

## Capitolo primo

# Calore e temperatura

### I.1. Termodinamica

Il teorema di conservazione dell'energia meccanica afferma che l'energia meccanica di un sistema sottoposto a sole forze conservative non cambia nel tempo. Ad esempio, un pendolo costituito da una sbarretta pesante appesa ad uno dei suoi estremi, nel caso ideale che l'unica forza responsabile del movimento fosse la forza peso (conservativa), continuerebbe ad oscillare indefinitamente, sempre con la stessa ampiezza. In realtà, l'esperienza quotidiana ci dice che ciò non accade nella pratica: le oscillazioni del pendolo vanno smorzandosi, e, dopo un tempo più o meno lungo, esso si ferma. Ciò è imputabile a fenomeni di attrito che esercitano sul sistema forze non conservative: ad esempio forze di sfregamento che si sviluppano sull'asse orizzontale che impone alla sbarretta di ruotare intorno a un suo estremo.

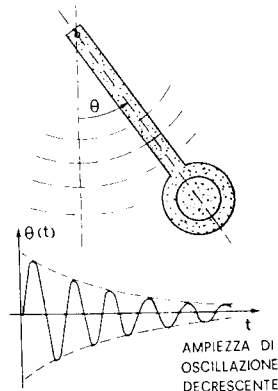
Il lavoro - negativo - compiuto da queste forze va progressivamente dissipando l'energia meccanica del sistema. Fra gli altri mille possibili esempi citiamo quello di una palla che, cadendo sul pavimento, rimbalza più volte, ma sempre meno alto; quello di un veicolo che si ferma per azione del freno, ecc.

Ogni qualvolta succede questo, cioè ogni qualvolta si dissipa energia meccanica, si riscontra sperimentalmente che si hanno fenomeni di riscaldamento in quelle parti dove le forze dissipative si esplicano; nell'esempio del pendolo, l'asse si riscalda; nel caso del veicolo, si scaldano i freni, ecc.

La termodinamica è quel capitolo della fisica che si occupa di descrivere i fenomeni di riscaldamento (detti anche «fenomeni termici») e la loro relazione con i fenomeni meccanici. Più in generale, la termodinamica studia i fenomeni termici in relazione ad altre forme di energia.

### I.2. Temperatura

La descrizione dei fenomeni termodinamici richiede, innanzi tutto, che si renda quantitativo il criterio con cui sensorialmente si distin-



Dissipazione dell'energia meccanica

Riscaldamento

Termodinamica

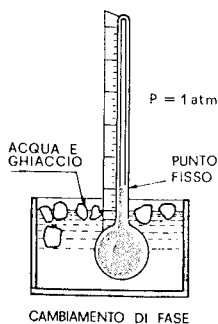
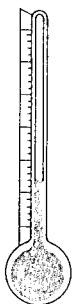
Stato termico

STUDIO DI TERMODINAMICA  
A. R. ...

Temperatura

Dilatazione termica

Principio zero della termodinamica



Temperatura centigrada o Celsius

gue il diverso stato termico in cui lo stesso corpo può trovarsi (caldo, tiepido, freddo).

La grandezza fisica che descrive lo stato termico di un corpo (solido, liquido o gassoso) si dice *temperatura*.

La definizione operativa di temperatura può procedere nel modo seguente:

- a) sulla base di sensazioni tattili si crea, per gli stati termici, una grossolana scala che va dal freddo, al tiepido al caldo;
- b) si osserva che, fissata l'attenzione su un corpo qualsiasi, a diversi suoi stati termici corrispondono dimensioni geometriche diverse (fenomeno della dilatazione termica);
- c) si osserva (a questo livello, di fatto, si intuisce e poi tutti i fatti confermeranno) che *due corpi inizialmente in stati termici diversi, se posti in contatto, dopo un certo tempo finiscono per trovarsi in uno stato termico comune* (stato termico di *equilibrio*); questo viene anche detto *principio zero* della termodinamica;
- d) si costruisce una piccola ampolla di vetro (bulbo) collegata ad un lungo cilindro di sezione piccola e costante (capillare); la si riempie parzialmente di mercurio e la si sigilla (dopo avere prodotto in essa il vuoto pneumatico);
- e) ponendo a contatto questo dispositivo con corpi in diversi stati termici, ad equilibrio raggiunto il mercurio invade il capillare per diverse lunghezze; in questo modo si è realizzato un individuatore di stati termici;
- f) con tale individuatore di stati termici si osserva che, una volta fissata la pressione, i cambiamenti di fase di una sostanza pura (per esempio da solida a liquida) avvengono sempre allo stesso stato termico (cioè con il mercurio che si pone sempre allo stesso livello nel capillare);
- g) si definisce una *scala termometrica* fissando il valore zero per il livello del mercurio quando il bulbo è in contatto termico con una miscela di acqua liquida e ghiaccio alla pressione di una atmosfera e fissando il valore 100 per il livello del mercurio quando il bulbo è a contatto con acqua bollente (passaggio di stato liquido-vapore) alla pressione di 1 atm.;
- h) dividendo il tratto che separa lo zero dal cento sul capillare in cento parti uguali si è costruito uno strumento capace di attribuire un numero detto *temperatura in gradi centigradi* ( $^{\circ}\text{C}$ ), ad ogni stato termico di un corpo (almeno quando questa sia compresa tra zero e cento gradi centigradi).

Vedremo in seguito come la scala termometrica possa essere estesa al di fuori dell'intervallo  $0^{\circ}\text{C} - 100^{\circ}\text{C}$ . Vedremo anche come esistano termometri diversi da quello a mercurio (liquidi termometrici diversi, oppure gas); ed anche come si possa misurare una temperatura basandosi su proprietà diverse della materia (resistività elettrica, pressione, ecc.).

La scala termometrica sopra definita si chiama scala centigrada (o Celsius).

SCALA CENTIGRA

È abbastanza diffuso anche l'uso della scala Fahrenheit, che è legata alla scala centigrada dalla seguente relazione:

$$t_{\text{Fahrenheit}} = 32 + \frac{9}{5} t \text{ (}^\circ\text{C)} \quad (\text{I.1})$$

(ad esempio  $t = 0^\circ\text{C} \rightarrow t_{\text{Fahrenheit}} = 32^\circ\text{F}$   
 $t = 100^\circ\text{C} \rightarrow t_{\text{Fahrenheit}} = 212^\circ\text{F}$ )

Scala Fahrenheit

Più avanti introdurremo anche la scala Kelvin.

### I.3. Sistemi termodinamici $\Rightarrow$ SISTEMI MACROSCOPICI

Un sistema fisico (un solido, un liquido, un gas, una soluzione satura o non, ecc.) sufficientemente grande da essere osservabile direttamente dai nostri sensi è detto un sistema macroscopico.

Un sistema macroscopico è costituito da un numero grandissimo di costituenti microscopici (gli atomi, le molecole). Tuttavia non è né utile né possibile descrivere il comportamento di un sistema macroscopico specificando lo stato di moto di ciascuno dei suoi costituenti microscopici. Un sistema macroscopico viene descritto invece ricorrendo a parametri macroscopici di insieme, che descrivono le caratteristiche utili del sistema nel suo complesso, o di porzioni macroscopiche di esso. Tali parametri sono detti variabili termodinamiche o parametri di stato.

Parametri di stato sono ad esempio il volume, la pressione, la densità, la temperatura, la concentrazione di un particolare sale in una soluzione, ecc. Vedremo più avanti che il valore dei vari parametri di stato è riconducibile a proprietà microscopiche mediate (o sommate) su porzioni macroscopiche del sistema. Un sistema macroscopico, quando viene descritto attraverso i parametri di stato, è detto anche un sistema termodinamico.

Sistema macroscopico

PARAMETRI DI STATO  
 CARATTERISTICHE UTILI DEL SISTEMA

Variabili termodinamiche o parametri di stato

Sistema termodinamico

### I.4. Sistemi termodinamici chiusi e sistemi isolati

Un sistema viene detto chiuso se non scambia materia con l'ambiente. Ad esempio l'acqua che bolle in una pentola aperta non è un sistema chiuso: a causa dell'evaporazione una parte dell'acqua si disperde nell'ambiente.

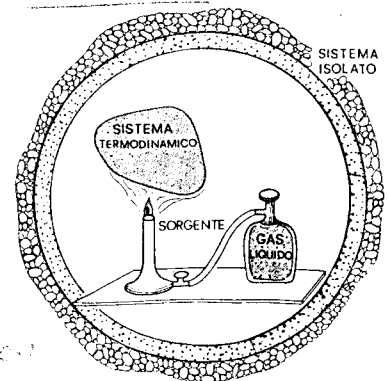
Un sistema viene detto isolato se non scambia né energia né materia con l'ambiente. Poiché vedremo che anche uno scambio di calore comporta scambio di energia, per essere isolato un sistema non deve dunque - in particolare - scambiare nemmeno calore con l'ambiente. La Terra, ad esempio, è un sistema che (trascurando il fenomeno dei meteoriti, delle polveri e dei raggi cosmici) può essere considerato sostanzialmente chiuso. Ma non è un sistema isolato: esso riceve energia dal Sole, e disperde energia termica - nella forma di radiazione infrarossa - verso lo spazio cosmico.

I sistemi con cui un sistema non isolato scambia energia sono detti le sue sorgenti.

Il sistema e le sue sorgenti rappresentano, nel loro insieme, un sistema isolato (se le sorgenti scambiano energia solo con quel sistema).

Sistema chiuso

Sistema isolato



SISTEMA ISOLATO  $\Rightarrow$  QUEL NON SCAMBIA NE ENERGIA NE MATERIA CON L'AMBIENTE

## I.5. Stati di equilibrio termodinamico

Lo stato di un sistema termodinamico è noto, quando è noto il valore che i parametri di stato hanno in ogni punto del sistema. Se il valore dei parametri di stato è costante nel tempo, lo stato si dice *stazionario*.

In generale, i sistemi che studieremo saranno in interazione con l'ambiente e ne saranno influenzati. Per esempio, il sistema considerato potrà essere a contatto con un corpo a temperatura diversa, oppure l'ambiente circostante potrà esercitare delle forze sul sistema stesso, ecc. Queste ed altre interazioni potranno produrre dei cambiamenti allo stato (cioè ai parametri di stato) del sistema considerato.

Si dice che un sistema termodinamico chiuso è in uno *stato di equilibrio termodinamico* quando si sia realizzato:

a) *l'equilibrio meccanico* fra le forze che il sistema esercita sull'ambiente esterno e le forze esterne agenti sul sistema.

Per esempio, un gas in un cilindro munito di pistone mobile esercita sulle pareti delle forze, a causa dei numerosi urti delle sue molecole contro le pareti stesse. Perché il pistone non si sollevi è necessario applicare dall'esterno una forza  $F_{est}$  che faccia equilibrio alla forza interna da parte del gas. In queste condizioni lo stato termodinamico del gas è definito dai parametri di stato pressione, volume, temperatura, numero di moli (cioè massa).

In assenza di equilibrio meccanico il pistone si muoverebbe, e nel gas si potrebbero formare vortici o comunque disuniformità di pressione che non consentirebbero di definire lo stato del gas con un unico valore del parametro di stato pressione;

b) *l'equilibrio termico* tra le varie parti del sistema considerato, nonché fra questo e l'ambiente esterno. Ciò vuol dire che tutte le parti del sistema sono alla stessa temperatura, che coincide con la temperatura dell'ambiente. Se ci fosse differenza di temperatura tra il sistema (per esempio liquido) e l'ambiente esterno (per esempio per contatto di un punto del recipiente che contiene il liquido con un corpo a maggior temperatura), la temperatura locale del liquido vicino al punto di contatto crescerebbe, così come le dimensioni geometriche (volume) della porzione di liquido riscaldato. Di conseguenza la densità locale diminuirebbe e, per la spinta di Archimede, una massa di liquido migrerebbe verso l'alto (meccanismo di convezione). In questo fenomeno la temperatura non sarebbe uniforme all'interno del sistema ed il parametro di stato temperatura non sarebbe adeguato, con un unico valore, a descrivere lo stato dell'intero sistema;

c) *l'equilibrio chimico*, che garantisce che non sono in corso reazioni che alterino la composizione relativa del sistema. In questa situazione per un sistema, per esempio, a due componenti, basta dare i valori  $n_1$  ed  $n_2$  del numero di moli dei due componenti per descrivere completamente lo stato complessivo del sistema dal punto di vista chimico.

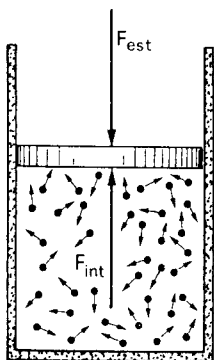
*Un sistema termodinamico, se lasciato isolato per un tempo sufficientemente lungo, raggiunge uno stato di equilibrio termodinamico.*

È chiaro che uno stato di equilibrio termodinamico è perfettamente descritto tramite un numero limitato di parametri di stato che assumono di norma lo stesso valore in ogni punto del sistema termodinamico considerato.

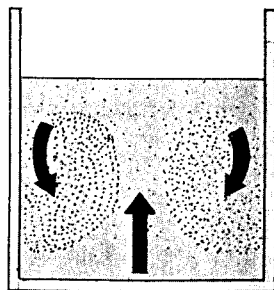
Stato stazionario

Equilibrio termodinamico

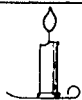
Equilibrio meccanico



Equilibrio termico



NON EQUILIBRIO TERMICO



Equilibrio chimico

La precedente osservazione non esclude che, per sistemi di grandi dimensioni, pure in equilibrio, si abbiano disuniformità di certi parametri di stato (ma non della temperatura). Basti pensare alla variazione di pressione atmosferica con la quota, oppure all'andamento della pressione con la profondità  $z$  di un liquido pesante in equilibrio (legge di Stevino:  $P(z) = P_0 + \rho g z$ ).

In questi casi l'approccio termodinamico richiede che si considerino porzioni di sistema all'interno delle quali il valore dei parametri di stato non vari apprezzabilmente (vedi § 1.8).

Lo studio dei meccanismi attraverso i quali lo stato di un sistema macroscopico può essere fatto variare, è argomento della termodinamica. È osservazione comune che tali meccanismi possono essere di varia natura: può trattarsi di lavoro di forze di attrito, di reazioni chimiche, di passaggio di corrente elettrica, ecc.

È di particolare interesse il caso in cui la variazione di stato del sistema avvenga per *interazione con corpi a temperatura diversa* (interazione per contatto o a distanza). Si dice allora che fra il sistema e tali corpi si realizza uno scambio di *calore*, una grandezza fisica di cui andiamo a dare, nel paragrafo che segue, la definizione operativa.

## 1.6. Calore

Se due sistemi  $A$  e  $B$  a temperatura diversa -  $t_A$  e  $t_B$  rispettivamente - vengono posti a contatto termico, i loro rispettivi stati si influenzano a vicenda: all'equilibrio, se non intervengono cambiamenti di stato di aggregazione, essi raggiungono uno stato caratterizzato dalla stessa temperatura - chiamiamola  $\bar{t}$  - intermedia fra  $t_A$  e  $t_B$ . Durante questo processo qualcosa è passato da un sistema all'altro, qualcosa che è capace di provocare fenomeni a volte molto evidenti. Se uno dei sistemi è costituito, ad esempio, da un gas contenuto in un cilindro con pistone, il pistone può sollevarsi compiendo lavoro. Quel «qualcosa» - che i primi sperimentatori chiamavano «fluido calorico» - si chiama *calore*.

Lo strumento usato per misurare il calore si chiama *calorimetro*. Esistono diversi tipi di calorimetri che, pur se basati su fenomeni diversi, sono tuttavia fra di loro sostanzialmente equivalenti. Noi ci riferiremo al calorimetro a ghiaccio.

Se un recipiente contiene una miscela di acqua e ghiaccio fra di loro in equilibrio (sappiamo che tale miscela si trova a una temperatura di  $0^\circ\text{C}$ ) e se il recipiente viene posto per un certo tempo a contatto con un sistema più caldo (ad esempio esso viene disposto sulla fiamma di un fornello) si riscontra che una parte del ghiaccio fonde, senza tuttavia che cambi la temperatura della miscela (fino a che tutto il ghiaccio non sia sciolto).

Il calore che il recipiente (il calorimetro) ha ricevuto è misurato, per definizione, dalla quantità di ghiaccio che si è fuso.

Fra i vari modelli di calorimetro a ghiaccio alcuni, molto sofisticati come ad es. il calorimetro di Bunsen, consentono una misura assai precisa della quantità di ghiaccio disciolta.

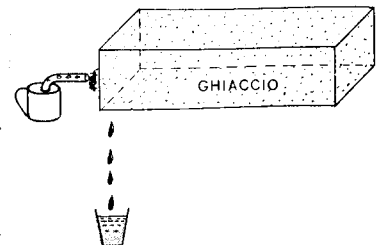
Come unità di misura del calore, per lungo tempo la più usata è stata la *caloria*, definita come la quantità di calore che va sottratta a un grammo d'acqua per fare scendere la sua temperatura da  $15,5^\circ\text{C}$  a  $14,5^\circ\text{C}$ .

Calore

Calorimetro



Calorimetro a ghiaccio



Caloria

Calore latente di fusione del ghiaccio  $\lambda_g = 79,7 \frac{\text{cal}}{\text{g}}$

Equivalente meccanico della caloria.

$$J = 4,186 \frac{\text{joule}}{\text{cal}}$$

Convenzione sul segno del calore

Trasformazioni termodinamiche

Trasformazioni fra stati di equilibrio

Termodinamica degli stati di equilibrio

Trasformazioni cicliche

Trasformazioni quasi statiche

La taratura del calorimetro a ghiaccio può essere effettuata tenendo conto che per sciogliere un grammo di ghiaccio a 0 °C sono necessarie circa 79,7 calorie. Si può dire - come preciseremo meglio in seguito - che il calore è energia che si scambia tra corpo e ambiente solo in virtù della differenza di temperatura tra corpo e ambiente (essendo implicati, come vedremo, tre principali meccanismi di scambio: conduzione, convezione, irraggiamento).

Oggi si va sempre più diffondendo l'adeguamento alla convenzione internazionale che suggerisce di misurare il calore nelle stesse unità della energia meccanica, cioè in joule. Anticipando i risultati degli esperimenti per la misura dell'equivalente meccanico della caloria, diciamo che una caloria equivale a  $4,1855 \pm 0,0004$  joule.

Disponendo della definizione operativa di temperatura e calore, cioè avendo definito il modo in cui tali grandezze si misurano, siamo ora in grado di studiare le leggi fenomenologiche che regolano i processi di trasferimento e trasformazione del calore. Per quanto riguarda il segno da attribuire al calore scambiato da un corpo, si conviene di considerare *positivo il segno del calore se ricevuto (o assorbito) dal corpo, nel senso che, per effetto unicamente di quello scambio, il corpo aumenterebbe la sua temperatura* (in assenza di cambiamenti di stato di aggregazione). Viceversa per il segno negativo.

## I.7. Trasformazioni termodinamiche

Quando un sistema termodinamico cambia stato (cioè quando cambia nel tempo il valore dei suoi parametri di stato) si dice che il sistema subisce una *trasformazione*.

Definiamo qui di seguito alcune importanti categorie di trasformazioni.

**Trasformazioni fra stati di equilibrio.** Chiameremo così quelle trasformazioni che portano il sistema da uno stato iniziale di equilibrio a uno stato finale anch'esso di equilibrio. Poiché un sistema isolato inizialmente in equilibrio permane in tale stato, evidentemente durante una trasformazione di questo tipo il sistema non può essere isolato: esso scambierà energia con l'ambiente, in generale sia nella forma di lavoro (meccanico, elettrico, ecc.) che l'ambiente compie su di esso (o viceversa), sia nella forma di calore. La *termodinamica degli stati di equilibrio*, che tratta questo tipo di trasformazioni, si occupa delle relazioni che intercorrono fra i parametri nello stato iniziale e finale che il sistema assume rispettivamente prima e dopo la trasformazione, e l'energia che nelle varie forme il sistema scambia con l'ambiente durante la trasformazione; disinteressandosi tuttavia - in generale - della descrizione del sistema mentre la trasformazione ha luogo.

**Trasformazioni cicliche.** Una trasformazione si dice ciclica se lo stato iniziale e quello finale sono fra di loro identici.

**Trasformazioni quasi statiche.** Sono definite come trasformazioni durante le quali il sistema passa solo attraverso stati di equilibrio. In natura non esistono trasformazioni quasi statiche: esse rappresentano una schematizzazione teorica cui le trasformazioni reali possono più o meno avvicinarsi.

narsi. La trattazione delle trasformazioni quasi statiche può essere fatta in maniera semplice e univoca e rappresenta un interessante caso limite per le trasformazioni reali.

Consideriamo l'esempio della compressione di un gas contenuto in un cilindro metallico con pistone, in contatto termico con un ambiente a temperatura  $t_A$  uniforme e costante. Affinché il pistone scenda comprimendo così il gas, è necessario che esso eserciti sul gas una pressione superiore a quella che nello stato iniziale il gas esercita sul pistone. Per ottenere ciò si metterà, ad esempio, sul pistone un peso. La trasformazione che ne risulta non è quasi statica. Mentre infatti il pistone scende il gas non è in uno stato di equilibrio né interno né con l'ambiente: esso ha localmente velocità diversa da zero, ed ha una temperatura ed una pressione diversa da punto a punto.

La compressione si avvicinerebbe al limite quasi statico se sul cilindro venissero disposti, in lenta serie uno dopo l'altro, dei piccoli pesi; in modo che anche durante la trasformazione il gas fosse (dal punto di vista macroscopico) praticamente fermo, fosse sempre in ogni sua parte alla temperatura  $t_A$ , e avesse sempre in ogni istante una pressione uniforme pari a quella (lentamente variabile) che il pistone esercita su di esso.

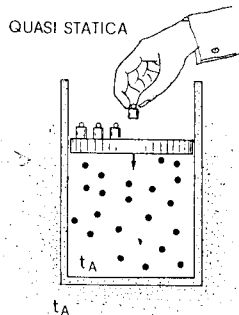
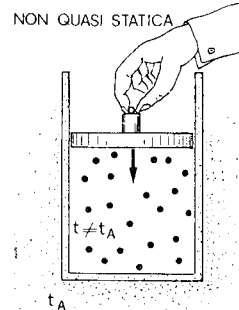
**Trasformazioni reversibili.** Nel passare da uno stato iniziale ad uno stato finale, attraverso una serie di stati intermedi, un sistema interagisce in vario modo con l'ambiente esterno. Potrà essere scambiato del calore con certe sorgenti (assorbito o ceduto) ed inoltre dei dispositivi esterni (ad esempio meccanici) potranno compiere del lavoro sul sistema cambiando il loro stato energetico (pesi che scendono, molle che si scaricano, energia cinetica che si riduce per effetto di forze di attrito, batterie che si scaricano, ecc.).

La trasformazione si dice *reversibile* se è possibile eseguire (praticamente o concettualmente) una trasformazione che riporti il sistema allo stato iniziale, seguendo a ritroso la stessa sequenza di stati intermedi che il sistema ha seguito nella trasformazione diretta dallo stato iniziale a quello finale, con le seguenti condizioni:

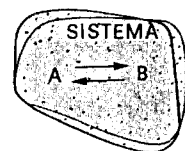
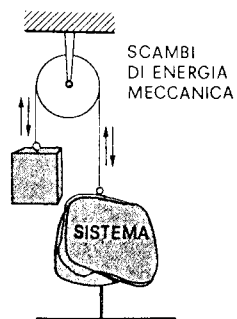
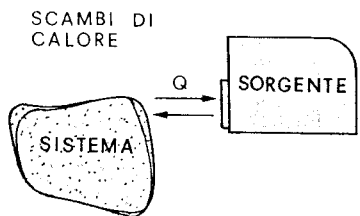
- le sorgenti di calore recuperano le quantità di calore scambiate nella trasformazione diretta (nel senso che gli scambi di calore che avvengono nella trasformazione inversa coinvolgono le stesse quantità di calore che si erano scambiate nella trasformazione diretta, ma con i segni cambiati);
- i dispositivi esterni, lavorando all'inverso, recuperano l'energia che avevano spesa nella trasformazione diretta (pesi che salgono, molle che si ricaricano, energia cinetica che ricresce, batterie che si caricano, ecc.);
- null'altro avviene.

In sintesi, si può dire che una trasformazione è reversibile se si sviluppa in modo tale che, a trasformazione conclusa, il sistema stesso e l'ambiente esterno possano essere ricondotti alle situazioni iniziali rispettive, per semplice inversione del segno delle interazioni fra sistema ed ambiente e senza che avvengano altri cambiamenti nell'universo.

Da ciò che seguirà, ed in particolar modo dalle conseguenze del secondo principio della termodinamica, si vedrà che le trasformazioni naturali implicano sempre qualche grado di irreversibilità. Potrà trattarsi di irreversibilità meccanica (attriti), irreversibilità termica (distribuzioni di temperatura non uniformi) od irreversibilità chimica (reazioni spontanee).



Trasformazioni reversibili



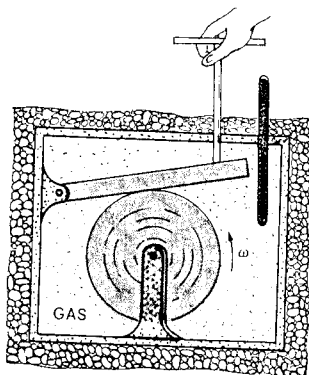
REAZIONI CHIMICHE

TRASFORMAZIONE IN REVERSIBILE ==> SOSTA...

Trasformazioni irreversibili

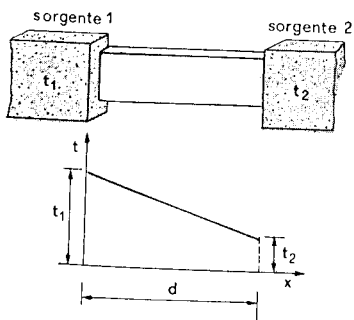
non equilibrio

effetti dissipativi

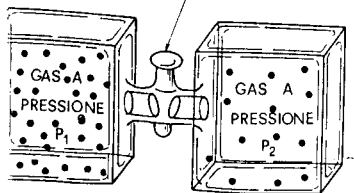


Trasformazione quasi statica con attrito

Trasformazioni spontanee



VINCOLO TERMODINAMICO INTERNO



Le trasformazioni irreversibili, in ogni caso, mostrano le seguenti caratteristiche:

- o non sono sequenze di infiniti stati di equilibrio (dunque non si realizza l'equilibrio meccanico, termico e chimico per ogni stato della trasformazione);
- o subentrano effetti dissipativi (attriti, viscosità, deformazioni anelastiche, resistenza elettrica, ecc.);
- oppure accadono entrambe le cose a) e b).

Dunque una trasformazione reversibile deve svolgersi in modo quasi-statico, ma anche senza apprezzabili effetti dissipativi.

Possiamo, a titolo di esempio, immaginare una trasformazione quasi-statica che non è reversibile. Un volano ruota inizialmente all'interno di una scatola isolata termicamente dall'esterno, con velocità angolare data. Il gas e tutto l'apparato si trovano ad una certa temperatura iniziale.

A partire da questa situazione, si agisce ora dall'esterno con una forza piccolissima che spinge un freno contro il volano ruotante. Si può immaginare un'azione lentissima del freno, che porta in un tempo idealmente infinito il volano allo stato di quiete ed il gas ed il sistema ad una temperatura superiore a quella iniziale. Con qualche accorgimento si può pensare che la trasformazione sia quasi-statica.

Tuttavia la trasformazione non è reversibile. Invertendo la direzione della forza frenante (unico agente esterno sul sistema considerato), il freno si stacca dal volano, ma la trasformazione non si inverte ed il sistema non si raffredda, mentre il volano riprende a ruotare con velocità angolare via via crescente.

Di fatto la trasformazione contiene un processo intrinsecamente irreversibile, che coinvolge forze dissipative (attrito tra volano e freno).

**Trasformazioni spontanee.** A partire da uno stato di equilibrio, un sistema termodinamico può allontanarsi da esso per portarsi in un altro stato (di equilibrio o no) solo se il sistema stesso non è isolato. Partendo però da uno stato lontano dall'equilibrio, il sistema, lasciato isolato, compie spontaneamente una trasformazione portandosi in uno stato di equilibrio. Una tale trasformazione si chiama, per l'appunto, trasformazione spontanea. Ad esempio, consideriamo una sbarretta metallica i cui estremi siano posti a contatto termico con due sorgenti, alle temperature rispettivamente  $t_1$  e  $t_2$  ( $t_1 \neq t_2$ ). La sbarretta si porta, a regime, in uno stato stazionario: la sua temperatura, costante nel tempo in ogni punto, non è però uniforme, poiché varia linearmente fra  $t_1$  e  $t_2$  andando da un estremo all'altro.

A partire da questo stato iniziale, isoliamo il sistema (allontanando le sorgenti). Il sistema compie allora una trasformazione spontanea che lo porta nello stato di equilibrio caratterizzato da una temperatura uniforme intermedia fra  $t_1$  e  $t_2$ .

Notare che una trasformazione spontanea non è quasi-statica (durante la trasformazione il sistema non è in equilibrio, e lo raggiunge solo nello stato finale).

Un caso particolare di trasformazioni spontanee si ha quando vengono fatte interagire fra di loro due parti del sistema, ciascuna delle quali sia per proprio conto in equilibrio, ma che non siano inizialmente in equilibrio fra di loro: ad esempio, si elimina un diaframma termicamente isolante che separa due parti del sistema, una a temperatura  $t_1$  ed una a temperatura  $t_2$ ; oppure si apre il rubinetto che separa due recipienti contenenti gas a pres-



sione diversa,  $P_1$  e  $P_2$ . Quando si fa ciò, si usa dire che si *elimina un vincolo* (termodinamico) *interno al sistema*.

**Trasformazioni lontane dall'equilibrio.** Può accadere che un sistema termodinamico che si trasforma rimanga sempre lontano dall'equilibrio. Ciò accade di norma quando il sistema non è isolato né chiuso: ad esempio l'atmosfera terrestre o una sua parte; l'acqua che scorre in un fiume, ecc. La termodinamica dei sistemi lontani dall'equilibrio è un capitolo della fisica che si è aperto solo in tempi relativamente recenti (qualche decennio fa) ed è a tutt'oggi tutt'altro che consolidato. Ad esso dedicheremo solo qualche riga in questo libro.

Trasformazioni lontane dall'equilibrio

### 1.8. Variabili di stato intensive ed estensive

Dei parametri di stato precedentemente definiti (o ai quali abbiano più sopra accennato) alcuni sono detti *intensivi* ed altri *estensivi* (o additivi).

Parametri intensivi

Sono intensivi quei parametri (come la temperatura  $t$ , la pressione  $P$ , la densità  $\rho$ , ecc.) che *caratterizzano proprietà locali* del sistema: se essi hanno un certo valor medio in una certa porzione del sistema, il loro valore puntuale (in generale diverso da zero) lo si ottiene facendo tendere a zero, intorno al punto considerato, il volume di quella porzione.

I parametri *estensivi* caratterizzano invece delle *quantità additive*: se essi hanno un certo valore in una porzione del sistema e un altro valore in un'altra porzione, mettendo insieme le due porzioni il relativo valore del parametro estensivo è pari alla somma del valore che aveva su ciascuna delle due porzioni (e non pari alla media come nel caso dei parametri intensivi). Parametri estensivi sono ad esempio la massa, il volume, l'energia, ecc.

Parametri estensivi

La termodinamica fa uso di svariate funzioni di stato. Definiremo nel corso del libro le funzioni di stato energia interna, entropia, entalpia, energia libera, entalpia libera: queste sono tutte grandezze estensive.

È spesso comodo, per le grandezze estensive, introdurre il loro *valore specifico*, riferito cioè all'unità di massa  $m$  (o all'unità di volume  $V$ ); non di rado la massa viene misurata in moli, e le relative grandezze specifiche vengono allora dette *grandezze molari*.

Valori specifici dei parametri estensivi

I valori specifici delle grandezze estensive sono grandezze intensive.

Il calcolo delle funzioni di stato è particolarmente semplice quando abbiamo a che fare con stati di equilibrio, e più precisamente con stati per i quali i parametri intensivi abbiano lo stesso valore in ogni posizione del sistema.

Grandezze molari

Se con  $u$ , ad esempio, indichiamo l'energia interna specifica e con  $U$  l'energia interna totale del sistema, si può scrivere (essendo  $dm$  l'elemento di massa):

Funzioni dei parametri di stato. Loro calcolo per stati di equilibrio e non.

$$U = \int u(t, P, \dots) dm \quad [1.2]$$

dove l'integrale è esteso a tutto il sistema.

Se i parametri intensivi hanno lo stesso valore in ogni punto del sistema, allora la [1.2] si riduce a

$$U = \int u(t, P, \dots) dm = m \cdot u(t, P, \dots) \quad [1.3]$$

In questo caso, è usuale scrivere, quando possibile, i parametri intensivi (ad esempio densità, concentrazione) in termini del volume complessivo  $V$  del sistema (oltreché della massa del sistema e/o di alcuni suoi componenti).

Quando invece il sistema non si trova in uno stato di equilibrio, il calcolo delle funzioni di stato richiede il ricorso diretto alla [1.2].

Un caso intermedio notevole, cui si è già accennato nel paragrafo 1.7, è quello di un sistema costituito da due parti (1) e (2) (di massa  $m_1$  ed  $m_2$  rispettivamente), ciascuna delle quali sia in equilibrio interno, ma non in equilibrio fra di loro. In questo caso, il calcolo della funzione di stato considerata (ad esempio dell'energia interna) si riduce a

$$U = m_1 u(t_1, P_1, V_1, m_1 \dots) + m_2 u(t_2, P_2, V_2, m_2 \dots) \quad [1.4]$$

dove  $t_1, P_1, V_1, m_1 \dots$  sono i valori di temperatura, pressione, volume, massa ... della parte (1); e  $t_2, P_2, V_2, m_2 \dots$  i valori che gli stessi parametri hanno per la parte (2) del sistema.

Sistemi formati da più parti

Lavoro

### 1.9. Lavoro in una trasformazione termodinamica

Un sistema termodinamico è racchiuso in un certo volume delimitato da una superficie esterna (pareti del recipiente che contiene il sistema in esame).

Attraverso questa superficie di contorno il sistema interagisce con l'ambiente esterno. Per il terzo principio della dinamica vi è punto per punto uguaglianza in modulo (e segno opposto) fra le forze che il sistema esercita sulle pareti del recipiente e le forze che l'ambiente esterno, pareti incluse, esercita sul sistema termodinamico stesso.

Se il sistema cambia il suo volume, le forze applicate alla superficie di contorno del sistema spostano il loro punto di applicazione e quindi compiono del lavoro meccanico.

Per esempio, se un sistema gassoso, contenuto in un cilindro munito di pistone di area  $S$ , si espande in maniera quasi statica sollevando il pistone di una quantità  $dh$ , la forza applicata al pistone da parte del gas per effetto degli urti delle molecole sul pistone, sposta il suo punto di applicazione e quindi compie un lavoro

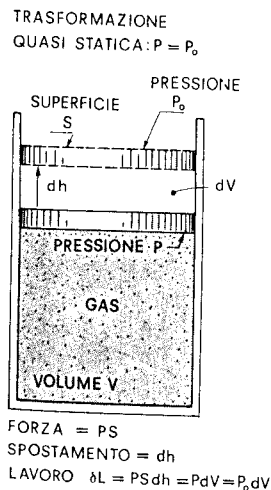
$$\delta L = (P_0 S) \cdot dh \quad [1.5]$$

essendo  $P_0 S$  pari proprio alla forza esercitata dal gas sulla parete di area  $S$ . Indicando con  $dV = S dh$  la variazione di volume del gas, la [1.5], si può scrivere come:

$$\delta L = P dV \quad [1.6]$$

Questa espressione del lavoro elementare di espansione di un gas - è bene ribadirlo - ha significato se la quantità  $P$  (pressione del gas) ha un certo valore definito per tutto il gas (uniformità di  $P$  su tutto il volume del gas). Ciò implica che il gas debba trovarsi in uno stato di equilibrio (trasformazione quasi-statica).

Lavoro in una espansione



Lavoro elementare in una espansione quasi statica

*Lavoro elementare in una espansione quasi statica*

Se il gas non è in uno stato di equilibrio, si può, ovviamente, parlare ancora di lavoro di espansione. Solo che, in questo caso, il calcolo del lavoro deve essere eseguito tenendo conto delle forze esterne al sistema e non della pressione interna, che non è univocamente definita durante l'espansione.

Ad esempio: supponiamo di avere un gas racchiuso in un cilindro munito di pistone, ad una pressione interna tripla della pressione atmosferica. La pressione sul pistone, supposto di massa trascurabile, sia, dalla parte esterna, pari alla pressione atmosferica  $P_0$ . Il pistone è mantenuto nella sua posizione da un opportuno blocco. Il volume del gas è inizialmente  $V$ .

Se si sblocca il pistone, la differenza di pressione tra le due facce fa sì che il pistone salga bruscamente fino ad incontrare un nuovo blocco che limita la sua corsa al momento in cui il volume è - ad esempio - raddoppiato.

A causa della rapidità della trasformazione, gli stati intermedi non sono di equilibrio termodinamico, e la pressione  $P$  del gas non è definita.

Il calcolo del lavoro associato alla trasformazione considerata si esegue tenendo conto che la forza esterna sul sistema è dovuta solo alla pressione  $P_0$  (costante durante la trasformazione) includendo eventualmente in  $P_0$  anche il contributo dovuto al peso del pistone; il lavoro sarà pertanto  $L = P_0 \cdot \Delta V$  (essendo  $\Delta V$  la variazione di volume).

Nel caso in cui il sistema che cambia volume sia di forma qualsiasi, il lavoro elementare associato ad una variazione complessiva di volume  $dV$  sarà dato dalla somma (integrale) dei lavori elementari che le forze  $dF = P dS$  compiono nello spostare il loro punto di applicazione di tratti infinitesimali di altezza  $dh$ . Sommando su tutta la superficie di contorno  $S$  si avrà:

$$\delta L = \int_S P dS dh = P \int_S dS dh = P dV \quad [I.7]$$

( $dV$  è rappresentato dall'area tratteggiata in figura). Anche in questo caso vale evidentemente la distinzione che sopra abbiamo fatto fra trasformazioni quasi statiche e non.

Più in generale, è possibile che il sistema interagisca con l'ambiente esterno in modo che si esegua del lavoro anche in assenza di variazioni di volume del sistema stesso. Ciò accade, per esempio, quando il sistema interagisce con l'ambiente tramite forze di attrito; oppure quando sono attivi dei meccanismi di interazione elettromagnetica o gravitazionale, ecc.

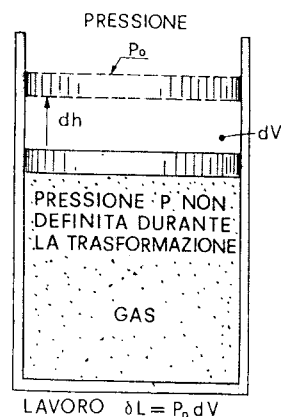
Per stabilire il segno algebrico da attribuire al lavoro nel caso di azioni meccaniche si considera la forza che il sistema esercita sull'ambiente esterno. Se tale forza sposta il suo punto di applicazione concordemente al suo verso, il lavoro viene convenzionalmente assunto come positivo; e viceversa nel caso di spostamento in verso opposto.

Nel caso di cambiamenti di volume di un sistema, ad una espansione (variazione positiva di volume) corrisponde un lavoro positivo (la forza derivante dalla pressione e lo spostamento del suo punto di applicazione sono concordi); viceversa nel caso di una compressione.

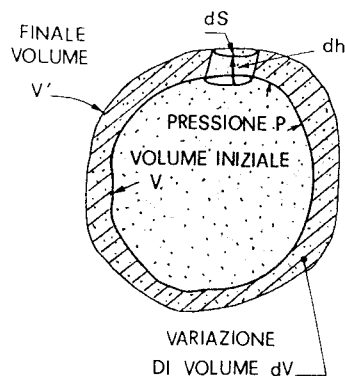
Nel caso di forze di attrito, il segno del lavoro è stabilito considerando la forza che il sistema, considerato fermo, esercita sui corpi esterni a contatto, in relazione agli spostamenti dei corpi esterni rispetto al sistema stesso. Per esempio, consideriamo come sistema un freno che interagisce con un ambiente esterno rappresentato da un volano rotante. Lo sposta-

Lavoro elementare in una espansione non quasi statica

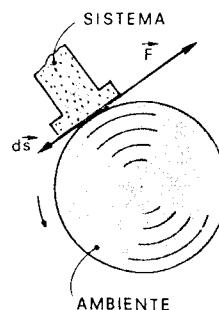
TRASFORMAZIONE NON QUASI STATICA

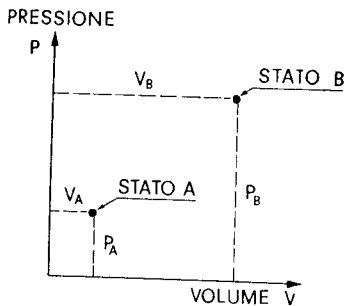


Lavoro di espansione per un sistema di forma qualsiasi



Convenzione sul segno del lavoro





mento del volano è opposto alla forza di attrito  $F$  che il freno esercita sul volano, e pertanto il lavoro è negativo.

### I.10. Rappresentazione grafica delle trasformazioni e del lavoro

Supponiamo che lo stato della materia che costituisce un certo sistema termodinamico sia caratterizzato dai parametri di stato pressione  $P$  e volume  $V$ . Per individuare uno stato generico del sistema, si dovrà specificare il valore che la pressione e il volume specifico (o, equivalentemente, la densità) assumono in ogni posizione all'interno del sistema.

Ma se lo stato è uno stato di equilibrio, allora la pressione e la densità assumono lo stesso valore in ogni punto; e lo stato stesso è completamente individuato da una coppia di valori per la pressione  $P$  e il volume  $V$  dell'intero sistema. Uno stato di equilibrio può allora essere rappresentato, graficamente, da un punto sul piano  $V, P$ .

Dati due stati  $A$  e  $B$ , una trasformazione quasi statica che porti da  $A$  a  $B$  (cioè una sequenza di infiniti stati intermedi di equilibrio che portino da  $A$  a  $B$ ) è rappresentata da una curva continua, cioè dal grafico della funzione  $P = P(V)$  che descrive la trasformazione  $t$ .

Il lavoro totale di volume che il sistema compie per passare dallo stato  $A$  allo stato  $B$  attraverso la trasformazione  $t$  considerata è dato da

$$L_{A \rightarrow B}^{(t)} = \int_A^B P dV$$

ed è rappresentato graficamente dall'area tratteggiata in figura.

È immediato convincersi che, a parità di stati iniziale e finale, il lavoro dipende dalla particolare trasformazione seguita.

Per esempio, nella figura il lavoro lungo la trasformazione  $t'$  è minore rispetto al lavoro lungo la trasformazione  $t$ .

In termini infinitesimi (trasformazioni quasi statiche), questa proprietà del lavoro si esprime dicendo che il lavoro infinitesimo non è un differenziale esatto. In simboli si userà una lettera  $\delta$ :

$$\delta L = P dV$$

e si lascerà il prefisso  $d$  per i differenziali esatti (come in analisi).

### I.11. Dilatazione termica

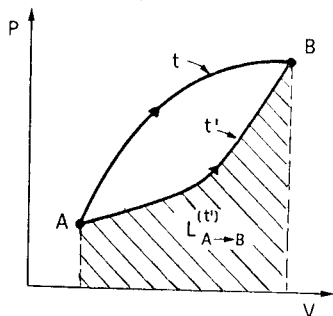
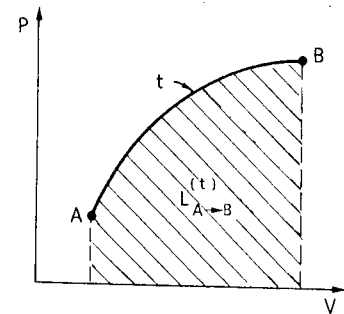
Come abbiamo già accennato, le dimensioni geometriche di un corpo dipendono dalla temperatura, oltre che, ovviamente, dalle azioni meccaniche sul corpo stesso (pressione esercitata sul corpo).

A pressione costante, potremo dire che il volume  $V$  è funzione della temperatura  $t$ :  $V = V(t)$ .

Detto  $V(t_0)$  il volume a temperatura  $t_0$ , sviluppando in serie intorno alla temperatura  $t_0$  potremo scrivere

$$V(t) = V(t_0) [1 + \beta \Delta t + \gamma (\Delta t)^2 + \delta (\Delta t)^3 + \dots] \quad [I.8]$$

con  $\Delta t = t - t_0$ .



Il lavoro dipende dalla trasformazione

Dilatazione termica

St molto po... -> \beta \Delta t + \gamma (\Delta t)^2 + \delta (\Delta t)^3 + ...

I coefficienti  $\beta, \gamma, \delta \dots$  sono detti *coefficienti di viriale*. Per intervalli di temperatura sufficientemente piccoli (ad esempio  $\Delta t$  non superiore al centinaio di gradi) si ha di solito che  $\beta \Delta t \gg \gamma (\Delta t)^2 \gg \delta (\Delta t)^3 \dots$ . Per questo, si assume spesso come soddisfacente la relazione approssimata

$$V(t) = V(t_0) (1 + \beta \Delta t) \quad [I.9]$$

o anche

$$\frac{\Delta V}{V} = \beta \Delta t \quad [I.10]$$

( $\Delta V = V(t) - V(t_0)$ ). Il coefficiente  $\beta$  viene anche detto *coefficiente di dilatazione (volumica)*.

Coefficiente di dilatazione termica

Nel caso in cui, insieme a variazioni di temperatura, siano presenti azioni meccaniche (e in particolare variazioni di pressione) la variazione elementare di volume  $dV$  assumerà la forma più generale

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial t} \right)_p dt + \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_t dP \quad [I.11]$$

dove con  $\left( \frac{\partial V}{\partial t} \right)_p$  si intende la derivata parziale del volume rispetto alla temperatura a pressione costante, e con  $\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_t$  la derivata parziale del volume rispetto alla pressione a temperatura costante.

Considerato che la [I.10] si riferisce a trasformazioni a pressione costante ( $dP = 0$ ), essa ci dice (per confronto con la [I.11]) che

$$\left( \frac{\partial V}{\partial t} \right)_p = \beta V \quad [I.12]$$

Per variazioni di pressione a temperatura costante, risulta sperimentalmente che entro ampi intervalli di pressione  $\Delta P$  si può scrivere

$$\frac{\Delta V}{V} = -\frac{1}{k} \Delta P \quad [I.13]$$

$k$  è detta costante elastica del materiale. La [I.13] equivale a dire che

Costante elastica

$$\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_t = -V \frac{1}{k} \quad [I.14]$$

Usando la [I.12] e la [I.14], la [I.11] può essere scritta come:

$$dV = V \left( \beta dt - \frac{1}{k} dP \right) \quad [I.15]$$

Coefficiente di dilatazione lineare

Nel caso di corpi solidi è conveniente introdurre anche il *coefficiente di dilatazione lineare*  $\alpha$ . La lunghezza  $l$  di una sbarra può essere espressa mediante una formula approssimata analoga alla [I.9]:

$$l(t) = l(t_0) (1 + \alpha \Delta t) \quad [\text{I.15}]$$

dove  $\alpha$  è detto appunto coefficiente di dilatazione lineare.

Nella tabella I.1 riportiamo il coefficiente di dilatazione volumica  $\beta$  per alcuni liquidi; e in tabella I.2 il coefficiente di dilatazione lineare  $\alpha$  per alcuni corpi solidi. Vale la relazione approssimata  $\beta = 3 \alpha$  (vedi esercizio I.3).

<b>Tabella I.1.</b>				
Coefficienti di dilatazione volumica di alcuni liquidi a pressione ordinaria.				
$V(t) = V(t_0) [1 + \beta \Delta t + \gamma \Delta t^2 + \delta \Delta t^3]$				
	Intervallo di temperatura $\Delta T$ (K)	$10^{-3} \beta$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) $^{-1}$	$10^{-6} \gamma$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) $^{-2}$	$10^{-8} \delta$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) $^{-3}$
Acqua	273-306	-0,064	8,505	-6,970
Alcool etilico	300-319	1,012	2,200	...
Benzene	284-354	1,176	1,277	0,806
Glicerina	273-373	0,485	0,489	...
Mercurio	273-573	0,182	0,008	0,013
Petrolio	297-393	0,899	1,396	...

<b>Tabella I.2.</b>					
Coefficiente di dilatazione lineare $\alpha$ per alcune sostanze pure a pressione ordinaria.					
$\alpha$ ( $10^{-6}$ ) ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )					
Le temperature K sono espresse in gradi kelvin, definiti nel § II.4.1.					
	Temperatura, K				
	100	200	300	400	500
Alluminio	12,0	20,2	23,3	24,9	26,5
Argento	14,4	17,9	19,2	19,9	20,7
Cloruro di sodio	23,0	34,8	42,5	46,4	50,6
Ferro	5,7	10,1	12,0	13,2	14,3
Ossido di silicio	0,6	0,0	0,4	0,5	0,7
Ottone	9,6	16,7	18,7	20,0	22,0
Palladio	8,0	10,8	11,3	11,9	14,0
Piombo	25,4	27,5	28,9	29,8	...
Rame	10,5	15,2	16,9	17,6	18,3
Stagno	16,2	19,6	21,9	25,0	...
Vetro di Jena	...	...	6,0	...	...
Vetro Pyrex	...	...	3,0	...	...

## Esempi

**E.I.1.** Una miscela di acqua e ghiaccio in equilibrio (temperatura di  $0^{\circ}\text{C}$ ) contiene 40 grammi di ghiaccio. Poiché il recipiente non è termicamente ben isolato, e la temperatura ambiente è  $20^{\circ}\text{C}$ , mezz'ora dopo si trova che 25,0 grammi di ghiaccio si sono fusi. Qual è la quantità di calore che il recipiente ha scambiato con l'ambiente? Tale quantità è positiva o negativa?

Il sistema è sostanzialmente un calorimetro: secondo la definizione di calore, ogni grammo di ghiaccio sciolto corrisponde a una quantità di calore ricevuta dal sistema pari a 79,7 calorie. La quantità di calore  $Q$  complessivamente ricevuta dal sistema è dunque pari a  $Q = 25,0 \text{ grammi} \times 79,7 \frac{\text{calorie}}{\text{grammo}} = 1992,5 \text{ calorie}$ .

Trattandosi di calore ricevuto dal sistema, secondo la nostra convenzione esso è positivo. Volendo esprimere  $Q$  in joule, si ha  $Q = 1992,5 \text{ calorie} \times 4,18 \frac{\text{joule}}{\text{caloria}} = 8328,7 \text{ joule}$ .

**E.I.2.** La trasformazione subita dal sistema di cui all'esempio E.I.1. è una trasformazione spontanea? È ciclica? È quasi-statica?

Abbiamo definito *spontanea* la trasformazione da uno stato *non* di equilibrio a uno stato di equilibrio di un sistema *isolato*. Poiché nel caso in esame il sistema riceve calore, esso non è isolato: la trasformazione non risponde dunque alla definizione di trasformazione spontanea. La trasformazione non è nemmeno ciclica: lo stato finale, pur avendo la stessa temperatura dello stato iniziale, è infatti uno stato diverso, caratterizzato da una diversa quantità di acqua nella fase solida di ghiaccio.

La trasformazione è invece praticamente quasi-statica: anche mentre essa avviene, il sistema passa per stati praticamente di equilibrio (temperatura a  $0^{\circ}\text{C}$ ; velocità nulla; parametri di stato sempre definiti).

**E.I.3.** Quando un sistema riceve calore, è vero che esso «si riscalda»?

Dire che un sistema si riscalda, significa dire che la sua temperatura aumenta. Benché spesso accada che quando un sistema riceve calore la sua temperatura aumenta, ciò non è sempre vero. Il sistema, ad esempio, di cui ai precedenti punti, pur ricevendo calore non si riscalda: la sua temperatura resta costante a  $0^{\circ}\text{C}$ .

**E.I.4.** Una bombola contenente un centinaio di litri di gas a 20 atmosfere è collegata con un cilindro con pistone mediante una valvola a spillo che consente al gas di fluire solo molto lentamente. Il cilindro ha un volume complessivo di 2 litri, e il pistone è inizialmente poggiato sul fondo. Che lavoro meccanico ha scambiato il sistema (il gas) quando il pistone si è sollevato fino ad appoggiarsi sul bordo superiore del cilindro? La trasformazione subita dal gas è spontanea?

Sul pistone, dall'esterno, agisce la pressione atmosferica  $P_0$ : esso subisce una forza verticale verso il basso, di modulo costante pari a  $P_0 S$ , dove  $S$  è la superficie del pistone. Chiamando  $h$  il tratto di cui si solleva il pistone, il lavoro compiuto dalle forze esterne agenti sul sistema durante la trasformazione è  $-P_0 S h = -P_0 V$ , dove  $V$  è il volume del cilindro. Secondo la nostra convenzione sui segni, il lavoro  $L$  che il sistema scambia con l'ambiente è il lavoro compiuto dalle forze esterne cambiato di segno: dunque  $L = P_0 V$  (positivo) = 1 atmosfera  $\times$  2 litri = 1 atmosfera  $\times$   $1,013 \times 10^5 \frac{\text{N/m}^2}{\text{atmosfera}} \times 2 \text{ litri} \times \frac{10^{-3} \text{ m}^3}{\text{litro}} = 2,026 \times 10^2 \text{ Nm} = 2,0126 \times 10^2 \text{ joule}$ .

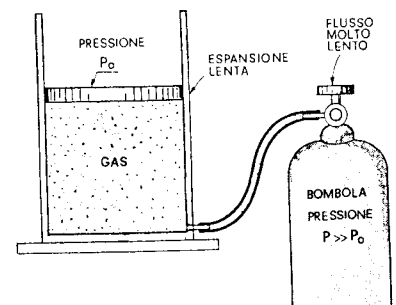
Poiché durante la trasformazione il sistema non è isolato, la trasformazione non è spontanea.

Notare che rispetto alla quantità di energia più sopra calcolata risulta trascurabile la variazione di energia potenziale della forza peso conseguente a eventuali variazioni di quota di alcune porzioni di gas.

Definizione di calore

Definizione di trasformazioni  
Osservazione:

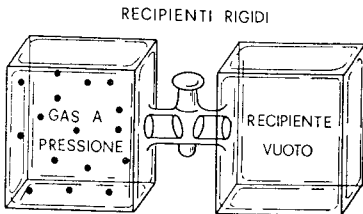
A rigore, la trasformazione sarebbe quasi statica solo se la temperatura ambiente fosse molto prossima a quella del sistema. Nel caso in esame, la differenza di temperatura  $20^{\circ}\text{C} - 0^{\circ}\text{C}$  non produce apprezzabili perturbazioni allo stato del sistema.



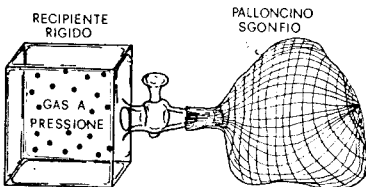
Osservazione:

Si è trascurato il contributo che il peso del pistone dà alla pressione  $P_0$  che dall'esterno agisce sul cilindro. Se ad esempio la massa del pistone fosse 100 g e la sua area  $1 \text{ dm}^2$ , la pressione dovuta al suo peso sarebbe circa  $10^2 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$ ; mentre  $P_0$  è circa  $10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$ .

Lavoro in una espansione spontanea.



Lavoro in una espansione



**E.I.5.** Un gas riempie un recipiente rigido collegato, mediante un tubo con rubinetto, con un secondo recipiente rigido, inizialmente vuoto. Aprendo il rubinetto, il gas va a riempire uniformemente i due recipienti. La trasformazione è spontanea?

Si tratta di vedere se, durante la trasformazione, il sistema sia isolato. Indipendentemente dal fatto che i recipienti siano termicamente isolati o meno, poiché la trasformazione avviene in breve tempo si può ritenere inessenziale la quantità di calore che il sistema scambia con l'ambiente. Quanto al lavoro, notiamo che le forze che agiscono dall'esterno sul gas sono esercitate solo dai recipienti, i quali sono rigidi: lo spostamento delle forze è dunque nullo, e nullo è anche il lavoro. La trasformazione è dunque spontanea.

**E.I.6.** Il palloncino rigido di volume  $V$  contenente il gas è ora collegato con un palloncino di gomma leggera, inizialmente sgonfio. Aprendo il rubinetto, il palloncino di gomma si gonfia fino ad aderire completamente contro un contenitore a rete di volume  $V$  fissato (1 litro). La trasformazione è spontanea?

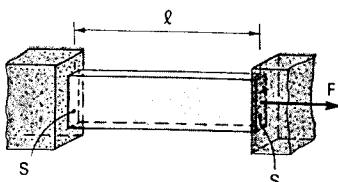
Contrariamente al caso trattato nel precedente esempio, il palloncino che il gas va a riempire *non* è rigido. Esso trasmette al gas una pressione sostanzialmente uguale a quella atmosferica  $P_0$ , se può essere trascurato il contributo a tale pressione fornito dalla forza elastica di deformazione della gomma. Ogni elemento  $dS$  del palloncino esercita dunque sul gas una forza pari a  $P_0 dS$ ; e quando gonfiandosi il pallone, l'elemento  $dS$  si sposta di un tratto  $dh$  il corrispondente lavoro è

$$\delta L = - P_0 dS dh = - P_0 dV$$

In totale il lavoro che il sistema scambia con l'esterno nella trasformazione (lavoro delle forze esterne cambiato di segno) è  $L = P_0 V$ .

Tale lavoro è positivo (diverso da zero): la trasformazione non è spontanea. Numericamente  $L = 1 \text{ atm.} \times 1 \text{ litro} = 1,013 \cdot 10^2 \text{ joule}$ .

Forza esercitata da un corpo che si dilata



**E.I.7.** Una sbarretta di ferro di sezione  $S = 5 \text{ cm}^2$ , inizialmente alla temperatura di  $20^\circ\text{C}$ , viene interposta, di stretta misura, fra due pareti rigide. Se la sbarretta viene poi portata a  $100^\circ\text{C}$ , quale forza essa esercita sulle pareti (nell'ipotesi che la distanza fra queste resti costante)?

Anche per la dilatazione lineare, vale una relazione analoga alla [I.15]:

$$\frac{dl}{l} = \alpha dt - \frac{1}{k} dP$$

dove  $\alpha$  è il coefficiente di dilatazione lineare (per il ferro  $\alpha \approx 15 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ );  $dt$  è la variazione di temperatura;  $k$  costante elastica vale nel caso in esame circa  $10^{11} \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$ ;  $dP$  è la variazione di pressione (nel nostro caso  $dP = \frac{F}{S}$ ).

Poiché nella configurazione ipotizzata  $\frac{dl}{l} = 0$ , deve essere:

$$\alpha dt - \frac{1}{k} dP = 0$$

da cui, approssimando  $dt$  a  $\Delta t = 100 - 20 = 80^\circ\text{C}$ ,

$$\frac{F}{S} = dP = \alpha \cdot dt \cdot k$$

$$F = S \cdot \alpha \cdot dt \cdot k =$$

$$= 5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot 15 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} \cdot 80^\circ\text{C} \cdot 10^{11} \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \approx 2 \cdot 10^4 \text{ N}$$



Tabella I.3

Alcuni punti fissi della scala internazionale delle temperature (alla pressione di 1 atm.), con indicazione del termometro primario usato nei vari intervalli di temperatura

Temperatura K	Temperatura (°C)	Fenomeno Fisico	Termometro primario e fenomeno su cui si basa	
0	-273,16	Zero assoluto	Ciclo termodinamico	Misura del rendimento (cfr. Cap. IV)
13,81	-259,34	Punto triplo dell'Idrogeno	Termometro a resistenza elettrica	La resistività elettrica varia con la temperatura
20,28	-252,87	Evaporazione dell'Idrogeno		
54,36	-218,79	Punto triplo dell'Ossigeno		
90,19	-182,96	Ebollizione dell'Ossigeno		
			Termometro a dilatazione (gas, liquidi)	
273,15	0,0	Fusione del ghiaccio	Termometro termoelettrico (termocoppia)	Due metalli diversi collegati in modo da formare due giunzioni bimetalliche erogano corrente se le due giunzioni sono a temperature diverse
273,16	0,01	Punto triplo dell'acqua		
373,15	100,0	Ebollizione dell'acqua		
717,8	444,7	Ebollizione dello zolfo		
903,9	630,7	Fusione dell'Antimonio		
1235,0	961,9	Fusione dell'Argento	Pirometro Ottico	L'intensità e lo spettro della luce irradiata dipendono dalla temperatura (cfr. Cap. III)
1337,6	1064,4	Fusione dell'Oro		
1685,2	1412,0	Fusione del Silicio		

**Tabella I.4**  
Costanti elastiche per alcune sostanze (vedi § I.11)

	K ( $10^{-10}$ ) newton/m <sup>2</sup>
Alluminio	6,9
Argento	7,5
Ferro	15 ÷ 20
Ottone	10,4
Piombo	1,5 ÷ 1,7
Platino	16,7
Rame	12,5
Stagno	5,5
Vetro Pirex	6,2

## Esercizi del capitolo I

- I.1. Se una sbarretta di rame, di lunghezza un metro a  $20^{\circ}\text{C}$ , viene portata a  $100^{\circ}\text{C}$ , quale allungamento  $\Delta l$  subisce? (Risposta: 1,36 mm)
- I.2. Il pendolo di un orologio è costruito in ottone. Ammettendo che l'orologio sia esatto quando la temperatura ambiente è  $t_0 = 20^{\circ}\text{C}$ , quanto ritarda ogni giorno quando la temperatura ambiente è  $t = 27^{\circ}\text{C}$ ? (Risposta: 5,7 s)
- I.3. Trovare una relazione semplice approssimata fra il coefficiente  $\beta$  di dilatazione volumica e il coefficiente  $\alpha$  di dilatazione lineare di un dato materiale. (Risposta:  $\beta \approx 3\alpha$ )
- I.4. Una sbarretta parallelepipedica di rame ha volume  $V_0 = 1,5 \text{ dm}^3$  a  $T_0 = 100 \text{ F}$  (gradi Fahrenheit). Che variazione di volume  $\Delta V$  subisce quando la temperatura passa a  $200^{\circ}\text{F}$ ? (Risposta:  $4,25 \text{ cm}^3$ )
- I.5. Il bulbo di un termometro a mercurio ha volume  $V_0 = 0,5 \text{ cm}^3$ . Se la distanza  $\delta$  fra la tacca corrispondente a  $0^{\circ}\text{C}$  e quella corrispondente a  $100^{\circ}\text{C}$  è  $\delta = 20 \text{ cm}$ , quale è la sezione  $\sigma$  del capillare? (Risposta:  $0,045 \text{ mm}^2$ )
- I.6. Supponendo che il termometro di cui all'esercizio I.5. sia costruito con vetro pirex, discutere quanto sia giustificato trascurare la dilatazione del contenitore rispetto alla dilatazione del mercurio.
- I.7. Un gas alla pressione  $P_0$  atmosferica e temperatura  $T_0$  ambiente è contenuto dentro un cilindro con pistone, il cui volume iniziale è  $V_0 = 10$  litri. Raffreddando il gas, il pistone scende per azione della pressione atmosferica esterna, fino a che il volume occupato dal gas è  $V = 8$  litri. Quale è il lavoro, in valore assoluto e segno, compiuto dal gas? (Risposta:  $-202,6 \text{ J}$ )
- I.8. Un gas contenuto dentro un palloncino di gomma occupa inizialmente un certo volume  $V$  alla pressione  $P$ . Scaldando il gas, il suo volume aumenta in una trasformazione quasi statica, mentre la sua pressione (uguale a quella che il palloncino esercita su di esso) varia secondo la legge  $P = P_0 V/V_0$ . Quale lavoro ha compiuto il gas quando il suo volume è raddoppiato? ( $P_0 = 1.5 \text{ atm}$ ;  $V_0 = 20$  litri) (Risposta:  $4558,5 \text{ J}$ )
- I.9. Si dispone di un capillare di sezione  $\sigma = 0.1 \text{ mm}^2$ , e si vuole costruire un termometro ad alcool etilico in cui la distanza fra la tacca a  $-5^{\circ}\text{C}$  e quella a  $+35^{\circ}\text{C}$  sia  $h = 20 \text{ cm}$ . Di quale volume dovrà essere realizzato il bulbo? (Assumere che il coefficiente di dilatazione riportato in tabella I.1 valga nell'intervallo di temperatura dell'esercizio). (Risposta:  $0,5 \text{ cm}^3$ )
- I.10. Un recipiente metallico contiene 5 litri di acqua e una massa  $m_g$  pari a cinque kg di ghiaccio, fra di loro in equilibrio termico. Sotto il recipiente viene posta la fiamma di un fornello a gasolio, e si riscontra che tutto il ghiaccio si è disciolto quando il fornello ha bruciato 100 gr di gasolio. Quale frazione dell'energia termica sviluppata dal fornello è stata comunicata al recipiente? (Calore di combustione del gasolio  $\approx 10^4 \text{ cal/g}$ ). (Risposta: 40%)

### Suggerimenti per la soluzione degli esercizi del capitolo I

- I.1. Vedere i coefficienti di dilatazione lineare riportati in tabella I.2.
- I.2. Se si trattasse di un pendolo semplice,  $T = 2\pi \sqrt{\frac{l}{g}}$ ; nel caso di un pendolo fisico, vale una espressione analoga dove  $l$  è una lunghezza caratteristica (lunghezza ridotta) del pendolo. Essendo  $T = T(l)$ , ogni variazione  $\Delta l$  di lunghezza (dilatazione) produce una variazione  $\Delta T$  del periodo.  $\Delta T$  può essere calcolato approssimativamente tenendo conto che  $\Delta l/l \ll 1$ .
- I.3. Per un solido qualunque,  $V = K a b c$ , con  $K$  numero puro (fattore di forma) e  $a, b, c$  tre lunghezze caratteristiche ciascuna soggetta al fenomeno della dilatazione lineare.
- I.4. Dalla (I.1), risulta che una variazione di temperatura  $\Delta T$  (F) espressa in gradi Fahrenheit è legata alla variazione  $\Delta T$  (°C) espressa in gradi centigradi dalla relazione  $\Delta T$  (F) = 1,8  $\Delta T$  (°C).
- I.5. Vedere i coefficienti di dilatazione volumica in tabella I.1.
- I.6. Un bulbo subisce una dilatazione pari a quella di un oggetto « pieno » costituito dello stesso materiale. Vedere il coefficiente di dilatazione in tab. I.1.
- I.7. Si tratta di lavoro di compressione di un sistema soggetto a una pressione esterna costante pari a  $P_0$ .
- I.8. Si tratta di lavoro di espansione, ed è nota la pressione  $P$  come funzione del volume  $V$ .
- I.9. L'esercizio è molto simile all'esercizio I.5.
- I.10. La soluzione è molto semplice, perché il sistema che riceve calore è praticamente un calorimetro; si è voluto mettere in evidenza che in generale solo una frazione del calore sviluppato in una fiamma viene utilmente impiegato.