

Appunti di Fisica Generale
anno accademico 2005/06
parte nuova di Termodinamica

Francesco Fuso¹
Dipartimento di Fisica, Università di Pisa
Largo Pontecorvo 3 (già Via Buonarroti 2), 56127 Pisa

versione 4b - 01.04.06

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

Indice

1	Temperatura e calore	1
1.1	Fasi della materia	2
1.1.1	Variabili di stato e concetto di equilibrio	3
1.2	Pressione	4
1.2.1	Esercizio: la forza sul coperchio della pentola a pressione	5
1.3	Temperatura	6
1.3.1	Dilatazione termica	6
1.3.2	Esercizio: rotaie ferroviarie	7
1.3.3	Esercizio: variazione della densità con la temperatura	7
1.3.4	Termometri a dilatazione	7
1.3.5	Dilatazione termica dei gas	8
1.3.6	Temperatura assoluta (in gradi Kelvin)	9
1.3.7	Termometri a gas a volume costante	10
1.4	Legge dei gas perfetti	11
1.4.1	Esercizio: trasformazioni di un gas	15
1.5	Origine microscopica di pressione e temperatura ed energia interna	16
1.5.1	Energia interna di un sistema termodinamico	19
1.6	Lavoro delle forze di pressione	20
1.6.1	Esercizio: lavoro nella dilatazione termica di un gas, di un liquido e di un solido	21
1.7	Temperatura e calore	21
1.7.1	Primo principio della termodinamica	23
1.7.2	Esercizio: primo principio e adiabatiche	24
1.7.3	Capacità termica e calore specifico	24
1.7.4	Equazione delle adiabatiche reversibili	26
1.7.5	Esercizio: la pompa della bicicletta	27
1.8	Equilibrio termico tra sistemi diversi	28
1.8.1	Esercizio: il thè freddo	29
1.8.2	Esercizio: cottura “alla pietra”	30
1.8.3	Esercizio: la bomba calorimetrica	31
1.8.4	Esercizio: potenza e riscaldamento di un gas	31
1.9	Calore nelle transizioni di fase	32
1.9.1	Esercizio: il thè freddo con ghiaccio	33

1.10	Trasformazioni cicliche dei gas	34
1.10.1	Esercizio: una semplice trasformazione ciclica	35
1.11	Cenni sul secondo principio della termodinamica	35
1.11.1	Macchina e teorema di Carnot	37
1.11.2	Esercizio: l'efficienza massima di un motore a scoppio	38
1.12	Cenni sull'entropia	38
1.12.1	Variazione di entropia e reversibilità	39
1.12.2	Esercizio: variazione di entropia in una isoterma reversibile	40

Capitolo 1

Temperatura e calore

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. In questo ambito siamo piuttosto interessati a proprietà “interne”, che riguardano la materia e il suo stato intimo. Tali sistemi sono costituiti generalmente da un grandissimo numero di elementi: si pensi per esempio ad un blocchettino di un centimetro cubo di materiale solido, che 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, 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). Queste grandezze possono pertanto essere considerate delle *variabili di stato*; esempi, che useremo ampiamente nel capitolo, sono la temperatura, il volume e la pressione.

1.1 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'acqua¹.

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 spazio². Molto spesso la distribuzione spaziale degli atomi in un solido, ad esempio un pezzo di metallo, si sviluppa su 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 avere il sistema ad una certa temperatura (che, come vedremo, è 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 non possono rimanere fermi nelle loro posizioni, ma piuttosto si muovono “leggermente” 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 rimanere 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* dei quali ci occuperemo più estesamente nel prossimo capitolo) ma assumono la forma del recipiente che li contiene, o possono addirittura non avere un volume proprio, come nel caso dei gas³. 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. 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.

¹Vale 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.

²Questa 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*.

³Talvolta parleremo di vapori, per indicare dei gas che nascono dalla *vaporizzazione* di solidi o liquidi.

1.1.1 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 tratteremo anche di cosa succede con 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, quando un gas è contenuto in un cilindro dotato di un tappo scorrevole (qualcosa di simile al cilindro di un motore a scoppio, che è munito di un tappo, lo stantuffo o pistone, scorrevole), nella definizione di equilibrio faremo rientrare anche il concetto che le forze che agiscono sul tappo sono bilanciate, e pertanto il tappo non si muove.

Però, dato che ci serviremo ampiamente della descrizione macroscopica attraverso le variabili di stato del sistema, sarà bene estendere il concetto di equilibrio anche al valore che queste variabili assumono all'interno del sistema. Ad esempio, a meno di non specificare diversamente, assumeremo che un sistema si trova in *equilibrio termodinamico* (o termico) quando la sua temperatura è "ben definita"⁴ e *uniforme* nel sistema stesso. Per la maggior parte dei problemi che tratteremo in questo capitolo, specialmente con i gas, diremo anche che la pressione all'equilibrio sarà uniforme, cioè non dipenderà dalla posizione all'interno del sistema considerato. Nel prossimo capitolo vedremo come questa affermazione debba essere modificata quando si considerano sistemi dotati di densità di massa non trascurabile (come la maggior parte dei gas⁵): vedremo infatti come la pressione di un *liquido* all'equilibrio dipenda in modo significativo dalla quota considerata.

Infine, 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"; notate che, invece,

⁴Definire la temperatura di un sistema può essere problematico dal punto di vista della meccanica statistica.

⁵Per esempio: per l'aria che respiriamo si ha, in condizioni ordinarie, $\rho_m \sim 1 \text{ Kg/m}^3$; per l'acqua si ha $\rho_m \sim 10^3 \text{ Kg/m}^3$.

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).

1.2 Pressione

Più avanti in questo stesso capitolo vedremo come la pressione (di un gas perfetto) possa essere associata a caratteristiche (dinamiche) microscopiche di un sistema gassoso. Per il momento, però, definiamo la pressione dal punto di vista macroscopico, che è quello più interessante per la termodinamica.

Consideriamo un fluido a contatto con una superficie di area S .⁶ 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 in queste condizioni esercita su una superficie è sempre *ortogonale* a questa. La pressione P è definita proprio come il rapporto tra il *modulo* di questa forza ortogonale e la superficie: $P = F/S$. Notate che forza e pressione sono concetti differenti fra loro: in particolare, la forza è *vettoriale*, mentre la pressione è *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. In effetti, 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. Osservate che, per un fluido contenuto in un recipiente, le pareti del recipiente esercitano sul fluido una pressione, cioè, scelta una data superficie del fluido, esercitano una forza su questa superficie uguale ed opposta vettorialmente a quella esercitata dal fluido. In questo modo, a patto di avere un recipiente sufficientemente robusto, si ha che tutte le forze sono equilibrate fra loro e non c'è movimento né all'interno del fluido, né per il recipiente.

Ovviamente la definizione di pressione qui data si riferisce ad una grandezza mediata sulla superficie; esattamente come in tanti altri ambiti fisici, una definizione più corretta implica di considerare superfici infinitesime, il che si traduce matematicamente nel porre: $P = dF/dS$. Fortunatamente nella maggior parte dei casi termodinamici, dove si intende dare una caratterizzazione macroscopica (e quindi inevitabilmente “mediata”) dei sistemi, introdurre la derivata non è di grande utilità, e faremo spesso riferimento alla definizione $P = F/S$.

Osservate che, 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

⁶Può trattarsi ad esempio della superficie del recipiente che contiene il fluido, oppure di una superficie delineata idealmente all'interno del fluido stesso.

disegno può facilmente penetrare in una tavola di legno a causa dell'elevata forza che la sua punta produce. Se premete con il vostro dito esercitando una data forza F sulla testa della puntina da disegno, che supponiamo abbia superficie S_{testa} , state applicando una pressione $P_{testa} = F/S_{testa}$. In condizioni di equilibrio, questa forza deve essere uguale a quella esercitata dalla punta sul legno, che però 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 far penetrare la punta stessa nelle fibre del legno.

La pressione ha dimensioni di una forza divisa per una 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 $1 \text{ atm} \approx 1 \text{ bar} \approx 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$.⁷ Inoltre si usa di frequente anche l'unità di misura detta torr, nota anche come "millimetri di mercurio", con l'equivalenza $760 \text{ torr} \approx 10^5 \text{ Pa}$. Il motivo per cui ha senso misurare la pressione in termini di una lunghezza (più precisamente, dell'altezza di una colonna di mercurio, o di altra sostanza) sarà chiarito nel prossimo capitolo, quando ci occuperemo di liquidi.

1.2.1 Esercizio: la forza sul coperchio della pentola a pressione

La pentola a pressione è un sistema inventato per permettere l'ebollizione dell'acqua a temperature più alte di quelle a cui l'acqua bolle a pressione ordinaria (circa 100°C). Per questo scopo, all'interno della pentola a pressione si possono sviluppare pressioni maggiori di quella atmosferica⁸. Supponendo che la pressione interna sia $P_{int} = 3 \text{ atm}$, 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 $P_{atm} \approx 10^5 \text{ Pa}$. 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 $F \approx 10^5 \text{ N}$, un valore molto alto che dovrebbe farvi prestare la massima attenzione quando avete a che fare con apparecchi che lavorano ad alta pressione.

⁷La pressione atmosferica sulla faccia della terra, a livello del mare, è di circa 1 atm, cioè circa 10^5 Pa .

⁸Nel 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.

1.3 Temperatura

Il concetto di temperatura è sicuramente familiare a tutti: molti esseri viventi, e sicuramente l'uomo fra di loro, sono dotati di "sensori", ad esempio tattili (ma non solo), che possono essere molto sensibili a variazioni di temperatura. La temperatura, oltre ad essere 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, la temperatura è una grandezza che richiede di essere definita in modo specifico⁹. Meglio ancora, 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*.

1.3.1 Dilatazione termica

Il fenomeno della dilatazione termica fa parte dell'esperienza comune di ciascuno di noi. 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 considerato come "lineare", cioè approssimabile con un segmento, per esempio un sottile tondino di metallo¹¹. 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:

$$l(T) = l_0(1 + \lambda(T - T_0)) , \quad (1.1)$$

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 fenomeno, si può trovare nelle tabelle per diversi sistemi. Per avere un'idea, nei solidi è tipicamente $\lambda \sim 10^{-5} - 10^{-6} 1/^\circ C$, 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 dalla temperatura e che la semplice dipendenza lineare espressa dall'Eq.1.1 vale solo per ristretti intervalli di temperatura, che ovviamente devono rimanere ben lontani da quelli delle transizioni di fase.

⁹Accenneremo in seguito alla circostanza che anche la temperatura è, a livello microscopico, legata a proprietà dinamiche dei singoli elementi che costituiscono il sistema.

¹⁰Notate che, ovviamente, una 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 $4^\circ C$, è un buon esempio.

¹¹Un sistema con geometria lineare non può ovviamente essere realizzato con un fluido, che assume la forma del recipiente, *solido*, che lo contiene.

La variazione delle dimensioni con la temperatura comporta una corrispondente variazione del volume. 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 $l_0^3(1 + \lambda(T - T_0))^3 \simeq V_0(1 + 3\lambda(T - T_0))$.

1.3.2 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 $\lambda = 1.000 \times 10^{-5}$, e che l'escursione termica preveda una massima temperatura $T = 50.000^\circ\text{C}$, quanto deve valere almeno 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.

1.3.3 Esercizio: variazione della densità con la temperatura

In uno dei capitoli precedenti abbiamo definito la densità in massa di un corpo (omogeneo) come $\rho = m/V$, 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 con la temperatura?

Soluzione. Per ipotesi, si ha $V(T) = V_0(1 + 3\lambda(T - T_0))$. Poiché 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.

1.3.4 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 $\lambda_V \sim 10^{-4}$ $1/^\circ\text{C}$). Le relazioni

sopra scritte, 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 corrispondenti¹². 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'acqua¹³.

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.

1.3.5 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 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.

Storicamente, i gas sono stati ampiamente impiegati per scopi termometrici, ed è proprio in questo ambito che nei secoli scorsi sono state compiute delle osservazioni particolarmente significative. È stato osservato sperimentalmente che il coefficiente di dilatazione volumica (che in questo caso si indica spesso con α), per dilatazioni che avvengono *man-*

¹²Il termometro a mercurio rappresenta un esempio di *trasduttore*, cioè, grossolanamente, un sistema che è in grado di tradurre una *variazione* di una certa grandezza (la temperatura) nella variazione di un'altra grandezza (la lunghezza) più facilmente misurabile. Il mondo è pieno di trasduttori, che spesso, nella tecnologia attuale, traducono variazioni di grandezze di vario genere in variazioni di “segnali elettrici” (ad esempio, differenze di potenziale), che vengono poi misurati e processati da apparecchi elettronici.

¹³Per 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.

*tenendo costante la pressione*¹⁴, è approssimativamente lo stesso per una vasta categoria di gas, e vale $\alpha = 1/273.15 \text{ } 1/^{\circ}\text{C}$. 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, che presuppone a livello microscopico interazioni trascurabili tra gli atomi o le molecole che costituiscono il gas, può essere impiegata molto spesso.

1.3.6 Temperatura assoluta (in gradi Kelvin)

Come già accennato, nel corso del tempo sono stati costruiti ed impiegati numerosi apparato che si proponevano di misurare la temperatura attraverso la variazione di volume di un gas. Numerose prove sperimentali hanno permesso di dimostrare che, per un gas perfetto, il volume $V(T)$ alla temperatura generica T vale:

$$V(T) = V_0(1 + \alpha(T - T_0)) , \quad (1.2)$$

dove V_0 è il volume alla temperatura T_0 (notate che questa equazione è del tutto analoga a quella scritta sopra per la dilatazione volumica, solo che abbiamo rimpiazzato il simbolo λ_V con α , come si trova in genere nella letteratura che tratta di questo argomento). L'Eq.1.2 si può anche riscrivere, moltiplicando e dividendo per α il secondo membro, come:

$$V(T) = V_0\alpha\left(\frac{1}{\alpha} + T - T_0\right) . \quad (1.3)$$

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 $1/\alpha = 273.15 \text{ } ^{\circ}\text{C}$; possiamo inoltre scegliere la temperatura $T_0 = 0$, cioè riferire il volume V_0 a questa temperatura, ed otteniamo:

$$V(T) = V_0\alpha T . \quad (1.4)$$

Questa legge, 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.

Sottolineiamo ancora 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

¹⁴Per mantenere costante la pressione nel corso di una dilatazione, cioè di un'*espansione* di un gas, occorre fare in modo che le forze per unità di superficie che agiscono sul gas rimangano le stesse qualsiasi sia il volume occupato. Ad esempio, come chiariremo meglio in seguito, questa condizione si può realizzare proprio usando recipienti dotati di tappi scorrevoli (senza attrito!) che rimangono a contatto con la pressione esterna.

grado **Kelvin**, simbolo K. Quindi il passaggio dalla temperatura in gradi centigradi (T) alla temperatura in gradi Kelvin (T) coinvolge una semplice somma: $T = T + 1/\alpha = T + 273.15$.¹⁵

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.1.4 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*¹⁶.

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

1.3.7 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 temperatura¹⁷. La risposta è positiva, e di fatto furono realizzati numerosi esempi di termometri in cui la variazione di pressione di un gas, tenuto a *volume costante* (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

¹⁵Per 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 $T = T + 273.160$.

¹⁶In una visione microscopica della materia, a cui faremo cenno in un prossimo paragrafo, la temperatura è associata al moto continuo e disordinato degli elementi, atomi, molecole, etc., che costituiscono la materia stessa. Affermare che non si può avere temperatura nulla equivale a stabilire che atomi, molecole, etc., non possono essere completamente fermi, ma devono sempre esibire un moto di *agitazione termica*.

¹⁷Torneremo nel prossimo capitolo sulla misura di P ; tuttavia si capisce facilmente che misurare una pressione significa misurare delle forze (che agiscono su una superficie nota). La misura delle forze, ad esempio utilizzando dei "dinamometri" a molla, di fatto dei trasduttori forza-spostamento (la compressione o allungamento di una molla può essere proporzionale alla forza applicata, come ben sapete), è un'operazione semplice dal punto di vista tecnico e concettuale.

lineare con la temperatura:

$$P(T) = P_0 \alpha T, \quad (1.5)$$

dove α è lo stesso coefficiente di prima, e P_0 va interpretata come la pressione alla temperatura zero. Utilizzando un grafico PT (cioè riportando la temperatura sull'asse orizzontale, e la pressione su quello verticale), il comportamento di Eq.1.5 è anche in questo caso una retta, con pendenza (proporzionale ad α) analoga a quella della retta che, nel grafico VT , rappresenta una trasformazione a pressione costante.

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.

1.4 Legge dei gas perfetti

Abbiamo visto nel paragrafo precedente che, sperimentalmente, con i gas (perfetti) si trovano 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 ciclica di andata e ritorno deve ricondurre il gas alle condizioni (di pressione, volume, temperatura) iniziali¹⁸. 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

¹⁸E deve avvenire senza modificare in modo irreversibile "il resto del mondo".

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 gas¹⁹. 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 *massa 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 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 gas²⁰.

Combinando le due leggi per i gas perfetti, esce che il *prodotto* di pressione e volume, PV , deve variare linearmente con la temperatura T , cioè:

$$PV = \text{cost}T . \quad (1.6)$$

Prima di determinare la costante (opportunosamente dimensionata) cost 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

¹⁹Notate che scaldare la piastra del fornellino implica di averlo collegato alla rete elettrica, se è un fornello elettrico, o alla rete del gas, se è a gas, e notate anche che per questa operazione dovrete pagare una bolletta, cioè "consumare" dell'energia.

²⁰Si trattasse di una compressione invece che di un'espansione, dovrete semplicemente cambiare il verso, cioè il segno della forza risultante sul tappo.

detto cosa succede in un'isobara o in un'isocora. In effetti l'Eq.1.6 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:

$$\tilde{P}V_{fin} = \text{cost}T_{fin} \quad (1.7)$$

$$\tilde{P}V_{in} = \text{cost}T_{in} . \quad (1.8)$$

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 di Gay-Lussac del paragrafo precedente. Analogamente si ritrova l'andamento (lineare) della pressione con la temperatura, quando il volume viene mantenuto costante.

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

$$P_{fin}V_{fin} = \text{cost}\tilde{T} \quad (1.9)$$

$$P_{in}V_{in} = \text{cost}\tilde{T} , \quad (1.10)$$

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 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. 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. In ogni caso, come confermato da numerosi esperimenti, il legame tra pressione e temperatura rimane quello espresso dall'Eq. 1.9.

Spesso fa comodo rappresentare le trasformazioni di un gas usando il piano VP , cioè facendo grafici della pressione in funzione del volume²¹. 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 $\text{cost} \propto N$. 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*, generalmente indicata come k_B . Il suo valore è $k_B \approx 1.38 \times 10^{-23}$ J/K; notate che le sue dimensioni, moltiplicate per la temperatura

²¹Si usano spesso anche descrizioni nel piano PV , PT VT , etc.

(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 (come è facile verificare).

In alternativa al numero totale N , per esprimere la quantità di una sostanza costituita da unità elementari atomiche o molecolari, si usa spesso il concetto di **mole**: nel caso di un gas atomico (o molecolare), una mole è una quantità costituita da un **numero di Avogadro** $N_{AV} \approx 6.02 \times 10^{23}$ di atomi (o molecole). Se ricordate che ogni specie atomica (o molecolare) è caratterizzata da una **massa atomica** (o molecolare), allora si può definire la mole (meglio detta, in questo ambito, grammoatomo o grammomolecola) come quella quantità di sostanza la cui massa, in grammi, equivale al peso atomico (o molecolare). Per fare un esempio chiarificatore, consideriamo ad esempio l'acqua, che, come tutti sapete, ha "formula chimica" H_2O . La massa atomica dell'atomo di idrogeno è 1 una ²², quella dell'ossigeno è 16, per cui la massa atomica della molecola di acqua vale 18 una; dunque un campione di acqua (qualsiasi sia la sua fase, solida, liquida, vapore!) con massa pari a 18 g (grammi!) equivale ad una mole, e contiene N_{AV} molecole di acqua.

Introducendo il numero di moli n , si può scrivere: $cost = Nk_B T = n(k_B/N_{AV})T = nRT$, dove abbiamo scritto una nuova costante $R = k_B/N_{AV}$ (un rapporto tra costanti è ancora una costante) che si chiama **costante dei gas perfetti** e vale $R = 8.314 \text{ J/(K mole)}$. Usare il numero di moli è generalmente preferibile nella soluzione dei problemi con gas, almeno per evitare di dover trattare numeri molto grandi o molto piccoli.

Avendo svolto tutte queste considerazioni, siamo in grado di scrivere la cosiddetta *legge dei gas perfetti* (detta anche equazione di stato dei gas perfetti), che lega fra loro le grandezze termodinamiche (P, V, T) del sistema in questione:

$$PV = nRT = Nk_B T . \quad (1.11)$$

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.1.11, 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, $P \approx 10^5 \text{ Pa}$, e alla temperatura di zero gradi centigradi, cioè $T \approx 273 \text{ K}$). Inserendo questi valori nell'equazione, e ponendo $n = 1$ (abbiamo una sola mole di gas), si ottiene $V \approx 2.24 \times 10^{-2} \text{ m}^3 = 22.4 \text{ l}$.

²²Il simbolo una indica l'unità di massa atomica. Ricordate che una massa atomica corrisponde, grosso modo, alla massa di un protone, $m_{protone} \approx 1.6 \times 10^{-27} \text{ Kg}$; un atomo di idrogeno contiene un protone e un elettrone, la cui massa è circa 1800 volte minore di quella del protone, e quindi trascurabile. Allora un atomo di idrogeno ha massa circa pari a quella del protone, cioè 1 una. Un atomo di ossigeno contiene 8 elettroni, 8 protoni, 8 neutroni; la massa degli elettroni è trascurabile, e quella di un neutrone è molto simile a quella di un protone, per cui la massa complessiva di un atomo di ossigeno è 16 una.

1.4.1 Esercizio: trasformazioni di un gas

Supponete di avere un recipiente cilindrico dotato di un tappo scorrevole in direzione verticale senza attrito, di massa trascurabile e sezione $S = 10 \text{ cm}^2$. Il recipiente contiene una quantità, in massa, $m = 0.28 \text{ g}$ di azoto (gas che si trova generalmente in forma molecolare biatomica, formula chimica N_2 , massa atomica $m_A = 28$ uma). Inizialmente tale gas si trova 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 (lentamente!); quanto vale il volume V_3 occupato dal gas in queste condizioni? (Supponete che tutte le trasformazioni siano reversibili, e che il gas si comporti sempre come un gas perfetto)

Soluzione. Il problema propone una successione di trasformazioni, che vanno considerate separatamente e in sequenza. Prima di tutto, occorre determinare le condizioni iniziali. Il numero di moli è $n = m/m_A = 1.0 \times 10^{-2}$, 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 (se così non fosse, il tappo risentirebbe di uno squilibrio tra le forze di pressione che agiscono dal basso verso l'alto e dall'alto verso il basso, e si metterebbe a scorrere, cioè il sistema non sarebbe in equilibrio). Il volume iniziale V_1 può allora essere determinato con la legge dei gas perfetti: $V_1 = nRT_1/P_{atm} = 2.49 \times 10^{-4} \text{ m}^3 = 0.25 \text{ l}$.

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: $V_2 = V_1T_2/T_1 = 2V_1 = 0.50 \text{ l}$ (il gas evidentemente espande per effetto dell'aumento di temperatura).

L'ultima 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 $g = 9.8 \text{ m/s}^2$, ed abbiamo convertito il valore della superficie del tappo in m^2 per coerenza tra le unità di misura)²³. Poiché la trasformazione è un'isoterma, si ha $P_3V_3 = P_{atm}V_2$, da cui

²³Dal punto di vista pratico, visto che si vuole realizzare una trasformazione reversibile, va inteso che la massa m_P viene posta sul tappo in modo da provocare una compressione lenta, che passa per stati di equilibrio. Questo può essere ottenuto immaginando di suddividere la massa in tanti piccoli elementini

$$V_3 = V_2 P_{atm} / P_3 = 3.3 \times 10^{-4} \text{ m}^3 = 0.33 \text{ l.}$$

1.5 Origine microscopica di pressione e temperatura ed energia interna

La trattazione che affronteremo in questo paragrafo ha diversi scopi. In particolare, partendo da un semplice modello microscopico (detto *cinetico*) di gas perfetto 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. In particolare, quest'ultimo risultato si può generalizzare ad una vasta categoria di sistemi, non solo di tipo gassoso.

Iniziamo con il notare che pressione e temperatura, grandezze utili per caratterizzare lo stato di un sistema termodinamico, possono essere considerate delle grandezze “mediate” sulle caratteristiche di un gran numero di componenti il sistema stesso, ad esempio gli atomi o le molecole che formano il campione di gas sotto osservazione. Può quindi essere utile chiedersi a quali proprietà microscopiche, cioè proprie dei costituenti elementari, esse siano collegate.

Consideriamo un gas formato da atomi; essi sono relativamente liberi l'un l'altro, cioè assumiamo che le interazioni reciproche (ad esempio le collisioni tra atomi diversi) siano trascurabili. Ovviamente, se scegliessimo un sistema diverso, ad esempio un liquido, 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 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. È ragionevole supporre che gli atomi siano in movimento all'interno del recipiente (e vedremo che questa affermazione sarà supportata dalle nostre conclusioni).

Immaginiamo allora di avere un recipiente di 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). Ad un dato istante, l'atomo urterà contro una delle pareti verticali del recipiente (cioè consideriamo una delle pareti parallele all'asse Y). Possiamo supporre che l'urto sia perfettamente elastico, visto che la parete è supposta rigida. Allora, in seguito all'urto la componente orizzontale della velocità cambia di segno, cioè dopo l'urto si ha $v'_x = -v_x$, come abbiamo visto nel paragrafo dedicato agli urti (è la stessa situazione fisica del pallone tirato contro una parete). Quindi la variazione della quantità di moto in direzione X dell'atomo, Δp_x , è $\Delta p_x = mv'_x - mv_x = -2mv_x$, dove il segno meno indica che la

che vengono appoggiati via via sul tappo (per esempio, la massa potrebbe essere costituita da una certa quantità di sabbia, e si aggiungono un po' di granellini per volta) in modo da permettere al sistema di passare per tanti stati di equilibrio corrispondenti a valori di pressione via via crescenti.

variazione ha direzione ortogonale alla parete e punta verso l'interno del recipiente. 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 2τ (il 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 nel capitolo dedicato alla conservazione della quantità di moto: $F_{P,A} = \Delta p_x / (2\tau)$. 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: $F_{A,P} = -F_{P,A} = -\Delta p_x / (2\tau) = 2mv_x / (2l/v_x) = mv_x^2 / l$ (il segno positivo di questa forza indica che questa punta verso l'esterno del recipiente).

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 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 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.

Avendo determinato la forza (media) che agisce sulla parete, e avendo considerato che essa ha direzione ortogonale alla parete stessa e che punta verso l'esterno, 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 nella successione di urti fra 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 l^2 (avevamo preso un recipiente cubico) otteniamo: $P = F/l^2 = Nmv_x^2/l^3 = Nmv_x^2/V$, avendo indicato con $V = l^3$ il volume del recipiente. Notate che 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, in un certo senso, “equivalenti” (indistinguibili) fra loro, almeno

finché trascuriamo gli effetti della gravità, che ha invece una direzione specifica, 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 $P = Nm v^2/(3V)$, cioè, riscrivendo ed introducendo esplicitamente l'energia cinetica *media* di un atomo, E_K : $PV = (2/3)NE_K$.

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 "liberi" è un gas perfetto), derivata da esperimenti macroscopici, ci dice che $PV = Nk_B T$, come abbiamo stabilito in uno dei paragrafi precedenti. Confrontando le due relazioni, quella ottenuta per via microscopica e quella macroscopica, troviamo che:

$$k_B T = (2/3)E_K . \quad (1.12)$$

Questa conclusione è un'espressione di una legge generale, 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* dei costituenti elementari del gas²⁴.

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. Come conseguenza, una temperatura (assoluta) nulla implicherebbe assenza totale di movimento, ma questo è in contraddizione con la natura stessa della materia, che prevede sempre una qualche forma di agitazione (pensate ad esempio alla struttura atomica, dove gli elettroni debbono "muoversi" continuamente attorno al nucleo). Notate anche che questo movimento disordinato di agitazione si ritrova in qualsiasi stato della materia, inclusi liquidi e solidi. In questi casi, però, gli effetti dell'agitazione termica sono meno eclatanti che per un gas²⁵, e soprattutto molto più complessa da esaminare a causa delle interazioni che esistono tra i costituenti elementari (le "molle" di cui abbiamo brevemente detto presentando i nostri semplici modelli della materia). In ogni caso possiamo concludere che il moto di agitazione termica è sempre presente in ogni stato della materia, essendo l'energia cinetica media dei costituenti elementari proporzionale alla temperatura (che, come detto, deve essere sempre maggiore di zero).

Dal punto di vista della nostra introduzione alla termodinamica, la più importante conseguenza del nostro modello, sulla quale torneremo nel seguito di questo capitolo, riguarda

²⁴Non vogliamo entrare troppo nei dettagli dell'argomento, ma comunque il numero di gradi di libertà è 3 per un gas monoatomico, che è quello considerato nel modello, 5 per un gas (molecolare) biatomico, 7 per un (molecolare) triatomico, e così via.

²⁵Tenete conto che, per l'aria a temperatura ambiente, $T \sim 300$ K, l'energia cinetica di una singola molecola vale circa $E_K \sim 4 \times 10^{-21}$ J. Se consideriamo, ad esempio, una molecola di azoto, il costituente principale dell'aria, tenendo conto che la sua massa è $m \approx 4.5 \times 10^{-26}$ Kg, risulta che la velocità media è dell'ordine di alcune centinaia di m/s! Ovviamente tale velocità, risultando da un moto *disordinato* di agitazione termica, non ha una direzione preferenziale, e quindi la sua direzione va intesa come distribuita in modo uniforme nello spazio.

l'energia interna del sistema gassoso che stiamo considerando. Dato che abbiamo supposto trascurabili le interazioni tra gli atomi (ritenuti "liberi" come in un gas perfetto) e assente ogni campo esterno (ad esempio, ritenendo trascurabili gli effetti della gravità), l'**energia interna** U del gas, cioè l'energia totale del sistema considerato) vale semplicemente $U = NE_K$, essendo E_K l'energia cinetica media dei singoli atomi (o molecole), ed N il numero di atomi (o molecole) costituenti il gas. Poiché E_K è proporzionale alla grandezza $k_B T$ (con un fattore $3/2$ nel caso di un gas monoatomico), risulta anche che l'energia interna è direttamente proporzionale alla temperatura del sistema.

1.5.1 Energia interna di un sistema termodinamico

Alcuni aspetti delle affermazioni fatte nel paragrafo precedente sono validi a prescindere dal sistema considerato, sia esso gassoso, liquido o solido. Si verifica spesso, infatti, che per il semplice fatto che un sistema termodinamico si trova (in equilibrio) ad una certa temperatura T , esso è dotato di un'energia interna direttamente proporzionale alla temperatura stessa. Più in particolare, dato che spesso saremo interessati a variazioni di energia, avremo che $\Delta U \propto \Delta T$.

Questa conclusione è particolarmente importante, dato che permette di stabilire un legame di proporzionalità diretta tra la variabile di stato temperatura e una forma di energia, interna al sistema, che dipende *solo* dalla temperatura stessa. Questa forma di energia interna, che ha un ruolo simile all'energia potenziale di un sistema meccanico, determina, come vedremo, molti aspetti del comportamento termodinamico di un sistema.

Il fattore di proporzionalità che lega temperatura ed energia dipende in genere sia dal "tipo" di sistema considerato (gas, liquido, solido), dal "tipo" di materiale (acqua, alluminio, ferro, etc.), oltre che, come è ragionevole aspettarsi, dalla "quantità" di materiale del campione considerato. Anticipiamo che, in generale, il fattore di proporzionalità si chiama **capacità termica** del sistema, con l'ulteriore specifica, nel solo caso dei gas (la ragione la vedremo in seguito), che si tratta di una **capacità termica a volume costante**. La capacità termica si indica in genere con il simbolo C , ed ha ovviamente le dimensioni di un'energia su temperatura unità di misura J/K). Possiamo quindi scrivere:

$$\Delta U = C \Delta T . \quad (1.13)$$

Per mettere in evidenza la dipendenza dalla quantità di materiale considerato, conviene introdurre per solidi e liquidi il cosiddetto **calore specifico**, $c = C/m = \Delta U/(\Delta T m)$, dove m è la massa del campione che si sta esaminando. Le dimensioni di c sono quelle di un'energia su massa e temperatura, cioè c si può convenientemente misurare in J/(Kg K). Nel caso dei gas, dove, come già osservato, si esprime la quantità di materiale attraverso il numero di moli, n , conviene considerare il **calore specifico molare**. Si ha cioè $c_V = C/n = \Delta U/(\Delta T n)$, dove il pedice V indica che ci si sta riferendo a trasformazioni *a volume costante*.

Sottolineiamo ancora che la variazione di energia interna dipende solo dalla variazione di temperatura (e non da come questa viene realizzata, cioè quale trasformazione viene applicata) e prende di quest'ultima anche il segno, essendo positiva, nulla o negativa

nei casi rispettivamente di riscaldamento, temperatura costante, raffreddamento. Notate che, per il momento, abbiamo solo parlato di “energia”, e non abbiamo ancora neppure introdotto il concetto di “calore”: vedremo in seguito perché (e in che senso) si può parlare di “calori” specifici nei casi considerati.

1.6 Lavoro delle forze di pressione

Abbiamo introdotto il concetto di energia interna, ed è quindi lecito aspettarsi che si voglia giungere a un qualche principio di conservazione energetica. Prima di procedere, occorre però considerare che, almeno nel caso dei gas, un sistema termodinamico può compiere un lavoro. Consideriamo ad esempio un gas che espande in una trasformazione a pressione costante. Ricordiamo che la presenza di una pressione implica una *forza* (costante, nel caso considerato), mentre un’espansione implica uno *spostamento*; ad esempio, se supponiamo che il gas sia contenuto nel canonico recipiente dotato di un tappo scorrevole in direzione verticale, l’espansione fa salire, cioè spostare, il tappo. Dunque, abbiamo i due ingredienti fondamentali (forza e spostamento) del *lavoro meccanico*, cioè l’espansione di un gas per effetto delle forze di pressione provoca un lavoro. Vediamo di darne un’espressione.

A questo scopo, riferiamoci ad un gas contenuto in un recipiente con tappo scorrevole di superficie S , e notiamo che la pressione P del gas provoca una forza $F = PS$ che è ortogonale alla superficie del tappo stesso, cioè parallela allo spostamento. Allora, essendo la forza (come la pressione) costante, il lavoro \mathcal{L} corrispondente ad uno spostamento Δs del tappo vale $\mathcal{L} = F\Delta s = PS\Delta s$. D’altra parte, per semplici considerazioni geometriche, si ha $S\Delta s = \Delta V$, avendo chiamato ΔV la variazione di volume occupato dal gas. Quindi, a pressione costante, $\mathcal{L} = P\Delta V$. In caso di pressione variabile, la relazione da impiegare, coerentemente con quanto visto nella definizione di lavoro meccanico, è semplicemente

$$\mathcal{L} = \int_{V_{in}}^{V_{fin}} P dV, \quad (1.14)$$

, dove gli estremi di integrazione corrispondono al volume iniziale e finale del sistema.

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; torneremo in seguito su questo punto). 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’espansione), negativo viceversa (e quindi si ha una compressione). Osservate che questo significa vedere i processi dal punto di vista del sistema, cioè dal punto di vista opposto (in segno) 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. Come stabilito nel capitolo in cui ci siamo occupati di lavoro ed energia, 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, ovviamente, il lavoro compiuto dal sistema è nullo se non c'è variazione di volume.

1.6.1 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.²⁶ 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, 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 della sostanza eguaglia quella atmosferica (ovvero, la pressione è *costante*), il lavoro delle forze di pressione sarà maggiore nel caso del gas.

1.7 Temperatura e calore

Abbiamo introdotto il concetto di temperatura e lavorato su di esso fino a definire in modo preciso la grandezza temperatura. Abbiamo più volte supposto di poter variare la temperatura di un corpo, ma non siamo mai entrati nei dettagli dei meccanismi che

²⁶Notate che abbiamo espresso l'unità di misura dei coefficienti di dilatazione come 1/K; ovviamente i valori numerici sarebbero stati gli stessi se li avessimo espressi nelle unità di misura 1/°C, dato che la dilatazione termica si ha in corrispondenza di *variazioni* di temperatura, che hanno lo stesso valore numerico se espresse in gradi centigradi o gradi Kelvin.

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. Questa considerazione, che assieme ad altre contribuisce a definire quello che talvolta si chiama *principio zero della termodinamica*, stabilisce praticamente un “senso” (o, se preferite, un “verso”) per i processi termodinamici. Infine, abbiamo avuto modo di accennare che l’origine microscopica della temperatura è intimamente connessa all’energia (più precisamente all’energia cinetica di agitazione termica delle particelle che costituiscono il sistema considerato).

Mettendo insieme queste considerazioni, si può trarre la conseguenza che la variazione di temperatura di un corpo ha a che fare con una variazione di energia, in particolare 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.

Avendo ricondotto i fenomeni in questione ad applicazioni di bilancio energetico, che sono del tutto generali in fisica, conviene soffermarsi sulla “nomenclatura” che si impiega in termodinamica. In particolare l’energia (scambiata) tra corpi in processi che coinvolgono la temperatura e le sue variazioni ha il nome di **calore**. Il calore, Q , ha naturalmente le dimensioni di un’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: $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$.

Notiamo che l’assorbimento o cessione di calore da parte di un corpo può 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 più bassa).

1.7.1 Primo principio della termodinamica

Vediamo ora di formulare, cioè di dare l'aspetto di una legge ai concetti che abbiamo esposto. 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, 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:

$$Q = \mathcal{L} + \Delta U \quad (1.15)$$

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. Notate che, a seconda dei processi considerati, tutti e tre i termini dell'Eq. 1.15 possono essere negativi, positivi o nulli: l'importante è che l'uguaglianza fra i due membri sia verificata²⁷. Altra ovvia e 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.

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 $Q = 0$.²⁸ Queste trasformazioni si chiamano **adiabatiche** e, nel caso dei gas, costituiscono un importante classe di trasformazioni, accanto alle tre (isocore, isobare, isoterme) viste in precedenza. In un prossimo paragrafo scriveremo l'equazione che regola le adiabatiche (reversibili) di un gas perfetto.

²⁷L'equazione scritta contiene una convenzione sui segni, che è quella che abbiamo stabilito nel testo.

²⁸Isolare 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 ottenere questo scopo, ad esempio rivestendo il sistema 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, cioè poco efficace, il meccanismo di trasporto di calore. Notate che isolare termicamente non significa mantenere costante la temperatura, almeno nel caso dei gas, come vi sarà chiaro dall'esempio riportato nel testo.

1.7.2 Esercizio: primo principio e adiabatiche

Per il momento, limitiamoci a vedere le principali conseguenze associate ad un'adiabatica per un gas. Una mole di gas perfetto è contenuta in un recipiente isolato termicamente con il mondo esterno, di forma cilindrica e dotato di un tappo scorrevole in direzione verticale di sezione S . 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 $\mathcal{L} = P\Delta V$, dove $P = mg/S$ 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!

1.7.3 Capacità termica e calore specifico

In questo paragrafo chiariremo degli aspetti di grande interesse per interpretare un gran numero di fenomeni. Cominciamo con il considerare situazioni in cui $\mathcal{L} = 0$, così come si verifica nelle trasformazioni isocore di un gas e nella maggior parte dei solidi e dei liquidi, che subiscono espansioni termiche generalmente trascurabili. In questi casi, il primo principio si riduce a: $Q = \Delta U$, cioè tutto il calore scambiato dal sistema serve solo per variare l'energia interna del sistema. Poiché sappiamo che a una variazione di energia interna corrisponde una variazione di temperatura (e molto spesso questa corrispondenza è lineare, cioè, come già affermato, $\Delta U \propto \Delta T$), in questi casi il calore assorbito dal sistema si traduce tout court in un aumento di temperatura, e viceversa il calore ceduto dal sistema implica una diminuzione di temperatura.

Chiediamoci ora quanto calore serve in questi casi (in cui non c'è lavoro) per variare di un'unità (un grado centigrado o un Kelvin, non cambia nulla perché ci stiamo occupando di *variazioni* di temperatura) la temperatura di un corpo. Questa grandezza deve essere pari a $Q/\Delta T$; ricordando che avevamo scritto $\Delta U = C\Delta T$, con C **capacità termica**, la grandezza che stiamo cercando è proprio C . Questo ragionamento spiega l'origine del nome "capacità termica"²⁹, che rende conto di una qualche energia che viene acquistata o ceduta da un corpo sotto forma di calore.

Abbiamo già osservato che, come è intuitivamente ovvio che sia, la capacità termica dipende dalla quantità di materiale di cui è costituito il campione: per un solido o un liquido si scrive in genere $C = cm$, dove c è proprio il **calore specifico** della sostanza considerata, cioè il calore da somministrare ad una quantità unitaria di sostanza (1 Kg) per farne crescere di una unità la temperatura. Per fare un esempio, che è storicamente di rilievo, il calore specifico dell'acqua (esattamente nell'intervallo di temperature tra 14.5 e

²⁹Talvolta ci si può riferire alla stessa grandezza con il nome di *massa termica*.

15.5 °C)³⁰ vale $Q = 1 \text{ Kcal}/(\text{Kg } ^\circ\text{C})$.³¹ In altre parole, se avete una quantità $m = 1 \text{ Kg}$ di acqua (praticamente un litro di acqua) alla temperatura di 14.5 °C, dovete fornire un calore, cioè un'energia, $Q = 1 \text{ Kcal} \approx 4184 \text{ J}$ per ottenere un aumento di temperatura di un grado centigrado. Se invece che riscaldare volete raffreddare il vostro campione, dovete fare in modo di sottrargli la stessa quantità di calore (e quindi $Q < 0$). Questa osservazione è stata proprio alla base della definizione di caloria.

Abbiamo quindi visto come la definizione di calore specifico sia priva di problemi nei casi in cui $\mathcal{L} = 0$, per esempio per solidi e liquidi. Se invece consideriamo un sistema che può compiere o subire lavoro, come un gas, occorre fare un po' di attenzione. Infatti la quantità di calore necessaria per aumentare di un grado la temperatura di un campione unitario di gas (e qui unitario significa in genere costituito da una sola mole) dipende dalla trasformazione compiuta, dato che parte del calore, o addirittura tutto il calore, come nelle adiabatiche, può essere sfruttato per compiere (o subire) del lavoro. Se consideriamo delle isocore ci riconduciamo, in pratica, al caso dei solidi e dei liquidi, cioè potremo scrivere $Q/(\Delta T n) = \Delta U/(\Delta T n) = c_V$, ovvero ritrovare la grandezza che avevamo già definito **calore specifico molare a volume costante**³². Ricordiamo che per i gas perfetti avevamo stabilito $c_V = (3/2)R$ nel caso di gas costituito da atomi, $c_V = (5/2)R$ per gas fatti di molecole biatomiche, e così via.

A questo punto è però chiaro che il calore specifico molare avrà un valore diverso a seconda della trasformazione considerata. Un caso rilevante è quello delle trasformazioni isobare, a pressione costante. Per un'isobara si ha infatti $\mathcal{L} = P\Delta V = nR\Delta T$.³³ Allora il calore complessivamente scambiato dal gas vale $Q = \mathcal{L} + \Delta U = nR\Delta T + nc_V\Delta T$,³⁴ da cui, ricordando la definizione (operativa) di calore specifico, si deduce

$$c_P = R + c_V . \quad (1.16)$$

Pertanto, per un gas perfetto monoatomico si ha $c_P = (5/2)R$, per un biatomico $c_P = (7/2)R$, e così via.

Prima di procedere, conviene anche definire una grandezza che ci sarà utile tra breve, e che è costruita dividendo il calore specifico a pressione costante per il calore specifico a volume costante. A questa grandezza, chiaramente adimensionale, si dà il nome di **coefficiente adiabatico** γ , ed è per definizione $\gamma = c_P/c_V = (c_V + R)/c_V = 1 + R/c_V$. Ad esempio, per un gas perfetto monoatomico si ha $\gamma = 5/3$, per un biatomico $\gamma = 7/5$, e così via³⁵.

³⁰Il calore specifico dell'acqua, come per tante altre sostanze, non è del tutto indipendente dalla temperatura, e quindi è necessario specificare l'intervallo considerato.

³¹Talvolta la kilocaloria, $1 \text{ Kcal} = 10^3 \text{ cal}$, è chiamata *grande caloria*, simbolo Cal.

³²Questo non ci stupisce: avevamo introdotto c_V proprio considerando un modello di gas contenuto in una scatola con le pareti rigide, cioè supponendo una trasformazione a volume costante!

³³L'ultimo passaggio discende direttamente dalla legge dei gas perfetti, $PV = nRT$; una variazione del primo membro eseguita a pressione costante si scrive $P\Delta V$, e corrispondentemente al secondo membro si ottiene, essendo n ed R delle costanti, $nR\Delta T$.

³⁴Ricordatevi che, essendo l'energia interna una funzione di stato dipendente solo dalla temperatura, si ha in un gas *sempre e comunque* $\Delta U = nc_V\Delta T$, a prescindere dal tipo di trasformazione effettivamente compiuta.

³⁵È interessante notare che i valori di γ per un *gas reale* sono in genere piuttosto vicini a quelli di

1.7.4 Equazione delle adiabatiche reversibili

Possiamo ora derivare la legge per le trasformazioni adiabatiche reversibili di 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 $P + dP, V + dV, T + dT$. 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: $PdV = -nc_V dT$.³⁶ Possiamo riscrivere l'equazione appena determinata nella forma:

$$dT = -\frac{1}{nc_V} PdV . \quad (1.17)$$

Scriviamo ora la legge dei gas perfetti nella forma:

$$T = \frac{1}{nR} PV , \quad (1.18)$$

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.1.18 deve valere sempre, si otterrà:

$$dT = \frac{1}{nR} (PdV + VdP) . \quad (1.19)$$

Combinando le Eqq.1.17 e 1.19 troviamo:

$$-\frac{1}{nc_V} PdV = \frac{1}{nR} (PdV + VdP) , \quad (1.20)$$

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

$$VdP = -\left(1 + \frac{R}{c_V}\right) PdV . \quad (1.21)$$

un gas perfetto, a patto che vengano debitamente considerati i gradi di libertà del sistema atomico o molecolare, che sono il parametro che entra nel principio di equipartizione dell'energia, come abbiamo stabilito nel nostro modello cinetico di gas perfetto.

³⁶Notate che abbiamo accuratamente evitato di indicare il lavoro come $d\mathcal{L}$, cosa non 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*.

Ora è facile rendersi conto, sfruttando le relazioni derivate prima, che il termine fra parentesi è uguale a γ . Riarrangiando ulteriormente in modo da portare tutti i termini che “contengono” V da un membro e quelli che “contengono” P all’altro, si ha:

$$\frac{1}{P}dP = -\gamma\frac{1}{V}dV . \quad (1.22)$$

L’Eq.1.22 è un’equazione differenziale del primo ordine a variabili separate. Praticamente essa si risolve integrando i due membri ³⁷. 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.1.22 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:

$$\ln\left(\frac{V^{-\gamma}}{V_0^{-\gamma}}\right) = \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) ; \quad (1.23)$$

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

$$PV^\gamma = P_0V_0^\gamma , \quad (1.24)$$

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” (provate a disegnarla!).

Dato che nelle adiabatiche tutte e tre le variabili di stato possono cambiare, ha senso scrivere l’equazione che lega temperatura e volume, oppure 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).

1.7.5 Esercizio: la pompa della bicicletta

È sicuramente 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

³⁷Ricordate che la primitiva della funzione $\frac{1}{x}$ integrata in dx , variabile generica, è $\ln(x)$, cioè il logaritmo naturale di x .

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 che vi è contenuto). Supponiamo allora di avere $n = 0.10$ moli di gas perfetto, che inizialmente si trovano alle condizioni $T_0 = 300$ K, $V_0 = 50\text{cm}^3$, $P_0 = 1.0 \times 10^5$ 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: $T_1 = T_0(P_0/P_1)^{(1-\gamma)/\gamma} = T_0(P_0/P_1)^{-2/7} \sim 410$ 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.

1.8 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), come vedremo negli esercizi riportati qui di seguito. 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. Ingrediente chiave del ragionamento che si fa in questi casi è quindi considerare il bilancio energetico tra diversi sistemi (due o più che siano), 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. Se si possono trascurare gli effetti dovuti al lavoro meccanico, come nel caso dei solidi e liquidi, allora il bilancio assume una forma molto semplice e comprensibile: $\sum_i \Delta U_i = 0$, cioè, limitandosi a considerare due 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: $0 = \Delta U_1 + \Delta U_2 = C_1 \Delta T_1 + C_2 \Delta T_2$. Vedremo in seguito diversi esempi di applicazione di questo tipo di bilancio; 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, è 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, il corpo funge da *sorgente termica* o, meglio, **termostato**, essendo di fatto un sistema che può scambiare calore mantenendo costante la propria temperatura. Nella modellizzazione degli esercizi, molto spesso per portare un sistema ad una data temperatura si suppone di metterlo a contatto termico con un termostato che si trova a quella temperatura.

Prima di procedere, torniamo ad occuparci dei *processi metabolici* che regolano l'assorbimento e la cessione di energia da parte di un organismo vivente, in particolare per organismi "a sangue caldo". In uno degli esercizi del capitolo dedicato al lavoro e all'energia, avevamo visto come il lavoro meccanico eseguito da 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, occorre tenere conto 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, per 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.

1.8.1 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, 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) è: $T = (m_1T_1 + m_2T_2)/(m_1 + m_2)$. Numericamente si ottiene $T = 67.5^\circ\text{C}$.

1.8.2 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 riscaldamento³⁸.)

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’ con strumenti matematici standard: $T = (m_Pc_P T_P + m_Ac_A T_A)/(m_Pc_P + m_Ac_A)$. Notate che si tratta di un’espressione simile a quella trovata per l’esercizio precedente, ma in questo caso compaiono esplicitamente i calori specifici dei due corpi. Numericamente si ottiene $T = 170^\circ\text{C}$.³⁹ Notate che l’equazione di bilancio energetico che abbiamo impiegato non ci dice nulla sul tempo necessario perché questa temperatura di equilibrio, comune ai due corpi, venga raggiunta. Il problema di determinare tale tempo richiede di impiegare un approccio diverso, in cui si stabiliscono i meccanismi di propagazione del calore, cosa che va al di fuori degli scopi di questi appunti. In ogni caso, l’assunzione che non ci siano dispersioni di calore richiede, secondo il buon senso, di stimare questo tempo; 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

³⁸Questa 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.

³⁹Se la massa termica della pietra fosse molto maggiore, per esempio se essa avesse una massa molto maggiore o se fosse realizzata con un materiale dotato di calore specifico molto maggiore, allora è evidente che la temperatura di equilibrio resterebbe molto prossima a quella di partenza della pietra, come si vede anche dall’equazione. In questo caso la pietra si comporterebbe da *termostato*.

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.

1.8.3 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 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, 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!).

1.8.4 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), e che la sua pressione iniziale (a riscaldatore spento) vale $P_0 = 3.0 \times 10^5$ Pa e la temperatura è $T_0 = 300$ K, quanto vale la pressione P_{fin} al termine del periodo di riscaldamento?

Soluzione. Vedete che questo problema, sulle prime, sembra un po' complicato. Tuttavia abbiamo tutte le conoscenze necessarie per risolverlo. Sfruttiamo tutte le informazioni del testo. 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 $\Delta U_{gas} = c_V\Delta T$, avendo indicato con ΔT la variazione

di temperatura del gas e avendo tenuto conto del fatto che si ha una sola mole di gas ($n = 1$). Quindi $\Delta T = W\Delta t/c_V$. 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, 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 $P_{fin} = 1.0 \times 10^6$ Pa (il gas ha aumentato la sua pressione).

1.9 Calore nelle transizioni di fase

In alcuni casi, 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 *fusione*, un liquido fino al punto di *ebollizione* (e, 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 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 o una cessione 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.

Questo 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". Infatti qui 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 massa considerata, per la transizione di fase, che possono essere positivi o negativi a seconda che il processo considerato sia endotermico o esotermico. A questi calori specifici, che dipendono dalla sostanza e dalle condizioni (in particolare pressione) in cui avviene il processo, si dà spesso il nome di **calori specifici latenti** (di fusione, liquefazione, vaporizzazione, etc.). 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 secondo membro dell'equazione che stabilisce il primo principio della termodinamica. Fortunatamente, questi termini servono solo quando si opera attraverso un intervallo di temperatura critica, e quindi in genere possono essere omessi. Come vedremo nell'esercizio seguente, la presenza di calori latenti non trascurabili richiede comunque un po' di cura in più quando si deve determinare la temperatura di equilibrio di un sistema a più corpi in contatto fra loro, sempre che l'intervallo di temperatura possa eventualmente comprendere una transizione di fase.

1.9.1 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'acqua⁴⁰, 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)

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 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.

Vediamo ora di determinare la temperatura di equilibrio della miscela. Dobbiamo ragionare in modo simile a quanto fatto in uno degli esercizi precedenti, ma in questo caso dobbiamo tenere conto che parte del calore fornito dal thè (che possiamo indicare come 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 thè 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 thè, ghiaccio ed

⁴⁰In realtà, il calore specifico del ghiaccio, come anche quello del vapore, è minore di circa un fattore 2 rispetto a quello dell'acqua!

acqua è sempre lo stesso, pari a c_T , 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 $T = \frac{c_T(m_T T_T + m_G T_G) - m_G X_F}{c_T(m_T + m_G)} \approx 27^\circ\text{C}$.

1.10 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") 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*, che realizzano una sorta di processo inverso rispetto alle macchine termiche⁴¹.

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 trasformazioni⁴², corrisponde all'area contenuta all'interno della curva chiusa. Notate anche che il segno del lavoro (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, è chiaro che, se vale il primo principio, in un ciclo si ha sempre $\Delta U_{tot} = 0$: infatti se il gas al termine del ciclo deve tornare 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.

⁴¹Nel seguito ci riferiremo soprattutto alle macchine termiche, tenendo comunque sempre a mente l'esistenza dei frigoriferi.

⁴²Ricordate che lavoro, energia, e calore sono grandezze *additive*, cioè per una successione di trasformazioni le grandezze totali si ottengono facendo semplici operazioni di somma.

1.10.1 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 reversibili⁴³: 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 $V_1 > V_0$. 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. Trattandosi di isocore, si ha 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 (il lavoro risulta positivo, per la scelta del verso di percorrenza, cioè per aver posto $V_1 > V_0$ e $P_0 > P_1$). Vediamo ora il calore scambiato. Ci farà comodo considerare le temperature T_A, T_B, T_C, T_D del gas nei vari 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, come nella nota precedente, o, meglio ancora, possono essere messe in relazione tra loro attraverso le equazioni delle trasformazioni considerate. Ci converrà in particolare calcolare con la legge dei gas perfetti $T_A = P_0 V_0 / (nR)$. Avremo poi: $T_B = T_A V_B / V_A$ e $T_D = T_C V_D / V_C$ (sono le due isobare) e $T_C = T_B P_C / P_B$ e $T_A = T_D P_A / P_D$ (sono le due isocore). Per definizione di c_P , si ha per le isobare: $Q_1 = n c_P (T_B - T_A)$ e $Q_3 = n c_P (T_D - T_C)$. Per le isocore, invece, se applichiamo il primo principio troviamo: $Q_2 = \Delta U_2 = n c_V (T_C - T_B)$ e $Q_4 = \Delta U_4 = n c_V (T_A - T_D)$. 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 allora minore alla somma dei moduli dei calori scambiati nelle singole trasformazioni.

1.11 Cenni sul secondo principio della termodinamica

Il primo principio della termodinamica stabilisce una relazione tra calore (assorbito o ceduto da un sistema termodinamico) e lavoro meccanico (fatto o subito dal sistema stesso). In particolare, se consideriamo trasformazioni cicliche, il primo principio ci dice

⁴³Diamo le condizioni iniziali e finali per ogni singola trasformazione fornendo i soli valori di pressione e volume, cioè le posizioni che indicano la condizione 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 $T = PV/(nR)$.

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 sempre 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. Queste considerazioni costituiscono il contenuto essenziale del **secondo principio della termodinamica**; in quanto tale, questo “principio” non ha una semplice dimostrazione, ma piuttosto esistono diversi modi di enunciarlo che spiegano direttamente fenomeni noti in natura e permettono di fare delle previsioni quantitative.

Vediamo ora di specificare meglio le affermazioni appena fatte. Nell'esercizio svolto poco sopra, sul ciclo costituito da due isobare e due isocore, abbiamo notato che il calore totale scambiato nel ciclo dal gas conteneva contributi positivi (calore assorbito dal gas) e contributi negativi (calore ceduto). Un possibile enunciato del secondo principio, generalmente attribuito a Kelvin-Planck, dice sostanzialmente che è impossibile realizzare un ciclo termico in cui non esistono “contributi negativi” al calore totale, cioè in cui il gas non incontra delle trasformazioni in cui cede calore. Di conseguenza, non è possibile avere una conversione totale del calore (ceduto da una o più sorgenti “calde”) in lavoro, dato che parte dell'energia assorbita dal gas deve essere ceduta, sotto forma di calore, ad una o più sorgenti “fredde”.

Per quantificare l'efficacia della conversione calore/lavoro, conviene introdurre l'**efficienza** (o *rendimento*) η di una macchina termica come rapporto tra il lavoro prodotto in un ciclo e il calore *assorbito* Q_{ass} (il calore che risulta essere maggiore di zero nelle varie trasformazioni che costituiscono il ciclo): $\eta = \mathcal{L}_{tot}/Q_{ass}$. Ricordando che, in un ciclo, $\mathcal{L}_{tot} = Q_{tot} = Q_{ass} + Q_{ced}$, si ha anche:

$$\eta = \frac{\mathcal{L}_{tot}}{Q_{ass}} = \frac{Q_{tot}}{Q_{ass}} = 1 + \frac{Q_{ced}}{Q_{ass}}. \quad (1.25)$$

Notate che il calore ceduto dal gas ha un segno negativo, per cui l'efficienza risulta *sempre minore di uno* (e sperabilmente maggiore di zero).

Anche senza entrare troppo nei dettagli dell'argomento, è chiaro che è possibile definire l'efficienza anche per i frigoriferi, in modo molto simile a quanto appena fatto, e analogamente, a causa del secondo principio, tale efficienza risulterà minore di uno. Per completezza, questa affermazione corrisponde alla formulazione di Clausius, che stabilisce in sostanza che la sottrazione di calore da un corpo (cioè il suo raffreddamento) impone di impiegare del lavoro e di riscaldare un corpo caldo. In effetti, i frigoriferi o i condizionatori d'aria che abbiamo talvolta nelle case si servono di motori elettrici (che producono

lavoro meccanico) ed hanno delle “serpentine” che, durante il funzionamento, vanno a temperatura piuttosto alta (segno che c'è del calore ceduto dalla macchina all'esterno).

1.11.1 Macchina e teorema di Carnot

Sulla base di quanto visto 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 è costituito da una successione di un'espansione isoterma (da P_0, V_0, T_A a P_1, V_1, T_A) seguito da un'espansione adiabatica (fino a P_2, V_2, T_B) e da una compressione isoterma (fino a P_3, V_3, T_B), e concluso 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 $T_A > T_B$).

È molto semplice calcolarsi l'efficienza del ciclo, dato che il calore viene scambiato solo nelle isoterme. Ricordate che, 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:

$$\eta = 1 + \frac{Q_{ced}}{Q_{ass}} = 1 + \frac{nRT_B \ln(\frac{V_3}{V_2})}{nRT_A \ln(\frac{V_1}{V_0})} = 1 + \frac{T_B \ln(\frac{V_3}{V_2})}{T_A \ln(\frac{V_1}{V_0})}. \quad (1.26)$$

A questo punto sfruttiamo la presenza delle due adiabatiche reversibili. Ricordando che per un'adiabatica reversibile generica si ha $TV^{\gamma-1} = \text{costante}$, 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 rimmanipolazioni, 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. 1.26 nella forma

$$\eta = 1 - \frac{T_B \ln(\frac{V_3}{V_2})}{T_A \ln(\frac{V_0}{V_1})} = 1 - \frac{T_B}{T_A}. \quad (1.27)$$

Il risultato appena ottenuto 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 “ben definita”: infatti essa è sicuramente 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 è in accordo con questa affermazione, che abbiamo prima trovato attraverso altra via, e ne dà ulteriore conferma.

Attraverso una dimostrazione induttiva, che qui non riportiamo, è possibile dimostrare il cosiddetto **teorema di Carnot**, che stabilisce che l'efficienza di questo ciclo, cioè l'espressione Eq.1.27, è la *massima ottenibile* sfruttando le due sorgenti a temperatura T_A e T_B . Notate che abbiamo composto il ciclo usando trasformazioni reversibili⁴⁴, che, per definizione, escludono qualsiasi forma di dissipazione di energia. Dunque non poter raggiungere efficienza unitaria è conseguenza non di questioni tecniche (ad esempio, ridurre gli attriti), ma è invece un limite *fondamentale*.

1.11.2 Esercizio: l'efficienza massima di un motore a scoppio

I motori a scoppio (a benzina) sono macchine termiche che sfruttano cicli termodinamici (in particolar il ciclo Otto) generalmente più complicati di quello di Carnot. Comunque è possibile individuare nelle varie fasi del motore a scoppio alcune trasformazioni che somigliano a quelle di cui abbiamo parlato finora. Ad esempio, la compressione della miscela e l'espansione del gas dopo lo "scoppio" somigliano a trasformazioni adiabatiche, dato che avvengono così rapidamente da lasciare poco tempo al calore per uscire verso l'esterno. Ovviamente un motore a scoppio è affetto da parecchi problemi, spesso di natura tecnologica (attriti, turbolenze dei gas, etc.), che rendono sicuramente irreversibili le trasformazioni coinvolte. Tuttavia ci proponiamo qui di "stimare" l'efficienza massima (ideale!) di un motore a scoppio sfruttando quanto abbiamo appreso dalla macchina di Carnot. Supponendo che la temperatura della miscela in fase di scoppio sia $T_{max} \sim 1000^\circ\text{C}$ e che la temperatura dell'acqua dell'impianto di raffreddamento sia $T_{min} \sim 100^\circ\text{C}$, quanto può valere, al massimo, 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 $\eta = 1 - T_{min}/T_{max} = 0.9$, un'ottima efficienza. Questo significherebbe ad esempio che l'uso di 1 kJ di calore (generato attraverso combustione di una certa quantità di benzina) permetterebbe di produrre 0.9 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.

1.12 Cenni sull'entropia

Per concludere l'esame del secondo principio, conviene soffermarsi su un argomento che, oltre ad avere rilievo nella termodinamica, ha significato anche in molti altri ambiti.

⁴⁴Provate, per esercizio, a vedere cosa succede se il ciclo di Carnot viene percorso in senso opposto a quello che abbiamo specificato: avrete una macchina frigorifera ideale, cioè di efficienza massima.

Questo argomento coinvolge la definizione di una nuova grandezza, che risulta essere una *funzione di stato*: l'**entropia**.

Per la definizione, partiamo dalla definizione di efficienza, Eq. 1.25, e dal valore dell'efficienza per il ciclo di Carnot, Eq. 1.27. Tenendo conto di queste espressioni e del fatto che la macchina di Carnot è "la più efficiente di tutte", potremo scrivere $1 + Q_{ced}/Q_{ass} \leq 1 - T_B/T_A$, da cui, riarrangiando: $Q_{ced}/T_B \leq -Q_{ass}/T_A$. Notiamo ora che, per come abbiamo costruito il ciclo, 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:

$$\frac{Q_A}{T_A} + \frac{Q_B}{T_B} \geq 0. \quad (1.28)$$

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 con tutte queste sorgenti e le loro temperature. Generalizzando l'Eq. 1.28 avremo $\sum_i Q_i/T_i \geq 0$, 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. Come si verifica molto spesso nella fisica, "la sommatoria diventa un integrale", cioè:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \geq 0. \quad (1.29)$$

Ragioniamo su questa equazione⁴⁵. Possiamo definire l'integrando come la variazione infinitesima di una *nuova grandezza*, l'**entropia**, che indicheremo con il simbolo S e che avrà dimensioni di un'energia su una temperatura (l'unità di misura è J/K). Possiamo cioè porre $\delta Q/T = dS$ e in generale, per una qualsiasi trasformazione non ciclica, avremo che la variazione di entropia è $\Delta S = \int_{in}^{fin} dS$, dove l'integrale è calcolato tra stato iniziale e stato finale. Notate ad esempio che per un'adiabatica *reversibile* (capiremo poi perché qui occorra specificare bene sulla reversibilità della trasformazione) non si ha scambio di calore, e quindi $\Delta S = 0$.

1.12.1 Variazione di entropia e reversibilità

L'Eq. 1.28 comprende un segno di maggiore uguale; andando a ritroso nella derivazione che abbiamo compiuto, è chiaro che l'uguaglianza tra primo e secondo membro si ha per il ciclo di Carnot, mentre altrimenti, quando l'efficienza non è massima, occorre il segno di maggiore. Il ciclo di Carnot è composto da trasformazioni *reversibili*, che sono le uniche

⁴⁵Nell'equazione appena scritta ci sono due dettagli che vanno spiegati: intanto abbiamo indicato il segno di integrale con un cerchietto sopra. Questo significa che *l'integrale 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*.

che possono consentire di affermare che la variazione di entropia in un ciclo è nulla, che cioè permettono di usare il segno di uguaglianza nell'Eq. 1.29.

Immaginiamo ora di suddividere un ciclo in due parti, la prima fatta di trasformazioni reversibili e la seconda di irreversibili (scelte in modo tale che il ciclo si chiuda e che le quantità di calore scambiate con le varie sorgenti siano uguali a quelle che sarebbero se le trasformazioni fossero reversibili). Per questo ciclo “misto” dovrà valere il segno di maggiore nell'Eq. 1.28; comparando questo risultato con quello che si otterrebbe in un ciclo puramente reversibile, si deduce che, *per ogni trasformazione* (non necessariamente ciclica) si ha: $\Delta S_{irrev} \geq \Delta S_{rev}$, cioè la variazione di entropia delle reversibili è minore (o uguale) rispetto alle irreversibili.

Da questa affermazione 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 (ma, come sappiamo, un gas a temperatura diversa da zero presenta caratteristiche microscopiche inevitabilmente disordinate). 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!

1.12.2 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 di pressione iniziali P_0, V_0 a quelli finali 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 $\Delta S = Q/T = nR \ln(V_1/V_0)$.