ricavate o impiegando la legge dei gas perfetti $PV = nRT$, o, meglio ancora, possono essere messe in relazione tra loro attraverso le equazioni delle trasformazioni considerate. Ci converrà in particolare scrivere $T_A = P_0V_0/(nR)$. Avremo poi: $T_B = T_A V_1/V_0$, $T_D = T_C V_0/V_1$ (sono le due isobare) e $T_C = T_B P_1/P_0$ e $T_A = T_D P_0/P_1$ (sono le due isocore). Si ha *per le isobare*: $Q_1 = nc_P(T_B - T_A)$ e $Q_3 = nc_P(T_D - T_C)$. *Per le isocore*, invece, troviamo: $Q_2 = \Delta U_2 = nc_V(T_C - T_B)$ e $Q_4 = \Delta U_4 = nc_V(T_A - T_D)$. Si ha allora: $Q_{tot} = n(c_P(T_B - T_A + T_D - T_C) + c_V(T_C - T_B + T_A - T_D)) = n(c_P - c_V)(T_B - T_A + T_D - T_C) = nR(T_B - T_A + T_D - T_C)$, dato che in un gas perfetto si ha $c_P - c_V = R$. Notate ora che, per l'isobara 1, deve essere $nR(T_B - T_A) = P_0(V_1 - V_0)$ e per l'isobara 3 $nR(T_D - T_C) = P_1(V_0 - V_1)$. Tenendo conto di questo, si ottiene facilmente l'uguaglianza che si voleva "dimostrare": $\mathcal{L}_{tot} = Q_{tot}$. Prima di andare avanti, notate un aspetto assai interessante: il segno del calore scambiato dal gas dipende da quale tratto del ciclo consideriamo. In particolare, tenendo conto delle relazioni fra le varie temperature e dei parametri del problema, esce in questo caso che: $Q_1 > 0$, $Q_2 < 0$, $Q_3 < 0$, $Q_4 > 0$. Il calore totale è evidentemente minore della somma *dei moduli* dei calori scambiati nelle singole trasformazioni.

7.11.2 Efficienza delle macchine e secondo principio

Come già affermato, una macchina termica serve per convertire calore in lavoro meccanico, un frigorifero serve per sottrarre calore da un corpo freddo sfruttando del lavoro meccanico; in entrambi i casi si usano trasformazioni cicliche, tali cioè che $\Delta U_{tot} = 0$. Il primo principio della termodinamica stabilisce che $L_{tot} = Q_{tot}$, senza aggiungere nessuna considerazione sull'"efficienza" massima che il processo di conversione dell'energia da una forma all'altra (da lavoro meccanico ad energia o viceversa) può avere. Di fatto, la realtà dimostra che non tutto il calore può essere convertito in lavoro, così come è stato verificato sperimentalmente in numerose situazioni (reali o ideali) studiate ampiamente nel passato. Infatti, anche se è possibile trasformare totalmente lavoro meccanico in calore che serve per riscaldare un corpo (per esempio, attraverso attrito, come potete verificare strofinando la vostra mano su una superficie ruvida: troverete che essa si riscalda), il viceversa non si verifica mai in modo completo, cioè con *efficienza unitaria*, per ragioni di tipo fondamentale, cioè non legate a dettagli tecnici. Similmente, mentre il passaggio di calore da un corpo caldo ad uno freddo è un processo spontaneo, per raffreddare un corpo, cioè per invertire il senso del trasferimento di calore, dobbiamo impiegare un frigorifero, cioè sfruttare del lavoro meccanico (nel frigorifero di casa c'è un bel motore elettrico). Queste considerazioni costituiscono il contenuto essenziale del **secondo principio della termodinamica**, formulato in due diversi modi (che corrispondono rispettivamente agli *enunciati di Clausius e di Kelvin*).

In quanto "principio", questa affermazione non ha una dimostrazione matematica o logica; piuttosto esso si riferisce al risultato di tantissime osservazioni sperimentali

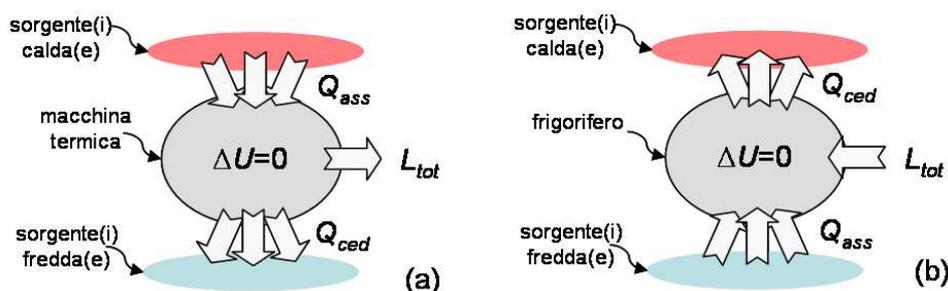


Figura 7.12: Rappresentazione schematica dell'operazione di una macchina termica (a) e di un frigorifero (b).

nelle quali non è mai stato osservato un comportamento diverso da quello previsto dal secondo principio. D'altra parte anche il semplice problema di Es. 7.11.1 mostra come una macchina termica per produrre lavoro abbia bisogno di assorbire del calore da una o più sorgenti "calde", e di cederne una parte ad una o più sorgenti "fredde". Il funzionamento può quindi essere schematizzato come in Fig. 7.12(a) e il secondo principio stabilisce praticamente che il calore ceduto non può essere nullo. Infatti in quell'esercizio non c'era modo di evitare che parte del calore venisse ceduto, cioè non era possibile annullare i termini (negativi) Q_2 e Q_3 .

Una macchina frigorifera lavora invece secondo lo schema di principio di Fig. 7.12(b) e il secondo principio stabilisce che l'unico modo perché del calore possa essere trasferito da una o più sorgenti "fredde" ad una o più sorgenti "calde" è di usare del lavoro meccanico, cioè, in pratica, deve necessariamente essere $\mathcal{L}_{tot} < 0$.

È possibile quantificare l'**efficienza** o rendimento di una macchina termica come rapporto tra il lavoro prodotto \mathcal{L}_{tot} e il calore Q_{ass} *assorbito* in un ciclo. Si definisce quindi il rendimento come:

$$\eta = \frac{\mathcal{L}_{tot}}{Q_{ass}} = \frac{Q_{ass} + Q_{ced}}{Q_{ass}} = 1 + \frac{Q_{ced}}{Q_{ass}}, \quad (7.27)$$

dove abbiamo sfruttato l'ovvia relazione $\mathcal{L}_{tot} = Q_{tot} = Q_{ass} + Q_{ced}$. Dato che Q_{ced} è negativo per definizione, si vede come l'efficienza sia un numero puro compreso tra zero ed uno. Una ipotetica macchina perfetta avrebbe $\eta = 1$, cioè sarebbe $Q_{ced} = 0$, possibilità non compatibile con l'enunciato di Clausius del secondo principio della termodinamica.

Per un frigorifero occorre dare una definizione di efficienza differente. Infatti un frigorifero perfetto è quello in cui non occorre lavoro per trasferire calore dalla sorgente fredda a quella calda. Dunque una ragionevole definizione di efficienza è in questo caso data da:

$$\eta_{frig} = \frac{Q_{ass}}{\mathcal{L}_{tot}} = \frac{Q_{ass}}{Q_{ass} + Q_{ced}}. \quad (7.28)$$

Un ipotetico frigorifero perfetto avrebbe un'efficienza infinita, mentre un frigorifero che funziona in accordo con l'enunciato di Kelvin del secondo principio ha sempre un'efficienza finita (maggiore di uno).

Nella realizzazione pratica di macchine termiche e frigoriferi si cerca, come è ovvio, di ottimizzare il funzionamento, cioè di rendere più efficace l'uso di calore o di lavoro (rispettivamente nel caso di macchina o frigorifero). Un'ovvia considerazione riguarda gli attriti; ogni forma di attrito presente nella macchina tenderebbe infatti a dissipare (cioè cedere all'esterno) dell'energia peggiorando l'efficienza. Tecnicamente gli attriti possono essere resi trascurabili ed idealmente possiamo immaginare che essi vengano completamente annullati, così come abbiamo supposto in numerosi esercizi. Inoltre è evidente che la realizzazione di trasformazioni cicliche, in cui si suppone che il gas possa tornare perfettamente al "punto di partenza", richiede delle trasformazioni reversibili. La reversibilità completa di una trasformazione non può essere realizzata nella realtà pratica, tuttavia è possibile ottenere condizioni che si avvicinano molto a quelle delle trasformazioni reversibili (ad esempio usando i canonici recipienti con tappo scorrevole senza attrito e facendo in modo di avere trasformazioni che procedono il più possibile per stati di equilibrio).

7.11.3 Esercizio: efficienza di un semplice ciclo

Riprendiamo il ciclo termico di Es. 7.11.1 e chiediamoci quanto vale l'efficienza η sul ciclo supponendo assenza di attriti e trasformazioni reversibili.

Soluzione. Per definizione di efficienza, e notando che il calore viene assorbito nelle trasformazioni 1 e 4, deve essere $\eta = \mathcal{L}_{tot}/Q_{ass} = \mathcal{L}_{tot}/(Q_1 + Q_4) = ((P_0 - P_1)(V_1 - V_0))/(nc_P(T_B - T_A) + nc_V(T_A - T_D))$. Ricordando che per un gas perfetto è sempre $PV = nRT$ e tenendo conto delle espressioni dei calori specifici nel caso di gas monoatomico, come quello che stiamo considerando, si ha: $\eta = 2(T_A - T_B)/(5(T_B - T_A) + 3(T_A - T_D)) = 2(T_A - T_B)/(5T_B + 2T_A - 3T_D)$. Ricordando che, come dimostrato nella soluzione di Es. 7.11.1, è $T_D = T_A P_1/P_0$, si ottiene infine $\eta = 2(T_A - T_B)/(5T_B + T_A(2 - 3P_1/P_0))$, dove i valori delle diverse temperature possono essere desunti dai dati del problema secondo quanto riportato nella soluzione di Es. 7.11.1. Una rapida ispezione della soluzione suggerisce che essa individua effettivamente un rendimento minore di uno (e maggiore di zero). Per ottenere il valore numerico occorre specificare quanto valgono pressione e volume nei vari punti del ciclo; in ogni caso si vede come il rendimento sia indipendente dalla quantità di gas impiegato (non dipende da n): infatti se il numero di moli aumenta, aumentano allo stesso modo il lavoro eseguito e il calore assorbito.

7.11.4 Esercizio: efficienza di un semplice ciclo frigorifero

Un frigorifero esegue il ciclo termico rappresentato nel piano VP di Fig. 7.13: un'espansione adiabatica da P_A, V_A a P_B, V_B è seguita da un'isocora che porta il gas alle condizioni P_C, V_B ; quindi una compressione isoterma alla temperatura T_A riporta il gas nelle condizioni iniziali del ciclo. Si sa inoltre che $V_B = 8V_A$. Supponendo che le tre trasformazioni siano reversibili, quanto vale l'efficienza η_{frig} di un ciclo?

Soluzione. Il ciclo è costituito da una sequenza di tre trasformazioni, che, come si può facilmente intuire, è il numero minimo di trasformazioni reversibili per ottenere un ciclo (due trasformazioni reversibili formano un ciclo solo quando sono percorse l'una

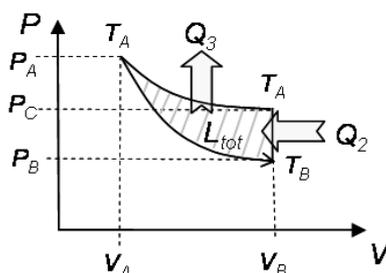


Figura 7.13: Rappresentazione sul piano VP del ciclo termico frigorifero descritto nel testo. La freccia sulla prima trasformazione adiabatica rappresenta il verso di percorrenza; l'area inclusa nel ciclo è il lavoro \mathcal{L}_{tot} compiuto nel ciclo (ha un segno negativo per la scelta del verso di percorrenza); le frecce indicano i calori scambiati nelle varie trasformazioni. Il grafico non è “in scala”.

in senso inverso all'altra: in queste condizioni, però, lavoro e calore totale sono nulli, e quindi non si ha una macchina termica o frigorifero). Prima di determinare calore e lavoro esprimiamo in funzione dei dati del problema le temperature del gas nel punto B del ciclo, che è incognita. Sfruttando la legge delle adiabatiche nella forma $TV^{\gamma-1} = \text{costante}$, con $\gamma = c_P/c_V = 5/3$, si ha $T_B = T_A(V_A/V_B)^{\gamma-1} = T_A(V_A/V_B)^{2/3}$. Essendo $V_B > V_A$ si ha $T_B < T_A$.

Calcoliamo calore e lavoro nelle diverse trasformazioni prese singolarmente: per l'adiabatica si ha $Q_1 = 0$ e $\mathcal{L}_1 = -\Delta U_1 = -nc_V(T_B - T_A) = -nR(3/2)T_A((V_A/V_B)^{2/3} - 1)$; per l'isocora si ha $Q_2 = nc_V(T_A - T_B) = nR(3/2)T_A(1 - (V_A/V_B)^{2/3})$ e $\mathcal{L}_2 = 0$; per l'isoterma si ha $Q_3 = \mathcal{L}_3 = nRT_B \ln(V_A/V_B) = nRT_A(V_A/V_B)^{2/3} \ln(V_A/V_B)$. Esaminando i segni delle varie espressioni del calore si vede che $Q_2 > 0$, cioè il calore è assorbito nell'isocora, e $Q_3 < 0$, cioè il calore è ceduto nella isoterma, che infatti è una compressione.

Determiniamo il lavoro complessivo nel ciclo: si ha $\mathcal{L}_{tot} = -nR(3/2)T_A((V_A/V_B)^{2/3} - 1) + nRT_A(V_A/V_B)^{2/3} \ln(V_A/V_B) = nRT_A(-(3/2)((V_A/V_B)^{2/3} - 1) + (V_A/V_B)^{2/3} \ln(V_A/V_B))$; per definizione è $\eta_{frig} = Q_{ced}/\mathcal{L}_{tot} = (V_A/V_B)^{2/3} \ln(V_A/V_B)/(-(3/2)((V_A/V_B)^{2/3} - 1) + (V_A/V_B)^{2/3} \ln(V_A/V_B)) \approx 1.12$. Osservate che, come ci aspettavamo, essendo sia il calore ceduto che il lavoro totale grandezze negative, l'efficienza, che ne è il rapporto, risulta positiva.

7.11.5 Esercizio: motore a scoppio

Il motore a scoppio, in particolare quello a benzina (ciclo Otto), è un diffusissimo esempio di macchina termica reale che fa uso di gas non perfetti e di trasformazioni non reversibili. Tuttavia con un po' di fantasia e trascurando dettagli su alcune fasi che sono coinvolte nel funzionamento, si può tentare un modello che fa uso delle trasformazioni reversibili a noi note. Iniziamo la descrizione con la fase di “scoppio”, in cui l'energia immagazzinata nella miscela benzina + aria viene liberata rapidamente sotto forma di calore. Poiché questa fase è molto rapida e di fatto non c'è tempo per il movimento del pistone, cioè

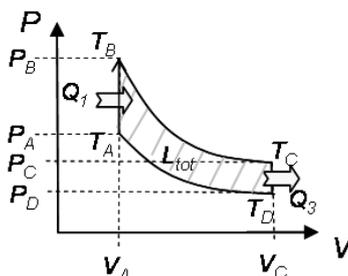


Figura 7.14: Rappresentazione sul piano VP del ciclo termico che modella in modo grossolano un motore a scoppio (a benzina). La freccia sulla trasformazione isocora rappresenta il verso di percorrenza; l'area inclusa nel ciclo è il lavoro \mathcal{L}_{tot} compiuto nel ciclo (ha un segno positivo per la scelta del verso di percorrenza); le frecce indicano i calori scambiati nelle varie trasformazioni. Il grafico non è “in scala”.

per una variazione di volume, possiamo modellarla con una isocora in cui la pressione aumenta, come nel tratto $A \rightarrow B$ in Fig. 7.11.7. Di seguito possiamo porre un'espansione fino al punto C; immaginando che l'espansione avvenga rapidamente, cosa non troppo diversa dalla realtà, potremo supporre che gli scambi di calore in questa fase siano piccoli, e quindi modelleremo l'espansione con un'adiabatica. Quando il pistone arriva al punto “più basso” del suo movimento (il cosiddetto “punto morto inferiore”) si apre la valvola di immissione della miscela e la pressione cala all'incirca fino a quella atmosferica; dato che in questa fase il volume resta costante, potremo modellarla come un'isocora che arriva al punto D. Di qui al punto A il ciclo viene chiuso con una compressione che possiamo modellare ancora con un'adiabatica. Supponendo di conoscere tutti i dati del problema, cioè le variabili di stato per il gas, che immaginiamo perfetto, in ogni punto del ciclo, come si esprime l'efficienza η ?

Soluzione. Chiunque sappia un po' di motori può facilmente opinare sulla validità di questo modello, e soprattutto sul fatto che alcune fasi del motore a scoppio sono state trascurate o descritte in modo molto approssimativo. Comunque il modello fornisce risultati tutto sommato ragionevoli.

Cominciamo con lo scrivere calore e lavoro per le quattro trasformazioni. Per le isocore abbiamo $Q_1 = \Delta U_1 = n c_V (T_B - T_A) > 0$, $Q_3 = \Delta U_3 = n c_V (T_D - T_C) < 0$, e $\mathcal{L}_1 = \mathcal{L}_3 = 0$. Per le adiabatiche si può scrivere: $Q_2 = Q_4 = 0$, $\mathcal{L}_2 = -\Delta U_2 = -n c_V (T_C - T_B)$ e $\mathcal{L}_4 = -\Delta U_4 = -n c_V (T_A - T_D)$. L'efficienza del ciclo è $\eta = 1 + Q_{ced}/Q_{ass} = 1 + Q_3/Q_1 = 1 + (T_D - T_C)/(T_B - T_A)$. Per dare qualche numero, stimato in modo molto grossolano, potremmo immaginare che un vero motore lavori attorno a queste temperature: $T_A = 600$ K, $T_B = 1000$ K, $T_C = 500$ K, $T_D = 300$ K; l'efficienza risulta allora $\eta \sim 0.5$, valore che rappresenta sicuramente una sovrastima rispetto ad un motore reale che lavori tra le stesse temperature a causa, se non altro, della sottostima di dispersioni ed attriti che abbiamo escluso dal nostro modello, e dell'ipotesi di reversibilità delle trasformazioni considerate.

Come curiosità aggiungiamo che il ciclo termico di un motore diesel, in cui la fase di scoppio, non essendo innescata dalla scintilla della candela, richiede un tempo leggermete

più lungo, può essere modellato in maniera simile, avendo però l'accortezza di sostituire la isocora iniziale con una isoterma o altra trasformazione. È ovvio che i progettisti di motori sono in grado di modellare in modo assai più accurato il funzionamento dei loro gioielli; ad esempio, oltre ad una serie di altri motivi tecnici, si sa che l'iniezione "multijet" permette di migliorare proprio le caratteristiche termodinamiche della fase in cui l'energia del combustibile diventa calore disponibile per il ciclo.

7.11.6 Macchina e teorema di Carnot

Sulla base di quanto esaminato finora possiamo supporre che, a parità di gas (perfetto) impiegato, l'efficienza di una macchina termica dipenda di fatto dal tipo di ciclo eseguito. Per intenderci, a seconda della particolare sequenza di trasformazioni (reversibili) usate per comporre il ciclo, si potranno avere diversi rapporti tra calore ceduto ed assorbito. Questo fu un argomento ampiamente dibattuto nei secoli scorsi, quando si giunse ad individuare un ciclo termico realizzato con trasformazioni reversibili e dotato di *efficienza massima*. La macchina che sfrutta questo ciclo prende il nome di **macchina di Carnot**. Il ciclo in questione, raffigurato grossolanamente nel piano VP di Fig. 7.15, è costituito da una successione di un'espansione isoterma (da P_0, V_0, T_A a P_1, V_1, T_A) seguita da un'espansione adiabatica (fino a P_2, V_2, T_B), da una compressione isoterma (fino a P_3, V_3, T_B) e da una compressione adiabatica che riconduce il gas alla condizione iniziale P_0, V_0, T_A . Notate che questo ciclo coinvolge quattro trasformazioni, ma solo due temperature (T_A e T_B), e quindi può essere realizzato usando solo due sorgenti termiche, o termostati, che si trovano l'uno a temperatura maggiore dell'altro (cioè $T_A > T_B$). Non è difficile intuire che questa successione di trasformazioni è l'unica che consente di avere solo due temperature e due calori coinvolti nel ciclo grazie al fatto che le adiabatiche non assorbono o cedono calore, e che le isoterme lavorano a temperatura costante.

È molto semplice calcolarsi l'efficienza del ciclo dato che il calore viene scambiato solo nelle isoterme. Per un'isoterma generica a temperatura T che porta il gas dal volume V_{in} al volume V_{fin} si ha $Q = L = nRT \ln(V_{fin}/V_{in})$. È allora facile individuare che il calore viene acquistato dal gas nell'espansione isoterma (a temperatura T_A) e ceduto nella compressione isoterma (a temperatura T_B). Quindi per la macchina di Carnot si ha:

$$\eta = 1 + \frac{Q_{ced}}{Q_{ass}} = 1 + \frac{nRT_B \ln(\frac{V_3}{V_2})}{nRT_A \ln(\frac{V_1}{V_0})} = 1 + \frac{T_B \ln(\frac{V_3}{V_2})}{T_A \ln(\frac{V_1}{V_0})}. \quad (7.29)$$

Per semplificare ulteriormente l'espressione sfruttiamo la presenza delle due adiabatiche reversibili. Ricordando che per un'adiabatica reversibile generica si ha $TV^{\gamma-1} = \text{cost}$, potremo scrivere: $T_B V_2^{\gamma-1} = T_A V_1^{\gamma-1}$ e, analogamente, $T_B V_3^{\gamma-1} = T_A V_0^{\gamma-1}$. Con un po' di algebra e rimanipolazioni, si ha quindi: $V_2 = V_1 (T_A/T_B)^{1/(\gamma-1)}$ e $V_3 = V_0 (T_A/T_B)^{1/(\gamma-1)}$, da cui $V_3/V_2 = V_0/V_1$. Ricordando una ben nota proprietà dei logaritmi e tenendo conto di questa uguaglianza possiamo riscrivere l'Eq. 7.29 nella forma

$$\eta = 1 - \frac{T_B \ln(\frac{V_3}{V_2})}{T_A \ln(\frac{V_0}{V_1})} = 1 - \frac{T_B}{T_A}. \quad (7.30)$$

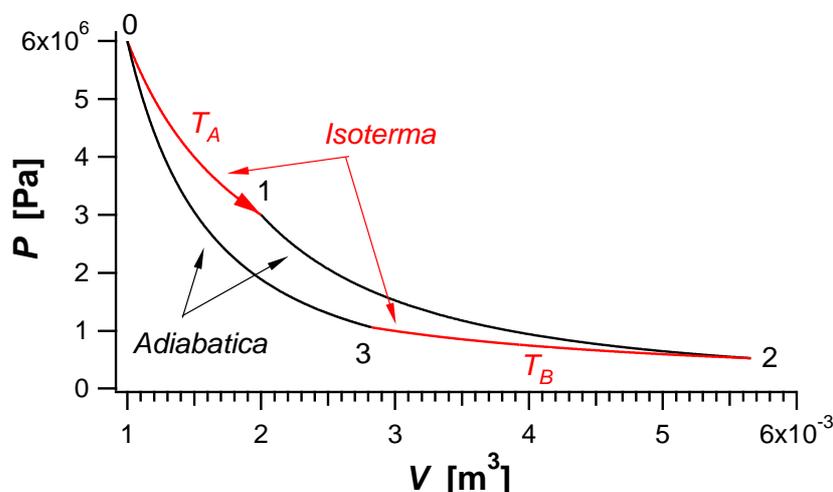


Figura 7.15: Rappresentazione sul piano VP del ciclo termico di una macchina di Carnot. La freccia sulla espansione isoterma rappresenta il verso di percorrenza. Il grafico si riferisce ad un campione di $n = 1.20$ moli di gas perfetto monoatomico che opera tra le due temperature $T_A = 300$ K e $T_B = 600$ K; i valori di pressione e volume nei vari punti del ciclo (indicati con i numeri da 0 a 3) possono essere dedotti dal grafico. Osservate che la differenza grafica tra adiabatica ed isoterma è abbastanza poco marcata nelle condizioni considerate.

Il risultato appena ottenuto, che è parte del *teorema di Carnot*, è molto interessante, poiché stabilisce che l'efficienza di una macchina di Carnot dipende *solamente* dal rapporto tra le temperature delle due sorgenti che ne consentono l'operazione. Si vede bene che l'efficienza così determinata è sempre positiva ($T_B < T_A$) e sempre minore di uno; per avere efficienza unitaria, occorrerebbe infatti $T_B = 0$, ma, come ben sappiamo, è impossibile avere un corpo a temperatura nulla. Quindi il secondo principio della termodinamica, su cui si basa la definizione di efficienza per una macchina termica, conduce a definire una scala di temperature che devono essere maggiori di zero, cioè la scala assoluta.

La macchina di Carnot può ovviamente funzionare anche come frigorifero: basta infatti immaginare di percorrere il ciclo in senso inverso. Per calcolare l'efficienza di un frigorifero di Carnot possiamo immaginare di seguire il ciclo di Fig. 7.15 in verso "antiorario". Il calore risulta assorbito nella espansione isoterma a temperatura T_B e ceduto nella compressione isoterma a temperatura T_A , con $T_A > T_B$. È quindi $\eta_{frig} = Q_{ass}/(Q_{ass} + Q_{ced}) = nRT_B \ln(V_3/V_2)/(nRT_B \ln(V_3/V_2) + nRT_A \ln(V_1/V_0))$; ragionando come per la scrittura dell'Eq. 7.30, è facile trovare:

$$\eta_{frig} = \frac{T_B}{T_B - T_A} \quad (7.31)$$

Che quella di Carnot sia la macchina più efficiente ipotizzabile fra due sorgenti a temperatura $T_A > T_B$ può essere dimostrato come segue. Se, per ipotesi, esistesse una macchina dotata di efficienza maggiore, questa potrebbe essere "accoppiata" ad un frigorifero di Carnot (nel senso che il lavoro prodotto dalla ipotetica macchina super-efficiente

sarebbe usato per azionare il frigorifero). Senza bisogno di ulteriore apporto di lavoro o di calore dall'esterno, il sistema così costituito potrebbe essere usato per raffreddare indefinitamente la sorgente fredda, fino a farle raggiungere una temperatura uguale o minore allo zero. Come sappiamo, questa possibilità non è verosimile, e si può concludere che il ciclo di Carnot realizza una macchina dotata della massima efficienza.

Riserviamo un ultimo commento all'espressione di η per una macchina di Carnot; dalla relazione ottenuta in Eq. 7.30 si vede come l'efficienza diminuisce se la temperatura T_B della sorgente fredda aumenta. D'altra parte il secondo principio stabilisce chiaramente che la temperatura della sorgente fredda, che riceve calore, tende ad aumentare durante il funzionamento della macchina. Quindi la possibilità di convertire calore in lavoro meccanico tende a diminuire durante l'operazione di una macchina termica, anche se questa dispone della massima efficienza possibile. Estrapolando questa osservazione su scala "cosmica" si può affermare che *l'energia dell'Universo si degrada*, cioè che, mano a mano che essa viene sfruttata per produrre lavoro meccanico, le possibilità residue di ottenere altro lavoro diminuiscono.

7.11.7 Esercizio: efficienza massima di un motore

Come già osservato i motori a scoppio delle nostre automobili o motorette sono macchine termiche. È evidente che in un motore "reale" sono coinvolte sorgenti a diverse temperature; facciamo l'esercizio di individuare la temperatura massima e minima di queste sorgenti. Ragionevolmente potremmo porre come massima la temperatura della miscela nella fase di scoppio, supponiamo $T_{max} = 1000$ K, e come minima quella dell'acqua del radiatore del circuito di raffreddamento, supponiamo $T_{min} = 300$ K. Se il motore fosse stato costruito da Carnot (si intende, con tutto l'armamentario teorico di trasformazioni reversibili, assenza di attrito, etc.), quale sarebbe stata la sua efficienza η ?

Soluzione. Nel testo abbiamo citato le temperature delle due sorgenti che "sicuramente" sono coinvolte nel ciclo (ci saranno probabilmente parti del motore a temperature intermedie, ma in questa stima ce ne disinteressiamo). Se il motore l'avesse costruito Carnot, l'efficienza sarebbe $\eta = 1 - T_{min}/T_{max} = 0.66$, un'ottima efficienza. Questo significherebbe ad esempio che l'uso di 1.0 kJ di calore (generato attraverso combustione di una certa quantità di benzina) permetterebbe di produrre 0.66 kJ di lavoro meccanico. Purtroppo i tanti meccanismi di perdita (di calore, attraverso attrito, etc.) fanno sì che l'efficienza effettiva di un motore a scoppio "reale" sia ben minore, ed in effetti l'efficienza di questo motore di Carnot risulterebbe maggiore anche dell'efficienza del motore a scoppio un po' più realistico che abbiamo modellato nell'Es. 7.11.5.

7.12 Integrale di Clausius ed entropia

Tra le conseguenze del secondo principio, e in particolare del teorema di Carnot, c'è la possibilità di introdurre una nuova grandezza che risulta essere una *funzione di stato* per la termodinamica: l'**entropia**.

Partiamo dalla definizione di efficienza, Eq. 7.27, e dal valore che l'efficienza assume in un ciclo di Carnot, Eq. 7.30: uguagliando le due espressioni potremo scrivere $1 + Q_{ced}/Q_{ass} = 1 - T_B/T_A$, da cui, riarrangiando: $Q_{ced}/T_B = -Q_{ass}/T_A$. Notiamo ora che, per come abbiamo costruito il ciclo di Carnot, Q_{ass} è "riferito" alla sorgente a temperatura T_A e Q_{ced} a quella a temperatura T_B . Quindi, riarrangiando ancora ed usando un'ovvia convenzione per le notazioni, abbiamo:

$$\frac{Q_A}{T_A} + \frac{Q_B}{T_B} = 0. \quad (7.32)$$

Ipotizziamo ora di costruire un ciclo in cui invece di usare solo due sorgenti ne usiamo tante ed indichiamo con Q_i e T_i calori scambiati e temperature di queste tante sorgenti. Generalizzando l'Eq. 7.32 potremo facilmente scrivere $\sum_i Q_i/T_i = 0$, dove la sommatoria si estende su tutte le sorgenti. A questo punto potremo addirittura ipotizzare che le tante sorgenti abbiano temperature molto simili tra loro e che la quantità di calore scambiata con ognuna di esse sia infinitesimamente piccola. In simili condizioni la sommatoria diventa un integrale, detto **integrale di Clausius**, del tipo:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (7.33)$$

Notate che abbiamo indicato il segno di integrale con un cerchietto sopra per indicare che esso è *calcolato su un "percorso" chiuso*, ed infatti stiamo parlando di cicli termodinamici. Inoltre abbiamo indicato il differenziale del calore con un simbolo diverso dal solito: questo è un dettaglio che serve per ricordarsi che il calore non è un *differenziale esatto*, dato che la grandezza calore non è una funzione di stato. Tuttavia l'integrando, cioè *il rapporto* fra calore scambiato e temperatura della sorgente, deve poter essere considerato come un differenziale esatto, cioè come una delle grandezze che ordinariamente usiamo negli integrali. Possiamo allora porre $\frac{\delta Q}{T} = dS$ e scrivere

$$\oint dS = 0. \quad (7.34)$$

La nuova grandezza di cui abbiamo indicato il differenziale come dS può essere definita come **entropia** del sistema termodinamico considerato; le sue dimensioni sono [calore]/[temperatura] e quindi la sua unità di misura è J/K.

Se invece di considerare un ciclo supponiamo di avere un sistema termodinamico che passa dalla condizione "iniziale" A a quella B, allora la grandezza che abbiamo appena definito, l'entropia, avrà una variazione $\Delta S \neq 0$:

$$\Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q}{T}, \quad (7.35)$$

dove l'integrale va calcolato tra le condizioni A e B del sistema. Dato che l'entropia è una funzione di stato, la sua variazione dipende *solo* dai valori di A e B e *non dipende dalla particolare trasformazione* seguita, purché essa sia *reversibile*.

Infatti torniamo a considerare l'integrale di Clausius scegliendo un ciclo che non è quello di Carnot, ad esempio un ciclo costituito da trasformazioni *irreversibili*. È chiaro che in questo caso si ha $\eta_{irr} < \eta_{Carnot}$ e quindi, ripercorrendo lo stesso procedimento discusso sopra, si ottiene $\Sigma_i(Q_i/T_i)_{irr} < 0$, dove il pedice *irr* fa esplicito riferimento al fatto che il ciclo è fatto di trasformazioni irreversibili. Passando dalla sommatoria all'integrale si ha quindi:

$$\oint \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{irr} < \oint \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev} = 0. \quad (7.36)$$

In altre parole l'integrale di Clausius calcolato su un ciclo non di Carnot, ad esempio realizzato con trasformazioni irreversibili, conduce ad un valore sempre negativo e quindi minore di quello a cui conduce un ciclo di Carnot, fatto di trasformazioni reversibili.

Per trarre conseguenze da questa constatazione occorre fare attenzione ed evitare conclusioni affrettate. Supponiamo infatti di avere una trasformazione irreversibile $A \rightarrow B$ seguita da una trasformazione reversibile $B \rightarrow A$ che “chiude il ciclo”. Nell'intero ciclo, a causa della presenza della trasformazione irreversibile, si ha $\oint (\delta Q/T)_{irr} < \oint \delta Q/T = 0$, dove la seconda espressione dell'integrale di Clausius (quella senza pedice) si riferisce ad un ciclo fatto solo di trasformazioni reversibili, per il quale, quindi, anche la $A \rightarrow B$ è reversibile. D'altra parte la variazione di entropia ΔS associata alla trasformazione $A \rightarrow B$ deve *per definizione* essere calcolata usando una trasformazione *reversibile*, cioè nella situazione che dà luogo ad un integrale di Clausius nullo, ovvero *maggiore* di quello per il ciclo che comprende la trasformazione irreversibile; essendo l'entropia una funzione di stato, se ne conclude che per una trasformazione irreversibile $\Delta S_{irr} > \Delta S_{rev}$. Analizzando un po' più nei dettagli il problema, si osserva che questa affermazione è valida per un qualsiasi sistema *isolato*, che cioè non scambia calore con l'esterno (come vedremo nell'Es. 7.12.6). Se il sistema non è isolato, allora si può osservare che la variazione di entropia per una trasformazione irreversibile comporta una variazione di entropia maggiore che nel caso di trasformazione reversibile se si considera il sistema e tutto il “mondo esterno” ad esso, cioè gli altri sistemi (in tutto l'universo) con cui il sistema scambia calore.

Da queste considerazioni discende una serie di conseguenze che, anche se non esaminiamo nel dettaglio, vale la pena di accennare. Poiché ogni trasformazione “reale”, cioè eseguita nel mondo in cui viviamo, è necessariamente irreversibile (anche se, con un po' di cura, le condizioni di reversibilità possono essere quasi completamente recuperate, stando per esempio attenti a rendere trascurabile ogni attrito o dissipazione e procedendo molto lentamente, per stati di equilibrio), si ha che la variazione di entropia è in genere positiva. Se applichiamo questa considerazione a tutto il nostro universo, possiamo concludere che l'entropia totale tende inevitabilmente ad aumentare (fino, presumibilmente, ad un valore massimo corrispondente con quella che talvolta si chiama “morte termodinamica” dell'universo).

Inoltre c'è un altro aspetto dell'entropia che ne fa un concetto significativo in tanti altri ambiti, inclusi quello biologico e quello dell'informazione. Dal punto di vista microscopico, seguendo un approccio di tipo statistico che, se siete interessati, potete trovare in tanti testi di fisica, il concetto di entropia può essere associato a quello di “ordine”. Un sistema termodinamico (per esempio un gas) in cui tutti i componenti si comportano allo stesso

modo (per esempio tutti gli atomi o molecole hanno la stessa velocità, sia in modulo che direzione e verso), cioè con un elevato grado di ordine, minimizza il valore della propria entropia. Dunque, se l'entropia tende a crescere, come si verifica nel mondo reale, questo significa che il grado di disordine tende anche ad aumentare. Ricordatevelo quando vi sentite dire che siete disordinati!

7.12.1 Esercizio: variazione di entropia nella fusione del ghiaccio

Avete una quantità m di ghiaccio e ne portate la temperatura a $T_F = 0^\circ\text{C}$. Quanto vale la variazione di entropia ΔS del ghiaccio nel processo che lo porta a fondersi completamente? (Indicate con χ_F il calore latente di fusione del ghiaccio ed immaginate di eseguire una trasformazione molto lenta, che procede per stati di equilibrio e può quindi essere approssimata con una trasformazione reversibile)

Soluzione. Anche in questo caso abbiamo un processo isoterma: infatti per tutta la durata della fusione la temperatura rimane fissa al valore T_F , secondo quanto affermato nel par. 7.10. Sappiamo inoltre che nella fusione il ghiaccio scambia con il mondo esterno una quantità di calore $Q_F = m\chi_F$. Dunque la variazione di entropia è $\Delta S = m\chi_F/T$. Osservate che in questo caso è intuitivo come il campione di ghiaccio, una volta fuso diventando acqua, tenda ad aumentare il suo grado di disordine, dato che le molecole di acqua si trovano in condizioni presumibilmente più "variegate" quando il sistema è allo stato liquido.

7.12.2 Esercizio: variazione di entropia in una isoterma reversibile

Supponiamo di avere n moli di gas perfetto monoatomico che subiscono una trasformazione isoterma alla temperatura T dai valori P_0, V_0 ai valori P_1, V_1 . Quanto vale la variazione di entropia ΔS per il gas che subisce questa trasformazione?

Soluzione. Nella trasformazione il gas scambia con un termostato a temperatura T una quantità di calore $Q = L = nRT \ln(V_1/V_0)$. Poiché la temperatura è costante e la trasformazione è reversibile, possiamo concludere che $\Delta S = Q/T = nR \ln(V_1/V_0)$.

7.12.3 Esercizio: variazione di entropia in una isobara reversibile

Supponiamo di avere n moli di gas perfetto monoatomico che subiscono una trasformazione isobara alla pressione P dai valori V_0, T_0 ai valori V_1, T_1 . Quanto vale la variazione di entropia ΔS per il gas che subisce questa trasformazione? E come si scrive ΔS nel caso di una isocora o di una adiabatica (entrambi da considerare reversibili)?

Soluzione. In questo caso la trasformazione non avviene a temperatura costante e quindi occorre mettere un po' di attenzione in più nel calcolo di ΔS . Infatti nel calcolare l'integrale $\Delta S = \int_0^1 \delta Q/T$ non potremo "portare fuori" dall'integrale la temperatura come abbiamo fatto negli esercizi precedenti. Notiamo però che, a causa del carattere isobaro della trasformazione, potremo scrivere $\delta Q = nc_P dT$, per cui $\Delta S = nc_P \int_{T_0}^{T_1} dT/T = nc_P \ln(T_1/T_0)$. Nel caso di trasformazione isocora, potremo trovare in modo simile $\Delta S =$

$nc_V \ln(T_1/T_0)$. Infine è chiaro che per un'adiabatica reversibile si ha sempre $\delta Q = 0$, per cui $\Delta S = 0$ (le trasformazioni adiabatiche reversibili sono *isoentropiche*).

7.12.4 Esercizio: variazione di entropia per una trasformazione generica

Avete una quantità n moli di un gas perfetto, supponiamo monoatomico, che passano da P_0, V_0, T_0 a P_1, V_1, T_1 seguendo una trasformazione "generica" (non specificata). Quanto vale la variazione di entropia ΔS in questa trasformazione?

Soluzione. Poiché l'entropia è una funzione di stato, la sua variazione non dipende dalla particolare trasformazione impiegata, purché reversibile (per definizione). Possiamo allora immaginare di congiungere i punti iniziali e finali della trasformazione considerata con una *successione* di trasformazioni, ad esempio una isoterma da P_0, V_0, T_0 a P_1, V_B, T_0 , seguita da una isobara che porta il gas ai valori richiesti dall'esercizio, P_1, V_1, T_1 . La variazione di entropia si ottiene allora come somma algebrica delle due variazioni $\Delta S_{isot} = nR \ln(V_B/V_0)$ e $\Delta S_{isob} = nc_P \ln(T_1/T_0)$, dove abbiamo usato il risultato ottenuto nella soluzione degli esercizi precedenti. A questo punto occorre esprimere il volume V_B in funzione dei dati del problema; tenendo conto che la prima trasformazione è un'isoterma possiamo facilmente porre $V_B = P_0 V_0 / P_1$, ottenendo infine $\Delta S = nR(\ln(P_0/P_1) + (5/2) \ln(T_1/T_0))$, dove abbiamo esplicitato il calore specifico $c_P = (5/2)R$ (il gas è supposto monoatomico).

7.12.5 Esercizio: variazione di entropia in un ciclo

Riprendiamo il ciclo (frigorifero) di Es. 7.11.4 costituito da una successione di una espansione adiabatica (da P_A, V_A, T_A a P_B, V_B, T_B), da una isocora (fino a P_C, T_A) e da una isoterma che chiude il ciclo. Le trasformazioni sono tutte reversibili e sono seguite da un campione di n moli di gas perfetto monoatomico. Quanto vale la variazione di entropia ΔS sull'intero ciclo?

Soluzione. La risposta è immediata: essendo l'entropia una funzione di stato, il suo valore non cambia in un ciclo (reversibile), per cui $\Delta S = 0$. Cogliamo però l'occasione di questo esercizio per verificare che la variazione di entropia non dipende dalla (o dalle) trasformazioni seguite per passare ad una condizione ad un'altra (purché le trasformazioni siano tutte reversibili). In particolare la prima trasformazione (che indicheremo con il pedice 1) è isoentropica, pertanto $\Delta S_1 = 0$. Se l'entropia è una funzione di stato, e $\Delta S = 0$, allora deve essere $\Delta S_2 + \Delta S_3 = -\Delta S_1 = 0$, dove abbiamo usato un'ovvia notazione per i pedici. Considerando il tipo di trasformazioni, possiamo affermare che $\Delta S_2 = nc_V \ln(T_A/T_B)$ e $\Delta S_3 = nR \ln(V_A/V_B)$. D'altra parte, poiché $A \rightarrow B$ è un'adiabatica, deve essere $T_A = T_B (V_B/V_A)^{\gamma-1} = T_B (V_B/V_A)^{(c_P/c_V)-1} = T_B (V_B/V_A)^{(c_P-c_V)/c_V} = T_B (V_B/V_A)^{R/c_V}$, per cui $\Delta S_2 = nc_V \ln(V_B/V_A)^{R/c_V} = nc_V (R/c_V) \ln(V_B/V_A)$, dove abbiamo usato una nota proprietà della funzione logaritmo. Sostituendo si ottiene facilmente $\Delta S_2 + \Delta S_3 = 0$, risultato che dimostra come la successione di trasformazioni $B \rightarrow C \rightarrow A$ produca una variazione di entropia uguale ed opposta a quella della trasformazione A

→ B (a dire il vero è uguale e basta, dato che la variazione di entropia è nulla per una adiabatica reversibile).

7.12.6 Esercizio: entropia ed espansione nel vuoto

Torniamo a considerare la situazione descritta nell'esperimento (ideale) di Es. 7.8.8 in cui un gas, contenuto in un recipiente isolato termicamente verso l'esterno, espande liberamente nel vuoto modificando, in pratica, solo il suo volume. Quanto vale la variazione di entropia ΔS per questo processo?

Soluzione. Come già affermato, il processo di espansione nel vuoto è irreversibile. Questo consente subito di evitare affermazioni sbagliate: infatti, anche se il recipiente che contiene il gas è isolato termicamente, e quindi è nullo lo scambio di calore ($Q = 0$), non possiamo concludere che la trasformazione è isoentropica dato che non siamo di fronte ad una adiabatica *reversibile*. Per il calcolo di ΔS dobbiamo allora servirci di una qualsiasi trasformazione che conduca il gas dalle condizioni iniziali a quelle finali del processo. Ad esempio, dato che sappiamo che la temperatura del gas non cambia, possiamo usare una isoterma che porta il gas dal valore iniziale di volume V_0 (il volume di una delle due camere in cui è inizialmente suddiviso il recipiente) al valore V_1 (il volume dell'intero recipiente). Si ha allora $\Delta S = nR \ln(V_1/V_0)$, una variazione che è positiva come ci aspettavamo essendo il sistema isolato.

Questo esperimento ideale è anche molto indicato per capire la relazione tra disordine ed entropia. Infatti le condizioni finali del gas sono tali da suggerire un maggior grado di disordine (gli atomi del gas alla fine del processo hanno a disposizione "più spazio" e quindi possono disporsi in un maggior numero di configurazioni), affermazione che è coerente con l'aumento di entropia. Nei testi di fisica generale è possibile trovare una semplice dimostrazione quantitativa di questa affermazione, che siete invitati a leggere se siete interessati a questo argomento.