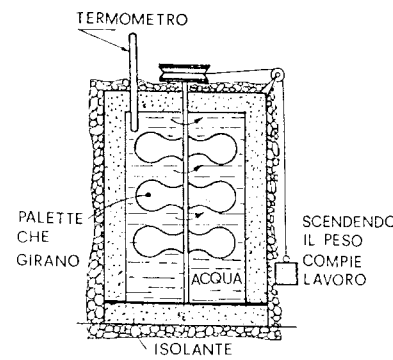


Capitolo secondo

Il primo principio della termodinamica

$\frac{1}{Q} = J = \text{cost.} \rightarrow \text{Il Q vale J}$



II.1. L'equivalente meccanico della caloria

Consideriamo un qualunque sistema termodinamico, in uno stato di equilibrio *A*. Mantenendo il sistema termicamente isolato (in modo che non scambi calore) compiamo su di esso del lavoro meccanico *L*. Per conseguenza, il sistema compie una trasformazione portandosi (pur di aspettare abbastanza tempo) in un diverso stato di equilibrio *B*. Ad esempio, se il sistema è un solido (ovvero anche un fluido contenuto in un recipiente sigillato e rigido) e si compie su di esso lavoro per sfregamento ($L < 0$), si riscontra che il sistema si porta in uno stato caratterizzato solo da una temperatura più alta.

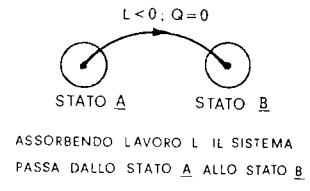
Mettendo ora il sistema a contatto con un calorimetro, sottraiamo calore ($Q < 0$ che il calorimetro via via misura) fino a che il sistema non si riporta nello stato iniziale *A*.

Il sistema ha così compiuto, nel suo complesso, una *trasformazione ciclica*. Ebbene, si riscontra che il rapporto fra il lavoro *L* e il calore *Q* che il sistema ha scambiato con l'ambiente durante tale trasformazione è costante. Tale rapporto è cioè indipendente da tutte le possibili variabili fisiche che caratterizzano il processo; in particolare, esso è ovviamente indipendente da *L* (se *L*, ad esempio, raddoppia, raddoppia *Q*); è indipendente dal tipo di sistema e dal suo stato; è indipendente dal modo usato per fare il lavoro; ecc.

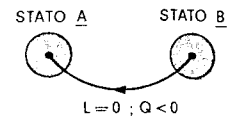
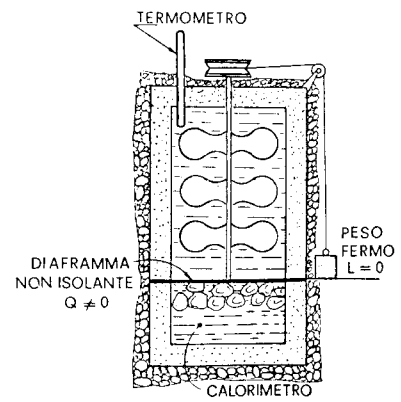
Le misure sperimentali consentono dunque di enunciare il seguente principio di validità generale: *in qualunque trasformazione ciclica di qualunque sistema termodinamico, il rapporto fra il lavoro complessivo che il sistema ha ricevuto e il calore complessivo che gli è stato sottratto (o viceversa) è una costante universale.*

Trasformazione ciclica: $\frac{L}{Q} = J$ ovvero $QJ - L = 0$ [II.1]

Notare che se *L* è ricevuto dal sistema, *Q* è ceduto da esso (o viceversa). Secondo le nostre convenzioni, *Q* ed *L* hanno dunque lo stesso segno, e



Dispositivo di Joule. Scendendo il peso agita l'acqua tramite le palette, e si compie così lavoro per attrito.



CEDEDNO CALORE AL CALORIMETRO IL SISTEMA RITORNA ALLO STATO INIZIALE A

$$\frac{L}{Q} = 4,186 \text{ Joule/cal.}$$

Il calore è una forma di energia.

Calore e lavoro possono essere misurati nelle stesse unità di misura.

$Q - L = 0$ in ogni trasformazione ciclica.

per tanto J è positivo. Il valore numerico di J (che dipende solo dalle unità in cui si misurano calore e lavoro) è di 4.1855 joule per ogni caloria (*equivalente meccanico della caloria*).

L'esistenza di questo principio consente di identificare il calore come una grandezza fisica omogenea con il lavoro, cioè come una delle forme in cui l'energia si trasmette.

Per conseguenza, anche il calore può essere misurato nelle stesse unità di misura (joule) in cui si misura il lavoro e l'energia meccanica: una quantità di calore pari a un joule è quella che viene sottratta a un sistema per portarlo dallo stato B allo stato A , se per portarlo da A a B era stato compiuto sul sistema un lavoro meccanico pari a 1 joule.

Se calore e lavoro sono espressi nelle stesse unità di misura, la [II.1] viene scritta nella forma $Q - L = 0$.

Esempi

E.II.1. *Quale quantità di calore occorre sottrarre da una miscela di acqua e ghiaccio a 0°C per far sì che 25 grammi di acqua si trasformino in ghiaccio?*

Abbiamo visto (esempio 1 del precedente capitolo) che affinché si sciolgano 25 grammi di ghiaccio il sistema deve ricevere 1975 calorie pari a 8255.5 joule. Solidificare 25 grammi di ghiaccio significa riportare quel sistema nello stato iniziale facendogli compiere in complesso una trasformazione ciclica.

In totale, nella trasformazione ciclica $QJ - L = 0$; e poiché in questo caso il sistema non scambia lavoro con l'ambiente ($L = 0$) segue $Q = 0$.

Il congelamento di 25 grammi di ghiaccio richiede dunque uno scambio di calore uguale e opposto rispetto a quello richiesto per sciogliere 25 grammi di ghiaccio: 1975 calorie sottratte dal sistema anziché da esso ricevute.

$$(Q = -1975 \text{ calorie}).$$

E.II.2. *Un disco omogeneo di massa $m = 1 \text{ kg}$ e raggio $R = 10 \text{ cm}$ sta ruotando compiendo $v = 2000$ giri al minuto. Esso viene fermato da un freno a gancina. Che quantità di calore va sottratta al freno per riportarlo alla stessa temperatura che aveva prima che la frenata cominciasse?*

Il sistema termodinamico che consideriamo è il freno: noi vogliamo che esso compia una trasformazione ciclica, poiché vogliamo che alla fine esso torni alla sua temperatura iniziale. A tal fine, per la [II.1] deve essere

$$QJ - L = 0 \text{ cioè } Q = \frac{L}{J}$$

Il lavoro L (negativo) che il sistema compie verso l'esterno (cioè sul disco) è pari all'energia cinetica iniziale cambiata di segno $\left(-\frac{1}{2} I \omega^2\right)$ che il disco inizialmente aveva. Dunque

$$\begin{aligned} Q &= -\frac{1}{2} \frac{I \omega^2}{J} = -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} m R^2\right) \frac{(2\pi v)^2}{J} = \\ &= -\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \frac{1 \text{ kg}}{J} \times (0.1)^2 m^2 \cdot \left(2\pi \cdot \frac{2000}{60} \text{ sec}^{-1}\right)^2 = -25 \text{ calorie} \end{aligned}$$

Calore di solidificazione e calore di liquefazione.

Dissipazione di energia cinetica e calore.

II.2. Il primo principio della termodinamica

Misurando dunque calore e lavoro nelle stesse unità, possiamo scrivere

$$\frac{L}{Q} = 1 \text{ in ogni trasformazione ciclica.} \quad [\text{II.2}]$$

ovvero, in maniera equivalente

$$Q - L = 0 \quad [\text{II.3}]$$

In ogni trasformazione ciclica, la differenza fra il calore complessivo che il sistema ha ricevuto (o ceduto) e il lavoro complessivo che esso ha ceduto (o ricevuto) è nulla.

Dalla [II.3] discende che in una trasformazione non ciclica che porti il sistema dallo stato A allo stato B , la quantità $Q - L$ dipende solo dagli stati A e B , e non dalla particolare trasformazione seguita.

Consideriamo infatti due diverse trasformazioni, a e b , che portano il sistema da A a B (vedi figura).

Consideriamo inoltre una qualunque trasformazione c che riporta il sistema da B ad A . L'insieme delle due trasformazioni a e c - così come l'insieme delle trasformazioni b e c - rappresenta una trasformazione ciclica. In virtù della [II.3] si può dunque scrivere:

$$(Q - L)_a + (Q - L)_c = 0 \text{ (trasformazione ciclica } a + c)$$

$$(Q - L)_b + (Q - L)_c = 0 \text{ (trasformazione ciclica } b + c)$$

Sottraendo membro a membro si ha

$$(Q - L)_a - (Q - L)_b = 0$$

cioè

$$(Q - L)_a = (Q - L)_b$$

La quantità $Q - L$ non dipende dunque dalla trasformazione; essa può solo essere funzione degli stati A e B

$$Q - L = f(A, B). \quad [\text{II.4}]$$

È opportuno ricordare che, separatamente, sia Q che L dipendono oltreché dagli stati A e B anche dalla trasformazione seguita.

Dimostriamo ora che la $f(A, B)$ può essere scritta nella forma

$$f(A, B) = U(B) - U(A) \quad [\text{II.5}]$$

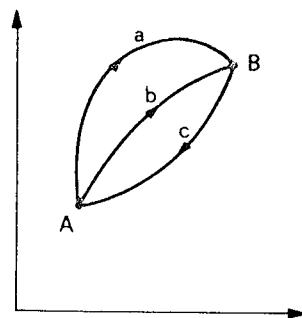
cioè come differenza fra i valori che una stessa funzione di stato $U(P, V, t, \dots)$ assume rispettivamente negli stati B (finale) ed A (iniziale).

A tal fine, consideriamo una trasformazione che a partire da uno stato di riferimento O (peraltro arbitrario) porta il sistema prima nello stato A e poi nello stato B .

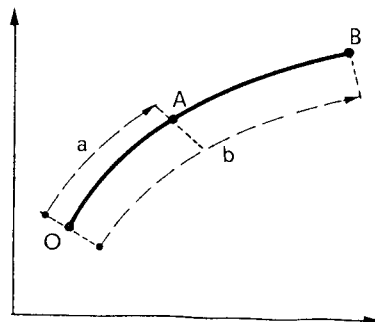
Chiamiamo a la trasformazione da O ad A ; e b la trasformazione da O a B . In virtù della [II.4] possiamo scrivere

$$(Q - L)_a = f(O, A) \text{ (per la trasformazione } a) \quad [\text{II.6}]$$

$$(Q - L)_b = f(O, B) \text{ (per la trasformazione } b) \quad [\text{II.7}]$$



$(Q - L)$ dipende solo dagli stati iniziale e finale.



Sottraendo la [II.6] dalla [II.7] si ha

$$(Q - L)_b - (Q - L)_a = f(O, B) - f(O, A) \quad [II.8]$$

Ma $(Q - L)_b - (Q - L)_a$ rappresenta la quantità $Q - L$ relativa alla trasformazione da A a B , e in virtù della [II.4] può essere scritta come $f(A, B)$; per cui la [II.8] diviene

$$f(A, B) = f(O, B) - f(O, A) \quad [II.9]$$

che dimostra la [II.5], avendo chiamato $U(S)$ la $f(O, S)$. In definitiva la [II.4] può essere scritta come

$$Q - L = U(B) - U(A) = \Delta U \quad [II.10]$$

La funzione di stato $U(P, V, t, \dots)$ caratteristica del sistema viene detta **energia interna del sistema**. Poiché nella relazione fisica [II.10] la U compare solo come differenza, essa risulta definita dalla [II.10] stessa a meno di una costante additiva arbitraria.

L'equazione [II.10] esprime il cosiddetto **primo principio della termodinamica**.

L'equazione [II.10] può essere scritta quando sono definiti gli stati A e B . Nel caso che la trasformazione che porta da A a B sia quasi statica, essa può dunque essere scritta anche in riferimento a ciascun tratto elementare della trasformazione

$$\delta Q - \delta L = dU \quad [II.11]$$

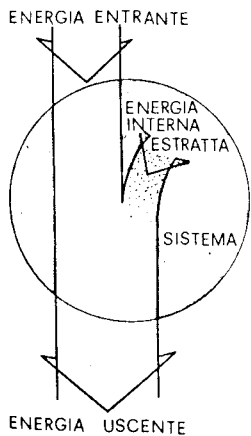
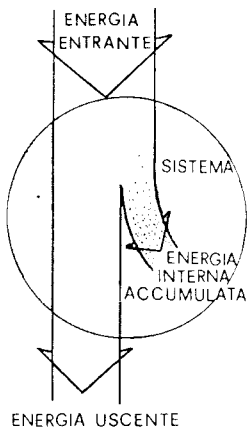
Se la trasformazione non fosse quasi statica, il secondo membro della [II.11] non sarebbe esprimibile semplicemente, poiché l'energia interna U può essere scritta in termini globali del sistema solo per gli stati di equilibrio. Notare che δQ e δL sono stati scritti diversamente da dU per indicare che essi dipendono dalla trasformazione oltre che dagli stati.

Va notato che il I principio della termodinamica, nella forma dell'equazione [II.10], mentre definisce da un lato la funzione di stato energia interna, mostra che il calore è una forma di energia; ed estende a tutti i sistemi il principio di conservazione dell'energia che - se circoscritto alla sola energia meccanica - valeva solo per sistemi sottoposti a campi di forza conservativi.

A parole, il primo principio può essere espresso come segue.

Quando un sistema termodinamico compie una trasformazione da uno stato A a uno stato B , il bilancio $Q - L$ dell'energia (termica e meccanica) che esso scambia con l'ambiente non va in generale in pareggio ($Q - L \neq 0$). Lo sbilanciamento $Q - L$ viene tuttavia compensato da una variazione dell'energia (interna) accumulata nel sistema. Se l'energia complessivamente ricevuta dal sistema è maggiore di quella ceduta ($Q - L > 0$), allora $U(B) > U(A)$, e l'energia interna è aumentata di un ammontare pari appunto a $Q - L$. Viceversa, se l'energia estratta dal sistema è maggiore di quella che esso ha ricevuto ($Q - L < 0$), la differenza è stata fornita dal sistema, la cui energia interna è diminuita di un pari ammontare. Nel caso particolare in cui il sistema non cambi stato ($A \equiv B$), la sua energia interna non è variata ($U(B) - U(A) = 0$); e il bilancio dell'energia scambiata va necessariamente in pareggio ($Q - L = 0$).

Primo principio della termodinamica
 $Q - L = \Delta U$
 Energia interna



Il calore è una forma di energia. Il primo principio stabilisce la conservazione dell'energia.

SA e SE... (note a margine)

Considerato un qualunque sistema termodinamico, l'utilità dell'equazione [II.10] è subordinata alla conoscenza, per quel particolare sistema, della espressione esplicita dell'energia interna U in funzione dei parametri di stato del sistema. Nei prossimi paragrafi forniremo l'espressione dell'energia interna per alcuni sistemi termodinamici notevoli.

Esempi

E.II.3. *Adiabatica* è, per definizione, una trasformazione durante la quale siano trascurabili gli scambi di calore fra il sistema e l'ambiente ($Q = 0$). Per una trasformazione adiabatica, pertanto, la [II.10] si scrive:

Trasformazioni adiabatiche.

$$\Delta U = -L$$

Se il lavoro è solo lavoro di volume (cioè associato a variazioni di volume), durante una *espansione adiabatica* $L > 0$; da cui segue $\Delta U = -L < 0$, ovvero $U_{\text{fin}} < U_{\text{iniz}}$. Il sistema *compie lavoro verso l'esterno* (per esempio sollevando un pistone su cui si esercita una forza esterna) a spese della propria *energia interna* che *diminuisce*. Viceversa durante una *compressione adiabatica* le *forze esterne compiono lavoro* comprimendo il *sistema*, che *guadagna energia* ($U_{\text{fin}} > U_{\text{iniz}}$).

E.II.4. Nelle trasformazioni a lavoro nullo (in particolare, se il lavoro è solo lavoro di volume, nelle trasformazioni *isovolumiche* o «*isocore*»)

Trasformazioni isovolumiche o isocore.

$$\Delta U = Q.$$

Ogni variazione di energia interna è dovuta unicamente a scambi di calore, cioè a interazioni termiche con corpi a temperatura diversa da quella del sistema. Se l'interazione è con un corpo a temperatura maggiore di quella del sistema:

$$Q > 0 \rightarrow \Delta U > 0, \text{ cioè } U_{\text{fin}} > U_{\text{iniz}}.$$

Riscaldando un corpo a volume costante la sua energia interna aumenta. Viceversa se l'interazione termica è con un corpo a temperatura minore di quella del sistema: raffreddando un corpo a volume costante la sua energia interna diminuisce.

E.II.5. *Un gas è contenuto dentro un recipiente a volume costante termicamente isolato. All'interno, una resistenza elettrica viene alimentata in modo da dissipare una potenza W di 100 watt per un quarto d'ora. Di quanto varia l'energia interna del gas?*

Trasformazione isocora di un gas.

Usiamo la [II.10], in cui poniamo $L = 0$ (recipiente a volume costante)

$$Q = \Delta U$$

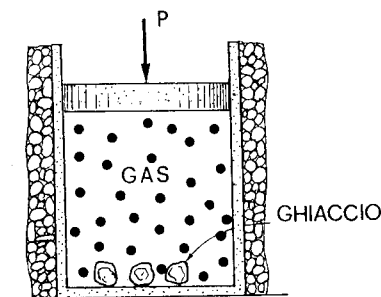
Dall'esterno (resistenza) viene ceduto calore al sistema (gas). Essendo la temperatura della resistenza maggiore di quella del sistema, si ha $Q > 0$. Numericamente:

$$Q = Wt = 100 \text{ watt} \times 15 \text{ min} \times 60 \frac{\text{sec}}{\text{min}} = 9 \cdot 10^4 \text{ joule}$$

Dunque l'energia interna cambia di una quantità ΔU data da:

$$\Delta U = Q = 9 \cdot 10^4 \text{ joule}.$$

Trasformazione isobara, cioè a pressione costante.



E.II.6. Un gas alla pressione atmosferica P_0 è contenuto in un cilindro con pistone termicamente isolato e di massa trascurabile, di volume $V_i = 5$ litri. Dentro il recipiente vengono posti alcuni grammi di ghiaccio (a 0°C), che lentamente si scioglie. Si riscontra che il pistone si abbassa. Il sistema raggiunge l'equilibrio quando si è sciolto un grammo di ghiaccio: il volume del gas si è ridotto a 3.7 litri. Di quanto è variata l'energia interna del gas?

La variazione ΔU del gas può essere calcolata attraverso la [II.10]:

$$\Delta U = Q - L$$

Il ghiaccio fa parte dell'ambiente esterno rispetto al gas. Il calore Q è quello assorbito dal ghiaccio, di cui si è sciolto un grammo.

$$Q = -79,6 \text{ calorie} = 79,6 \times 4,18 \text{ joule} \approx -333 \text{ joule}$$

(Q negativo perché ceduto dal gas).

Il lavoro compiuto dall'esterno sul gas è negativo ($\Delta V < 0$) e vale:

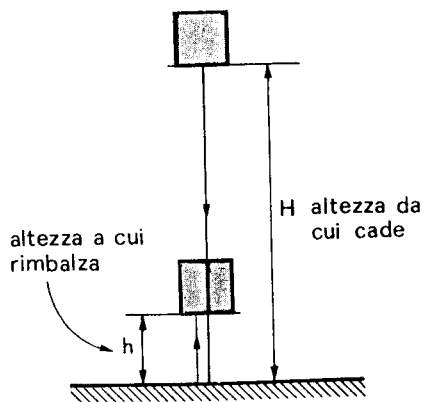
$$L = -P_0 (V_i - V_f) = -P_0 \times 1,3 \text{ litri} =$$

$$= 1,013 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \times 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \approx -132 \text{ joule}$$

$$\Delta U = Q - L = -333 \text{ joule} - (-132 \text{ joule}) = -201 \text{ joule.}$$

(Si è trascurata la variazione di volume subita dall'acqua nel passaggio dallo stato solido allo stato liquido).

Dissipazione di energia meccanica.



E.II.7. Un blocco di ferro di 1 kg viene fatto cadere, partendo da fermo, da una altezza H di 20 m. Dopo l'urto al suolo il blocco rimbalza all'altezza h di 1 m. Di quanto aumenta l'energia interna U_B del blocco se praticamente tutta l'energia meccanica dissipata viene assorbita dal blocco?

L'urto - anelastico - può essere schematizzato come un processo che avviene in due fasi:

- nella prima fase il blocco, che arriva al suolo con energia cinetica $m g H$, viene portato in quiete per effetto delle forze di reazione alla deformazione del blocco stesso e del pavimento. In questa prima fase, parte dell'energia meccanica iniziale si trasforma in energia potenziale elastica macroscopica, e parte si trasforma in energia microscopica (di vibrazione degli oscillatori in cui i costituenti microscopici dei corpi coinvolti nel processo possono essere schematizzati).
- nella seconda fase dell'urto l'energia potenziale elastica (tipo molla compressa) si trasforma in energia cinetica di rimbalzo (pari a $m g h$). Dunque la parte di energia meccanica che resta al sistema - che corrisponde al lavoro meccanico L di frenamento - ha un valore pari a $L = m g h - m g H = m g (h - H)$. (L è negativo, in quanto esso è ricevuto dal sistema).

Poiché il processo d'urto avviene in un tempo breve, si può supporre che non avvengano scambi di calore Q . Dunque il primo principio si scrive:

$$\Delta U = -L$$

Se si fa l'ipotesi semplificativa che solo l'energia interna U_B del blocco sia modificata nel processo, si ha

$$\Delta U_B = m g (H - h) = 1 \text{ kg} \cdot 9,8 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \cdot (20 - 1) \text{ m} = 186,2 \text{ J}$$

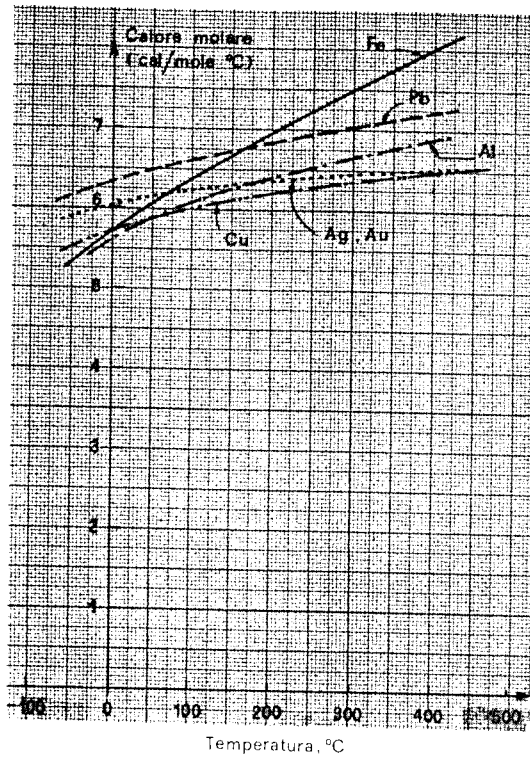


Fig. II.1. - Andamento con la temperatura del calore specifico molare di alcuni metalli.

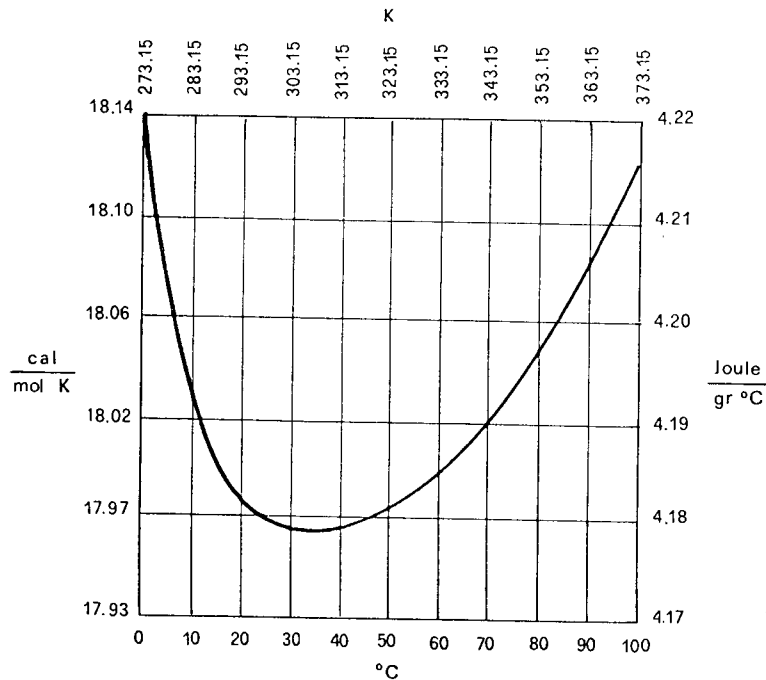


Fig. II.2. - Andamento con la temperatura del calore specifico dell'acqua (alla pressione di 1 atmosfera). Trascurando l'evaporazione e il lavoro di deformazione, il calore specifico di un liquido è definito come per un solido.

II.3. Applicazioni del primo principio a un corpo rigido

Applicazioni del I principio a un corpo rigido.

Consideriamo il caso di un sistema termodinamico costituito da un corpo rigido: un corpo cioè, il cui volume e la cui forma siano praticamente immutabili (essendo in particolare trascurabile l'effetto della dilatazione termica). In questo caso, l'unico parametro termodinamico che caratterizza gli stati del sistema è la temperatura t . Di conseguenza, la temperatura (t) è l'unico parametro da cui può dipendere l'energia interna U .

$$U = U(t)$$

L'energia interna di un corpo rigido dipende solo dalla temperatura.

Per una qualunque trasformazione che porti il sistema dallo stato di temperatura t_A a quello di temperatura generica t , potremo scrivere la [II.10] come:

$$Q - L = U(t) - U(t_A) \quad \text{[II.12]}$$

Consideriamo il caso in cui al sistema venga fornito calore Q , ma non venga eseguito su di esso alcun lavoro meccanico per attrito. Essendo inoltre il volume del sistema praticamente costante, può essere trascurato il lavoro dovuto alla pressione che agisce sul corpo (può cioè essere trascurato il termine $P_o \cdot \Delta V$ che abbiamo visto comparire nell'esempio (II.6) del precedente paragrafo).

Essendo $L = 0$, la [II.12] si riduce a

$$Q = U(t) - U(t_A) \quad \text{[II.13]}$$

In questo particolare caso, il calore ricevuto risulta essere direttamente e univocamente correlato con i cambiamenti di stato del sistema, e più in particolare con la sua temperatura.

Derivando la [II.13] rispetto alla temperatura, e dividendo per la massa m del sistema, si ottiene

$$c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dt} = \frac{1}{m} \frac{dU}{dt} \quad \text{[II.14]}$$

Calore specifico del corpo

$$c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dt}$$

La quantità $\frac{1}{m} \frac{dQ}{dt}$ viene detta **calore specifico** c del corpo: essa rappresenta la quantità di calore che deve essere fornita all'unità di massa per innalzare di un grado la sua temperatura. I calori specifici saranno espressi in cal/g°C, oppure in Joule/kg°C, ecc. Dalla [II.14] risulta che il calore specifico del solido è legato all'energia interna U del sistema della relazione

$$c = \frac{1}{m} \frac{dU}{dt}$$

Capacità termica.

Alla quantità mc si dà il nome di *capacità termica* del corpo considerato. Di norma, il calore specifico di una sostanza solida è funzione della temperatura ($c = c(t)$).

Il calore specifico di un corpo può essere misurato misurando quanto cambia la sua temperatura quando il corpo riceve una determinata quantità di calore.

È bene notare che il fatto che il calore specifico dipenda solo dalla temperatura vale nel caso particolare di corpi solidi; in generale il calore specifico, essendo legato alla quantità di calore scambiato, dipende anche dalla particolare trasformazione considerata.

Si riscontra sperimentalmente che per molte sostanze (e particolarmente per i metalli) il calore specifico varia abbastanza poco al variare della temperatura entro intervalli abbastanza ampi. Inoltre, quando la massa venga misurata in moli (il calore specifico viene allora detto *calore molare*) il calore specifico di un corpo solido ha un valore che è di regola simile per sostanze diverse; valore prossimo a 6 calorie per mole e per grado (legge empirica di *Dulong e Petit*).

Calore molare.

Legge di Dulong e Petit.

L'andamento con la temperatura del calore specifico molare di alcuni metalli di particolare interesse è mostrato in figura II.1. Quando per una sostanza solida sia noto sperimentalmente l'andamento $c(t)$ del calore specifico in funzione della temperatura, la [II.14] consente di ricavare l'energia interna di quella sostanza

$$U = m \int c(t) dt + \text{costante} \quad \text{[II.15]}$$

In molti casi pratici, specie se si è interessati a fenomeni che non comportano variazioni di temperatura molto grandi (ad esempio dell'ordine di cento gradi o meno), una descrizione sufficientemente approssimata la si ottiene considerando $c(t)$ come costante, indipendente cioè dalla temperatura.

La [II.15] diviene in questa ipotesi

$$U = m c t + \text{costante} \quad \text{[II.16]} \quad U = m c t + \text{costante}$$

La [II.12] si può allora scrivere

$$Q - L = m c (t - t_A) \quad \text{[II.17]}$$

Il problema del calore specifico dei corpi solidi verrà ripreso, a livello teorico, nel sesto capitolo.

Esempi

E.II.8. *Un disco omogeneo di ferro (raggio $R = 10$ cm; massa $M_1 = 1$ kg) inizialmente fermo, viene messo in rotazione da un motore che lo porta a girare con una frequenza ν di 6000 giri al minuto. Staccato il motore ed azionando un freno costituito da una ganaschia di ferro di massa $M_2 = 0,3$ kg, esso viene portato nuovamente in quiete. Ammettendo che sia trascurabile il calore che il sistema dissipa verso l'ambiente, di quanto si alza la sua temperatura media?*

Applicazione del primo principio a un sistema costituito di materiale solido.

Nello stato iniziale il sistema (disco più freno) è fermo e alla temperatura ambiente; nello stato finale esso è nuovamente fermo, per cui la sua variazione di energia interna ΔU è legata solo a variazioni di temperatura Δt : $\Delta U = m c \Delta t$. Durante la trasformazione il sistema non scambia calore con l'ambiente ($Q = 0$), mentre riceve lavoro dal motore: tale lavoro L (negativo perché assorbito dal sistema) è pari in modulo all'energia cinetica $\frac{1}{2} I \omega^2$ che il disco ha quando esso ruota alla sua massima velocità. Dalla [II.16] si ha allora:

$$\Delta t = - \frac{L}{m c} = \frac{|L|}{m c} = \frac{1}{2} \frac{I \omega^2}{m c} = \frac{1}{2} I \frac{(2\pi \nu)^2}{m c}$$

con $I = \frac{1}{2} M_1 R^2$; $m = M_1 + M_2$. Per il ferro, il calore specifico molare (vedi fig. II.1) è circa $6 \frac{\text{cal}}{\text{mole } ^\circ\text{C}}$; che, tenuto conto del peso molecolare (56), equivale a $450 \frac{\text{Joule}}{\text{kg } ^\circ\text{C}} \approx 0,09 \frac{\text{cal}}{\text{g } ^\circ\text{C}}$. Essendo $I = \frac{1}{2} M_1 R^2 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^2$; $\omega = 2\pi v = 6,28 \cdot 100 \text{ sec}^{-1}$, si ha $\Delta t \approx 3,3^\circ\text{C}$.

Variatione di temperatura di un blocco di ferro.

E.II.9. *Calcolare di quanto aumenta la temperatura del blocco di ferro di cui all'esempio II.7.*

Dalla [II.16] si ha

$$\Delta U = m c \Delta t$$

e dunque

$$\Delta t = \frac{\Delta U}{m c}$$

Poiché nell'esempio in esame $\Delta U = 186,2 \text{ Joule}$, (vedi es. II.7.), abbiamo

$$\Delta t = \frac{186,2 \text{ Joule}}{1 \text{ kg} \cdot c} = \frac{186,2 \text{ Joule}}{1 \text{ kg} \cdot \frac{450 \text{ Joule}}{\text{kg } ^\circ\text{C}}} \approx 0,4^\circ\text{C}$$

Temperatura di equilibrio di due corpi inizialmente a temperature diverse.

E.II.10. *Un corpo di massa m_1 , calore specifico c_1 e temperatura \bar{t}_1 viene posto a contatto con un corpo di massa m_2 , calore specifico c_2 e temperatura iniziale \bar{t}_2 . Calcolare la temperatura finale t_F a cui si portano, all'equilibrio, i due corpi (supposti, nel loro complesso, isolati).*

L'energia interna del sistema (essendo una funzione additiva) è pari alla somma delle energie interne dei due corpi

$$U = U_1 + U_2 = m_1 c_1 t_1 + m_2 c_2 t_2 + \text{costante.}$$

D'altra parte, essendo il sistema complessivamente isolato, si ha $\Delta U = Q - L = 0$. Da cui

$$0 = \Delta U = m_1 c_1 (t_F - \bar{t}_1) + m_2 c_2 (t_F - \bar{t}_2)$$

Risolvendo rispetto a t_F :

$$t_F = \frac{m_1 c_1 \bar{t}_1 + m_2 c_2 \bar{t}_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}$$

Vediamo in particolare che se la capacità termica di uno dei due corpi (ad esempio del corpo 2) è molto maggiore di quella dell'altro corpo ($m_2 c_2 \gg m_1 c_1$) risulta

$$t = \frac{m_1 c_1 \bar{t}_1 + m_2 c_2 \bar{t}_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2} \approx \frac{m_2 c_2 \bar{t}_2}{m_2 c_2} \approx \bar{t}_2$$

La temperatura finale dei due corpi coincide praticamente, in questo caso, con la temperatura che inizialmente aveva il corpo a capacità termica più grande.

La quantità di calore di Q_1 ricevuta dal corpo 1 (se $\bar{t}_2 > \bar{t}_1$) è data da

$$Q_1 = U_1 = m_1 c_1 (t_F - \bar{t}_1) \approx m_1 c_1 (\bar{t}_2 - \bar{t}_1)$$

Dunque il corpo 2, a causa della sua grande capacità termica, è capace di cedere la quantità di calore Q_1 senza che praticamente cambi la sua temperatura.

In generale, per sorgente isoterma di calore si intende un sistema capace di cedere calore senza che la sua temperatura cambi. Ciò può accadere sia se il sistema ha una capacità termica molto grande (al limite, infinita) sia se si provvede a rifornire via via al sistema l'energia termica che viene da esso prelevata (ad esempio mediante una caldaia a fiamma).

L'esempio fatto indica anche le cautele che occorre avere quando si misura la temperatura di un corpo qualora la capacità termica del termometro non sia trascurabile rispetto a quella del corpo di cui si vuole misurare la temperatura.

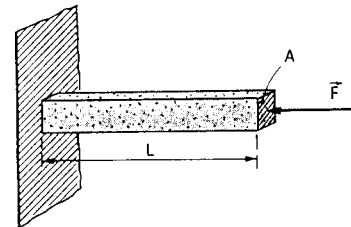
Sorgente isoterma di calore (o semplicemente «sorgente»).

E.II.11. In tutto il paragrafo II.3. abbiamo considerato il corpo completamente rigido (volume costante), e in questo caso il lavoro L era nullo. Se si prende in considerazione la dilatazione (termica), e se il sistema è sottoposto dall'esterno a una forza, il lavoro, a rigore, non è più nullo.

Ad esempio una sbarra di lunghezza L e sezione A , sottoposta a una compressione longitudinale ad opera di una forza F normale alla sua sezione, se subisce una dilatazione $d\varepsilon = \frac{dl}{l}$, compie un lavoro pari a $L = F dl = \sigma A l d\varepsilon = V \sigma d\varepsilon$

dove con σ si è indicato lo «sforzo» $\left(\sigma = \frac{F}{A}\right)$ e con V il volume della sbarretta.

Lavoro dovuto alla dilatazione termica.



E.II.12. Le considerazioni fatte nel par. II.3. per un corpo rigido valgono anche per un liquido incompressibile pur di trascurare l'evaporazione e il lavoro di deformazione. Sulla trattazione termodinamica della evaporazione (e più in generale delle transizioni di fase) torneremo nel capitolo V. Qui notiamo solo che per un liquido la cui tensione superficiale τ non sia trascurabile, quando (a parità di volume) si varia la forma del liquido (e ciò facendo si varia di una quantità dS la sua superficie libera S) si compie un lavoro pari a τdS .

Lavoro dovuto alla tensione superficiale.

È questo un esempio di sistema termodinamico che compie (o subisce) lavoro reversibile non esprimibile in termini delle sue variazioni di volume, così come invece accadeva nell'esempio E.I.6. (e come sarà nella maggior parte degli esempi che faremo nel seguito). Va notato che per un gas il fenomeno della tensione superficiale è praticamente assente.

II.4. Applicazioni del primo principio ad un gas perfetto

II.4.1 Definizione del gas perfetto

Gas perfetto.

Consideriamo una certa quantità di un gas (ad esempio di elio), contenuta in un recipiente. Un suo stato di equilibrio è completamente specificato quando siano noti i parametri di stato pressione (P), volume (V), e temperatura (t), oltre alla massa m che, se il sistema è chiuso, resta costante anche quando il gas subisce una trasformazione.

Si riscontra sperimentalmente che questi parametri di stato non sono fra di loro indipendenti. La relazione che li lega (detta *equazione di stato*) risulta più compatta se si usa la scala termometrica cosiddetta Kelvin. Per definizione, la temperatura Kelvin T è legata alla temperatura centigrada t dalla relazione

Equazione di stato.

$$T = t + 273,16 \quad \begin{array}{l} T \text{ in gradi Kelvin, K} \\ t \text{ in gradi centigradi, } ^\circ\text{C} \end{array} \quad \text{[II.18]} \quad \text{Gradi Kelvin.}$$

Da qui in avanti, salvo avviso contrario, useremo la scala Kelvin. Usando questa scala termometrica, l'equazione di stato del gas - sperimentalmente ricavata - ha la semplice espressione

$$\frac{PV}{mT} = \text{costante} \quad \text{[II.19]}$$

Questa equazione descrive il comportamento della maggior parte dei gas a temperature prossime a quelle ambiente e a pressioni dell'ordine di quella atmosferica. Se la massa viene espressa in moli n ($n = \frac{m}{M}$, dove m è la massa espressa in grammi e M è il peso molecolare del gas) il valore della costante nella [II.19] è anzi la stessa per i vari gas

$$\boxed{\frac{PV}{nT} = R \quad \left(R = 8.314 \frac{\text{Joule}}{\text{mole K}} \right)} \quad \text{[II.20]}$$

Alcuni gas (idrogeno, elio, argon, azoto, ecc.) seguono questa legge con eccellente approssimazione entro ampi intervalli di pressione (fino a molte decine di atmosfere) ed anche a bassa temperatura (fino a duecento K o meno). Altri gas (ad esempio l'anidride carbonica, o l'etano) si avvicinano ad essa solo a temperatura elevata (ad esempio oltre 400 K) e pressione non superiore a qualche atmosfera.

Per definizione si chiama *gas perfetto* un gas che segua esattamente la [II.20].

Vedremo in un altro paragrafo che le condizioni microscopiche affinché un gas si comporti come un gas perfetto sono che:

- Il volume complessivo delle sue molecole (*covolume*) sia molto piccolo rispetto al volume del recipiente che contiene il gas.
- La forza di attrazione reciproca fra le molecole sia abbastanza piccola, cosicché la loro energia potenziale sia trascurabile rispetto all'energia cinetica.

Vedremo anche quali termini correttivi vadano inseriti nella [II.20] quando queste condizioni non sono soddisfatte. In ogni caso, si osserva che, al diminuire della pressione, il comportamento di un gas reale si avvicina a quello di un gas perfetto.

II.4.2 Il piano di Clapeyron. Trasformazioni quasi statiche, lavoro e reversibilità

Fissata la massa, lo stato di un gas perfetto è dunque specificato quando siano noti due dei parametri di stato P , V , T : il terzo può infatti essere ricavato usando la [II.20].

Una volta scelta la coppia di parametri che si ritenga più comodo usare, uno stato del gas può essere rappresentato da un punto su un piano di riferimento che abbia come assi coordinati due assi rappresentativi dei parametri scelti.

Se gli assi delle ascisse e delle ordinate rappresentano rispettivamente il volume V e la pressione P , il piano di riferimento viene detto *piano di Clapeyron*.

Osservazione:

Una mole di qualunque sostanza contiene un numero di molecole pari a

$$\mathcal{N} = 6,023 \cdot 10^{23}$$

\mathcal{N} è detto Numero di Avogadro.

$$PV = nRT$$

Costante dei gas

$$R = 8,314 \frac{\text{Joule}}{\text{mole K}}$$

$$R = 82,057 \cdot 10^{-3} \frac{\text{litri} \cdot \text{atm}}{\text{mole K}}$$

$$R \approx 2 \frac{\text{cal}}{\text{mole K}}$$

Condizioni microscopiche affinché un gas si comporti come un gas perfetto.

Ad esempio, lo stato di volume V_0 e pressione P_0 è rappresentato dal punto S_0 ; quello di volume V_1 e pressione P_1 dal punto S_1 .

Se il sistema si porta dallo stato S_0 allo stato S_1 esso subisce una trasformazione. Se tale trasformazione è quasi statica, allora anche mentre essa ha luogo i parametri di stato sono sempre definiti: la trasformazione può essere allora rappresentata da una *linea continua*. I punti di questa linea rappresentano gli stati attraverso cui il sistema passa mentre si trasforma dallo stato S_0 allo stato S_1 .

Evidentemente, per andare dallo stato S_0 allo stato S_1 il sistema può seguire diverse trasformazioni. Nella figura, ne abbiamo indicate tre. La trasformazione I porta il sistema dallo stato S_0 allo stato A attraverso una linea orizzontale durante la quale cioè la pressione resta costante (una tale trasformazione si chiama *isobara*); e poi dallo stato A allo stato S_1 attraverso una linea verticale, durante la quale il volume non cambia (trasformazione *isovolumica* o *isocora*).

La trasformazione II è un segmento di retta: sia P che V crescono contemporaneamente e linearmente fra S_0 e S_1 . La trasformazione III porta il sistema da S_0 a B attraverso un tratto di curva in cui la temperatura resta costante (*isoterma*: notare che la [II.20] ci dice che una isoterma è rappresentata da un ramo di iperbole equilatera); e poi da B ad S_1 attraverso una isobara.

Come si vede, in generale durante una trasformazione il volume del gas cambia.

Supponiamo che nessuna forza dissipativa agisca sul gas. Ciononostante, il sistema scambia lavoro con l'ambiente.

Abbiamo visto che tale lavoro ha l'espressione $\delta L = P dV$, dove P è la pressione che dall'esterno agisce sul gas; pressione che se la trasformazione è quasi statica (e solo in tal caso), coincide con la pressione P del gas esprimibile mediante la [II.20].

Esempio

E.II.13. 8 grammi di elio, alla temperatura di 27°C , occupano inizialmente un volume $V_i = 5$ litri. Mantenendo costante la temperatura con opportuno rifornimento di calore, viene fatta compiere al sistema una espansione quasi statica fino a portarlo a un volume $V_f = 10$ litri. Quale lavoro compie il sistema?

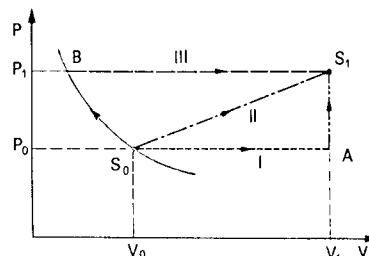
Essendo il lavoro elementare dato da $P dV$, il lavoro complessivo L è dato da $L = \int_i^f dL = \int_i^f P dV$ avendo indicato con i e f rispettivamente lo stato iniziale e quello finale. Dalla [II.20] si ha $P = \frac{nRT}{V}$. Dunque $L = \int_i^f P dV = \int_i^f \frac{nRT}{V} dV$.

Essendo T costante, si ha $L = nRT \int_i^f \frac{dV}{V} = nRT \log \frac{V_f}{V_i}$.

Numericamente; $L = 2 \text{ moli} \cdot 8,314 \frac{\text{Joule}}{\text{mole K}} \cdot 300 \text{ K} \cdot \log 2 = 3458 \text{ Joule}$.

Restando al caso di trasformazioni quasi statiche (e mantenendo l'ipotesi di assenza di forze di attrito, che ammetteremo sempre nel seguito salvo avviso contrario) l'equazione [II.11] che esprime il primo principio per un tratto elementare della trasformazione può essere scritta come:

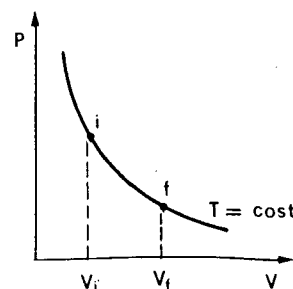
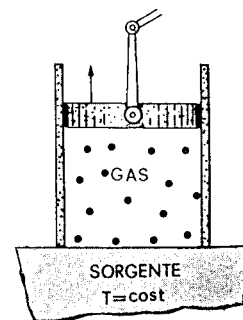
$$\delta Q = P dV + dU \quad \text{[II.21]}$$



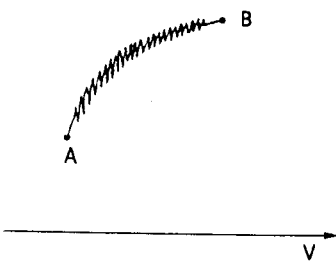
Trasformazione isobara.

Trasformazione isocora.

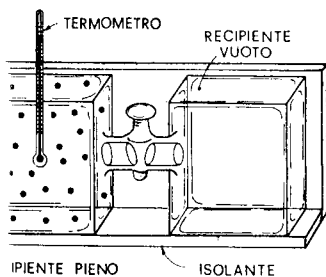
Trasformazione isoterma.



le trasformazioni quasi statiche senza attrito sono reversibili.



Energia interna di un gas perfetto.



Espansione «libera» di un gas.

L'energia interna di un gas perfetto dipende solo dalla temperatura $U = U(T)$.

Se la trasformazione elementare viene compiuta in senso inverso, nella [II.21] sia dV che dU cambiano semplicemente segno; e per conseguenza, anche δQ cambia segno.

Integrando la [II.21] dallo stato iniziale a quello finale - o viceversa - si ottiene che anche per la trasformazione finita invertire il senso di percorrenza vuol dire semplicemente cambiare i segni di Q , L e ΔU .

Dunque *in assenza di attriti una trasformazione quasi statica è reversibile*.

Questa conclusione vale in generale, e non limitatamente al caso che il sistema sia un gas perfetto. Ciò dimostra una osservazione che avevamo anticipato nel precedente capitolo.

Notiamo infine che una trasformazione che non sia quasi statica non può essere rappresentata sul piano di Clapeyron, poiché in generale - mentre essa avviene - i parametri di stato hanno valore diverso da punto a punto del sistema. Tuttavia è d'uso indicare una trasformazione *non* quasi statica - e non reversibile - con il segno mostrato nella figura a fianco.

II.4.3 L'energia interna di un gas perfetto

Attraverso l'esperimento che di seguito descriviamo, Joule dimostrò che l'energia interna di un gas perfetto dipende solo dalla sua temperatura.

Consideriamo due ampolle di vetro, collegate da un tubo in cui è inserito un rubinetto chiuso. Una delle due ampolle sia piena di un gas, e l'altra sia stata evacuata mediante una pompa. Disponiamo un termometro a misurare la temperatura del gas; il sistema sia inoltre isolato termicamente.

Aperto il rubinetto, cosicché il gas compia una espansione spontanea (espansione libera) andando a riempire entrambe le ampolle, si riscontra che ciò provoca un lieve abbassamento di temperatura del gas stesso.

Si può verificare tuttavia che tale abbassamento diviene sempre più piccolo via via che la pressione P del gas diminuisce (cioè via via che il gas si avvicina alle condizioni di gas perfetto): e si estrapola così che nel caso ideale di gas perfetto ($P \Rightarrow 0$) la temperatura sarebbe rimasta invariata.

La trasformazione compiuta dal gas è una trasformazione spontanea: il sistema non scambia infatti calore Q con l'ambiente (grazie all'isolamento termico) né lavoro L (essendo il recipiente rigido, le forze agenti sul gas non spostano il loro punto di applicazione). Essendo sia Q che L nulli, la [II.10] ci dice che

$$\Delta U = 0 \quad \text{[II.22]}$$

cioè che l'energia interna resta invariata nella trasformazione.

A priori, l'energia interna potrebbe dipendere, oltre che da T , anche da un altro parametro di stato, ad esempio dal volume V (anche la pressione P può infatti, in ogni caso, essere espressa in funzione di T e di V tramite la [II.20]).

Ma se così fosse, quando T resta fisso e V varia (come nell'esperimento testé descritto) U dovrebbe variare. Il fatto invece che in corrispondenza di $\Delta U = 0$ sia $\Delta V \neq 0$ e $\Delta T = 0$ ci fa per contro concludere che U non dipende da V

$$U = U(T) \quad \text{[II.23]}$$

Anche per un gas perfetto (come già per un solido) la [II.10] può essere scritta come

$$Q - L = U(T) - U(T_A) \quad \text{[II.24]}$$

La [II.21], per trasformazioni quasi statiche, può a sua volta essere scritta come

$$\delta Q = P dV + dU(T) \quad \text{[II.25]}$$

La [II.24] ci dice in particolare che, durante una trasformazione isoterma di un gas perfetto, $Q - L = 0$; se un gas perfetto compie una espansione isoterma, esso compie lavoro L pari al calore Q assorbito (e viceversa durante una compressione).

In una trasformazione isoterma di un gas perfetto $Q = L$.

II.4.4 Calori specifici di un gas perfetto

Benché l'energia interna di un gas perfetto dipenda solo dalla temperatura, la [II.24] (e, limitatamente a trasformazioni quasi statiche, la [II.25]) ci mostra che il calore che il gas scambia *non* dipende solo dallo stato iniziale e da quello finale; ma anche dalla particolare trasformazione che, per andare da quello stato iniziale a quello stato finale (e in particolare da quella temperatura iniziale a quella temperatura finale), il sistema compie. Infatti, benché la variazione dell'energia interna dipenda solo dallo stato iniziale e da quello finale, il lavoro dipende - come abbiamo visto - dalla trasformazione.

Calori specifici di un gas perfetto.

In particolare, *non si può dunque parlare di calore specifico se non si indica anche a quale particolare tipo di trasformazione ci si riferisce.*

Il calore specifico dipende dalla trasformazione.

Limitiamoci alle trasformazioni quasi statiche. Dalla [II.25] ricaviamo per il calore specifico l'espressione (esprimeremo la massa in *moli*, cosicché qui e nel seguito tratteremo di *calori molari*):

$$C = \frac{1}{n} \frac{\delta Q}{dT} = \frac{1}{n} \frac{1}{dT} (P dV + dU) \quad \text{[II.26]}$$

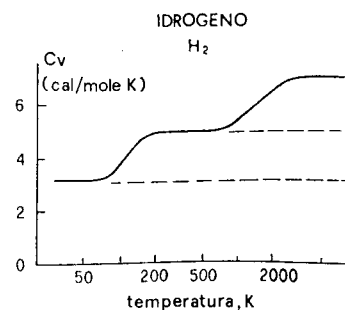
Se consideriamo una trasformazione isovolumica ($dV = 0$) otteniamo il *calore molare a volume costante* C_V , che dalla [II.26] risulta essere

C_V
Calore molare a volume costante.

$$\boxed{C_V = \frac{1}{n} \frac{\delta Q}{dT} = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} \quad \text{[II.27]}} \quad dU = n C_V dT$$

In un ampio intervallo di temperatura, sperimentalmente si osserva che C_V può essere considerato costante.

Nel caso riportato in figura, il gas è biatomico (H_2), e nell'intervallo di temperatura compreso fra 250 e 700 K il calore molare a volume costante assume un valore praticamente costante pari a $\frac{5}{2} R$. Per gas monoatomici, si ha invece $C_V = \frac{3}{2} R$; e per gas poliatomici, $C_V \approx 3 R$ (vedi tabella II.1).



Integrando la [II.27] si ha

$$U = n C_V T + \text{costante} \quad [\text{II.28}]$$

per cui la [II.24] e la [II.25] possono essere scritte rispettivamente come

$$Q - L = n C_V (T - T_A) \quad [\text{II.30}]$$

$$\delta Q = P dV + n C_V dT \quad [\text{II.31}]$$

Se nella [II.26] si pone invece $P = \text{costante}$, si ottiene il *calore molare a pressione costante* C_p . Usando la [II.27], la [II.26] diviene

$$C_p = \frac{1}{n} \frac{1}{dT} (P dV + n C_V dT) = \frac{P dV}{n dT} + C_V \quad [\text{II.32}]$$

Ma dalla [II.19] si ha $PV = nRT$; da cui differenziando $P dV + V dP = nR dT$; e per una trasformazione isobara ($dP = 0$), $P dV = nR dT$. Sostituendo nella [II.32]

$$\boxed{C_p = R + C_V} \quad [\text{II.33}]$$

che insieme ai già citati valori per C_V ci consente di concludere:

$$\begin{aligned} C_p &= \frac{5}{2} R \text{ (gas monoatomici); } C_p = \frac{7}{2} R \text{ (gas biatomici);} \\ C_p &= 4 R \text{ (gas poliatomici).} \end{aligned} \quad [\text{II.34}]$$

II.4.5 *Adiabatica reversibile di un gas perfetto*

Adiabatica reversibile di un gas perfetto.

Abbiamo già visto come possono essere rappresentate, sul piano di Clapeyron, alcune trasformazioni quasi statiche notevoli dei gas perfetti.

- Una *isobara* ($P = \text{costante}$) è rappresentata da un segmento orizzontale.
- Una *isovolumica* ($V = \text{costante}$) è rappresentata da un segmento verticale.
- Una *isoterma* ($T = \text{costante}$) è rappresentata da un ramo di iperbole equilatera $PV = nRT = \text{costante}$.

Un'altra trasformazione quasi statica notevole è l'*adiabatica reversibile*. Per definizione, una adiabatica è caratterizzata da $Q = 0$. Trattandosi per ipotesi di trasformazione quasi-statica, possiamo usare la [II.31] ponendo in essa $\delta Q = 0$

$$0 = P dV + n C_V dT \quad [\text{II.35}]$$

Eliminando P mediante la [II.20]:

$$n R T \frac{dV}{V} + n C_V dT = 0$$

Separando le variabili:

$$R \frac{dV}{V} = - C_V \frac{dT}{T}$$

Dividendo per C_V , usando la [II.33] ($C_P - C_V = R$), e integrando, si ha

$$\frac{C_P - C_V}{C_V} \int \frac{dV}{V} = - \int \frac{dT}{T} + \text{costante}$$

cioè

$$\begin{aligned} (\gamma - 1) \log V + \log T &= \text{costante} \quad \left(\text{avendo posto } \frac{C_P}{C_V} = \gamma \right) \\ \log V^{\gamma-1} + \log T &= \text{costante} \\ \log T V^{\gamma-1} &= \text{costante} \\ T V^{\gamma-1} &= \text{costante} = T_A V_A^{\gamma-1} \end{aligned} \quad \text{[II.36]}$$

Equazioni dell'adiabatica reversibile di un gas perfetto.

$$T V^{\gamma-1} = \text{costante}$$

$$P V^\gamma = \text{costante}$$

$$T P^{\frac{1}{\gamma}-1} = \text{costante}$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

avendo chiamato T_A e V_A la temperatura e il volume che il gas aveva nello stato iniziale. Usando la II.20], può essere eliminata, volendo, o la T o la V nella [II.36] introducendo la pressione P .

Si ottengono così le tre formule equivalenti della equazione della adiabatica reversibile di un gas perfetto:

$$T V^{\gamma-1} = T_A V_A^{\gamma-1}; \quad P V^\gamma = P_A V_A^\gamma; \quad T P^{\frac{1}{\gamma}-1} = T_A P_A^{\frac{1}{\gamma}-1} \quad \text{[II.37]}$$

con P_A , V_A e T_A pressione, volume e temperatura dello stato iniziale. Notiamo che dalla [II.34] e [II.28] risulta

$$\gamma = \frac{5}{3} \quad (\text{gas monoatomico}); \quad \gamma = \frac{7}{5} \quad (\text{gas biatomico}).$$

Le trasformazioni di un gas perfetto finora considerate (isoterma: $PV = \text{cost.}$; adiabatica: $PV^\gamma = \text{cost.}$; isocora: $V = \text{cost.}$; isobara: $P = \text{cost.}$) sono casi particolari di una famiglia di trasformazioni descrivibili, nel piano di Clapeyron, da una equazione del tipo:

$$P V^K = \text{cost.}; \quad \text{con } K = \text{costante reale}$$

Per esempio, se $K = 1$ si ha l'isoterma; se $K = 0$ si ha l'isobara; se $K = \gamma$ si ha l'adiabatica, ecc.

Queste trasformazioni si dicono *trasformazioni politropiche*. Ogni trasformazione politropica è caratterizzata dal suo calore molare

Trasformazioni politropiche di gas perfetti.

$$C_K = \frac{(\delta Q)_K}{dT} \quad \text{corrispondente a } P V^K = \text{cost.}$$

Si ha:

$$C_K = \frac{(\delta Q)_K}{dT} = \frac{(dU + P dV)_K}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{(P dV)_K}{dT} = C_V + \frac{(P dV)_K}{dT}$$

(si è fatto uso della relazione $dU = C_V dT$ valida indipendentemente dalla trasformazione).

La quantità $\frac{(P dV)_K}{dT}$ può essere calcolata tenendo conto che deve essere $PV = RT$ (poiché stiamo considerando una mole di gas perfetto) e inoltre $PV^K = \text{cost.}$ (poiché ci stiamo muovendo lungo la politropica in esame).

$$\begin{cases} \text{Differenziando } PV = RT & \text{si ha } P dV + V dP = R dT \\ \text{Differenziando } PV^K = \text{cost} & \text{si ha } K P dV + V dP = 0. \end{cases}$$

Eliminando $V dP$ da queste due relazioni si ha:

$$-K P dV = R dT - P dV$$

da cui

$$P dV = \frac{R dT}{1 - K}$$

che inserita nella espressione per C_K fornisce:

$$C_K = C_V + \frac{R}{1 - K}$$

Nel caso di isobara ($K = 0$), si ottiene la [II.33] ($C_P = C_V + R$). Nel caso di isoterma ($K = 1$), si ottiene $C_T = \infty$ (infatti comunque grande sia δQ fornito al gas si ha sempre $dT = 0$). Nel caso di adiabatca ($K = C_P/C_V$), si ottiene $C_K = 0$.

Esempi

E.II.14. Quattro grammi di elio, alla temperatura $T_A = 27^\circ\text{C}$, occupano inizialmente il volume $V_A = 1$ litro. Al gas viene fatta compiere una trasformazione quasi statica isoterma che ne raddoppia il volume; e poi una compressione adiabatca quasi statica che lo riporta alla pressione iniziale.

a) determinare lo stato finale;

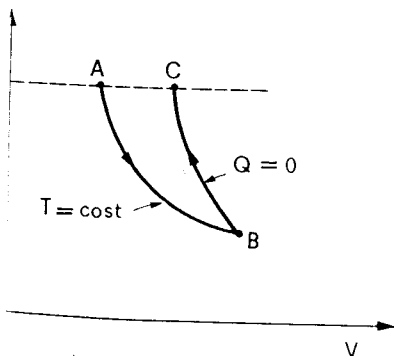
b) calcolare il lavoro e il calore scambiato dal sistema durante la trasformazione.

a) Si tratta di una mole di gas monoatomico, di cui è noto lo stato iniziale V_A, T_A e $P_A = \frac{R T_A}{V_A}$. Nello stato B si ha $T_B = T_A, V_B = 2 V_A, P_B = \frac{P_A}{2}$. Nello stato C si ha $P_C = P_A = 2 P_B$; e dalla [II.37] $V_C = V_B \left(\frac{P_B}{P_C}\right)^{\frac{1}{\gamma}} = 2 V_A \left(\frac{1}{2}\right)^{3/5}$. Usando l'equazione di stato [II.20] si ricava inoltre $T_C = 2 T_A \left(\frac{1}{2}\right)^{3/5}$.

b) Durante l'isoterma si ha $L_I = R T_A \log \frac{V_B}{V_A} = R T_A \log 2$. Inoltre, essendo $\Delta U = 0$ (l'energia interna non varia se la temperatura è costante; vedi la [II.29]), si ha $Q_I = L_I$. Lungo l'adiabatca si ha $Q_{II} = 0$, e $L_{II} = C_V (T_B - T_C) = C_V T_A \left(1 - 2 \left(\frac{1}{2}\right)^{3/5}\right)$.

In complesso $L = L_I + L_{II} = T_A R \left(\log 2 + \frac{3}{2} \cdot \left(1 - 2 \left(\frac{1}{2}\right)^{3/5}\right)\right)$ (avendo usato $C_V = \frac{3}{2} R$); $Q = Q_I = R T_A \log 2$.

Trasformazione isoterma e trasformazione adiabatca quasi statiche: calcolo del lavoro.



Osservazione:

Essendo $\gamma > 1$, nel piano di Clapeyron la curva adiabatca ha pendenza maggiore dell'isoterma.

E.II.15. Una mole di idrogeno si trova inizialmente alla temperatura $T_A = 300$ K, ed è contenuta dentro un cilindro con pistone di volume iniziale $V_A = 10$ litri. Ponendo un opportuno peso (costante) sul pistone, si fa sì che il gas si comprima adiabaticamente fino a raggiungere un volume $V_B = \frac{V_A}{2}$.

Trasformazione adiabatica non quasi statica.

Quanto valgono pressione e temperatura finale (P_B e T_B) del gas (supponendo che tutto il lavoro sia assorbito dal gas stesso)?

La trasformazione è adiabatica per ipotesi (recipiente isolante). Tuttavia essa non è quasi statica. Infatti, la pressione esercitata dall'esterno sul gas è costante pari a P_B ; mentre se la trasformazione fosse quasi statica essa dovrebbe variare secondo la [II.37].

Lo stato iniziale è completamente noto: T_A , V_A e $P_A = \frac{R T_A}{V_A}$.

Per lo stato finale, conosciamo solo $V_B = \frac{V_A}{2}$. Ma il primo principio (con $Q = 0$) ci dice

$$-L = C_V(T_B - T_A) \quad (a)$$

ed L (essendo costante la pressione esercitata dall'esterno durante la trasformazione) è dato da $L = P_B(V_B - V_A) = P_B\left(\frac{V_A}{2} - V_A\right) = -P_B\frac{V_A}{2}$.

Sostituendo in (a)

$$P_B \frac{V_A}{2} = C_V(T_B - T_A) \quad (b)$$

Ma l'equazione di stato [II.20] ci dice anche

$$P_B V_B = P_B \frac{V_A}{2} = R T_B \quad (c)$$

Per confronto fra la (b) e la (c) troviamo

$$R T_B = C_V(T_B - T_A)$$

e dunque

$$T_B = T_A \frac{C_V}{C_V - R} = \frac{5}{3} T_A$$

abbiamo usato $C_V = \frac{5}{2} R$). Finalmente:

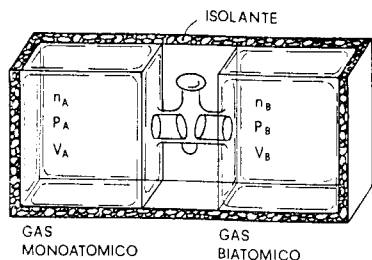
$$P_B = \frac{R T_B}{V_B} = \frac{10}{3} R \frac{T_A}{V_A} = \frac{10}{3} P_A.$$

E.II.16. Due recipienti rigidi di volume rispettivamente V_A e V_B , termicamente isolati, contengono rispettivamente n_A moli di gas monoatomico a pressione P_A e n_B moli di gas biatomico a pressione P_B . I due recipienti sono inizialmente separati da un rubinetto chiuso, la cui apertura causa il mescolamento dei due gas. Calcolare la pressione e la temperatura finali, dopo che si è raggiunto l'equilibrio, nell'ipotesi che i due gas si comportino come gas perfetti.

Mescolamento di due gas.

La trasformazione, spontanea, equivale a due espansioni libere che portano, alla fine, ad un mescolamento dei gas nel volume $V_A + V_B$.

$$\left. \begin{array}{l} Q = 0 \\ L = 0 \end{array} \right\} \rightarrow \Delta U = 0$$



Il primo principio della termodinamica implica $\Delta U = 0$ e, per l'additività dell'energia interna,

$$\Delta U = \Delta U_A + \Delta U_B = 0$$

cioè:

$$n_A C_V^{(A)} (T_F - T_A) + n_B C_V^{(B)} (T_F - T_B) = 0$$

dove T_F è la temperatura finale, T_A e T_B le temperature iniziali di due gas. Si ha inoltre:

$$C_V^{(A)} = \frac{3}{2} R \text{ (monoatomico)}$$

$$C_V^{(B)} = \frac{5}{2} R \text{ (biatomico).}$$

Risolvendo rispetto a T_F si ha:

$$T_F = \frac{3 n_A T_A + 5 n_B T_B}{3 n_A + 5 n_B} \text{ con } T_A = \frac{P_A V_A}{n_A R}; T_B = \frac{P_B V_B}{n_B R}.$$

La pressione finale P_F si calcola tenendo conto che ciascun gas, occupando il volume $V_A + V_B$, coercita sulle pareti una pressione parziale uguale a quella che eserciterebbe se l'altro gas non fosse presente (i gas perfetti non interagiscono apprezzabilmente fra di loro).

Per queste pressioni parziali si può scrivere:

$$\text{gas A: } P_F^{(A)} (V_A + V_B) = n_A R T_F$$

$$\text{gas B: } P_F^{(B)} (V_A + V_B) = n_B R T_F$$

La pressione finale P_F , somma delle pressioni parziali $P_F^{(A)}$ e $P_F^{(B)}$, soddisfa la relazione ottenuta sommando le relazioni relative ai due gas:

$$(P_F^{(A)} + P_F^{(B)}) (V_A + V_B) = (n_A + n_B) R T_F$$

$$P_F = \frac{(n_A + n_B) R T_F}{V_A + V_B}$$

Legge di Dalton:

In una miscela di due gas (perfetti), la pressione è la somma delle pressioni che ciascun gas eserciterebbe se occupasse da solo tutto il volume a disposizione.

Equazione barometrica.

E.II.17. *Nell'ipotesi che l'aria si comporti come un gas perfetto di peso molecolare medio M , calcolare l'andamento della pressione atmosferica P con l'altezza z dal suolo. Si assuma che la temperatura T dell'atmosfera e l'accelerazione di gravità g siano costanti nel tratto di quota considerato.*

La legge di Stevino, applicata a un tratto di colonna d'aria di altezza elementare dz , dà:

$$dP = -\rho g dz \left(\rho = \frac{m}{V} = \text{densità dell'aria} \right).$$

Dall'equazione di stato $P V = \frac{m}{M} R T$, ricaviamo

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{P M}{R T}$$

per cui l'equazione di Stevino diviene

$$dP = -\frac{PM}{RT} g dz \rightarrow \frac{dP}{P} = -\left(\frac{gM}{RT}\right) dz$$

Integrando: $\ln P = -\left(\frac{gM}{RT}\right) z + c$; da cui

$$P = P_0 e^{-\left(\frac{gM}{RT}\right)z}$$

essendo P_0 la pressione alla quota $z = 0$.

II.5. I gas reali

Abbiamo già accennato che non sempre le sostanze allo stato gassoso seguono con sufficiente approssimazione l'equazione di stato dei gas perfetti $PV = nRT$.

I fatti sperimentali possono essere sintetizzati come segue.

Supponiamo di compiere delle trasformazioni isoterme quasi-statiche avendo a disposizione sorgenti a varie temperature T .

Si trova che, per ogni sostanza gassosa, esiste un particolare valore della temperatura (*temperatura critica* T_c), tale che, per trasformazioni isoterme a temperature $T > T_c$, il comportamento della sostanza allo stato gassoso è ben descritto dall'equazione di stato $PV = nRT$, con lievi deviazioni quando T si avvicina a T_c .

Per temperature inferiori alla temperatura critica ($T < T_c$), il comportamento è sostanzialmente diverso. Supponiamo di operare una compressione isoterma e di misurare con un manometro M la pressione che compete ai vari stati di equilibrio che si realizzano nella trasformazione quasi-statica a mano a mano che il volume V si riduce.

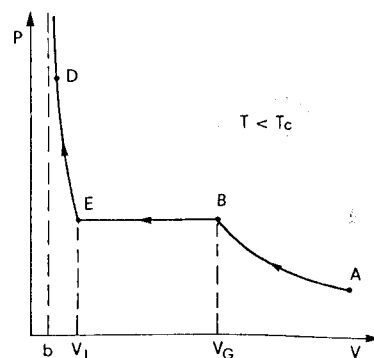
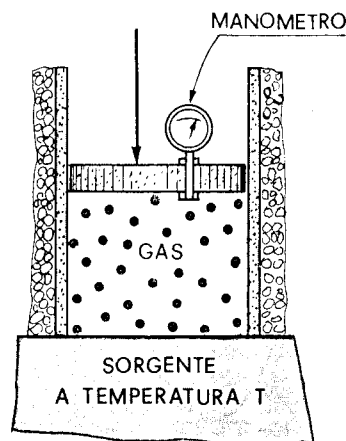
Per volumi grandi (e pressioni piccole), alla riduzione di volume si accompagna un aumento di pressione con relazione non molto diversa da $P \cdot V = \text{costante}$ (tratto AB della curva), come per i gas perfetti.

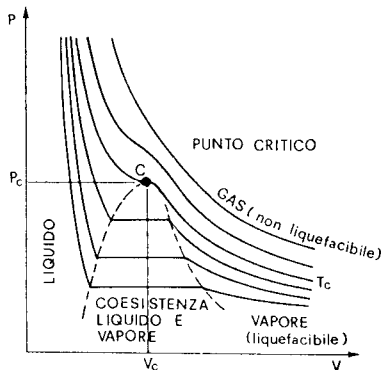
Arrivati allo stato B , per successiva compressione, comincia il fenomeno della condensazione sulle pareti del recipiente. Si realizza cioè un cambiamento di stato fisico a causa del quale porzioni crescenti di sostanza passano dallo stato gassoso allo stato liquido. Durante questa fase della trasformazione isoterma si osservano tre fenomeni correlati (tratto BE del grafico):

- coesistono fase liquida e fase gassosa;
- la pressione non varia, mentre il volume si riduce sostanzialmente (da V_g a V_l). A tale pressione si dà il nome di *pressione o tensione di vapore saturo* (a quella temperatura);
- occorre sottrarre calore per mantenere la temperatura costante (*calore latente*) via via che la condensazione procede.

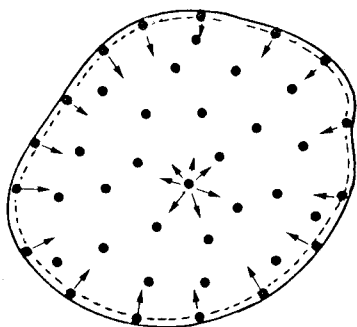
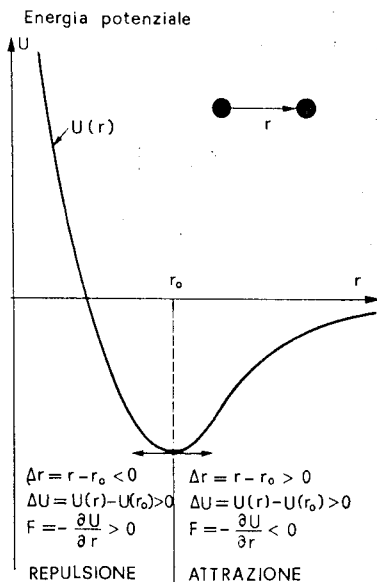
Al punto E della trasformazione, la sostanza è tutta allo stato liquido. Per realizzare anche piccole diminuzioni di volume occorre ora applicare grandi valori della pressione. Per questo la curva della isoterma tende ad avvicinarsi a un andamento verticale. Questo andamento, che nel diagramma PV appare come un asintoto verticale a $V = b$, denuncia una

Trasformazioni isoterme di un gas reale.





Temperatura, pressione e volume critici.



Equazione di Van der Waals.

substantial impenetrability of matter: the compressible volume has become equal to the sum of the proper volume of the molecules of the substance, under the which however it cannot descend (*covolume*).

For temperatures below the critical temperature, the various isotherms distinguish themselves for different values of the tension of saturated vapor and for different lengths of the coexistence region of liquid and gaseous phases. At the critical temperature, the region of coexistence reduces to a point, the *critical point*, in which the critical isotherm has a point of inflection with a horizontal tangent. Above the critical isotherm in the PV plane, only the gaseous state is possible. The values T_c , P_c and V_c of the state parameters in correspondence of the point of inflection are called respectively critical temperature, critical pressure and critical volumes.

At a temperature much higher than the critical temperature, and at every temperature, for volumes much larger than the critical volume, the equation of state of perfect gases $PV = nRT$ describes sufficiently well the behavior of pure substances. In effect, those gases that at ambient temperature behave like perfect gases are characterized by the circumstance of having critical temperatures much lower than the ambient temperature. The critical constants for some gases are reported in table II.2.

Putting ourselves in an optical microscope, we can say that two molecules of a substance interact with a force that can be considered central and conservative. This force has its origin in electromagnetic dipolar and quantum effects that involve electrons and nuclei of atoms.

The intermolecular interaction can be empirically described by a potential energy function of the type represented in the figure.

The minimum of the function $U(r)$ corresponds to a distance r_0 (some \AA , since $1 \text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$) for which the force is zero. For $r > r_0$ there is an attractive force (for example responsible for adhesion phenomena of smooth or polished surfaces of two pieces of the same material brought into contact). For $r < r_0$ there is a strongly repulsive force corresponding to the nearly vertical part of the function $U(r)$ (impenetrability of bodies).

When one considers a substance in the state of gas or vapor the average distances between molecules (which move disorderedly with kinetic energy much greater than $|U(r_0)|$) are much greater than the equilibrium distance r_0 and therefore predominant forces are, if only slightly, attractive. The effect of these forces is on average null on internal molecules (surrounded in a uniform manner by molecules that attract them), while it manifests on surface molecules as a direct force towards the interior and regarding the whole surface of the container. This effect is equivalent to a species of additional pressure with respect to the pressure exerted by the walls of the container that contains the gas.

It is clear that the effect of this additional pressure will be as much greater as the number of molecules per unit volume that attract from the interior, and as much greater as the number of molecules per unit volume that are in the surface zone and are attracted towards the interior; in definitive we expect that the additional pressure is proportional to $\frac{1}{V^2}$.

An empirical relation that functions as equation of state in the case of real gases is the equation of Van der Waals, which, for one mole, is written

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

[II.38]

dove a e b sono due parametri caratteristici del gas in esame, V è il volume del recipiente che contiene il gas, P è la pressione e T la temperatura in gradi Kelvin.

Rispetto all'equazione di stato dei gas perfetti $PV = RT$ (che descrive bene il comportamento dei gas molto al di sopra dell'isoterma critica), il fattore di pressione diventa $(P + \frac{a}{V^2})$, includendo il termine aggiuntivo che tiene conto delle forze attrattive intermolecolari. Il fattore di volume diventa $(V - b)$, per tener conto che ogni molecola ha a disposizione il volume V del recipiente meno il covolume occupato dalle altre molecole.

L'equazione di Van der Waals, disegnata sul piano PV per vari valori della temperatura (isoterma di V.d.W.), ha l'aspetto mostrato in figura. Si evidenzia un andamento che presenta un massimo ed un minimo nella zona in cui sperimentalmente si riscontra un tratto isobaro. In realtà, procedendo con qualche cautela, si trova quanto segue.

Durante il tratto isobaro il gas sta subendo il processo di liquefazione. A partire da V_B , se si compie senza scosse e lentamente la compressione in condizioni di particolare pulizia, il gas può seguire per qualche tempo per un breve tratto (freccetta in grassetto) la curva di Van der Waals, restando allo stato gassoso in una condizione metastabile detta di *vapore soprassaturo*. Analogamente, espandendosi a partire dallo stato V_A esso può seguire la curva di Van der Waals restando liquido in condizioni metastabili (*liquido surriscaldato*).

Si può dimostrare - ma noi non lo faremo - che le aree dei due settori di curva indicati in figura con (a) e con (b) sono fra di loro uguali. A causa di questa proprietà l'equazione di V.d.W. può dare un'indicazione anche sul tratto di isobara sperimentale (zona B della figura): basta tracciare un tratto orizzontale che renda uguali le aree tratteggiate. L'accordo dell'equazione di V.d.W. con i dati sperimentali è soddisfacente sulla zona A della figura. Anche l'accordo nella zona D è buono, anche se poco significativo (liquido praticamente incompressibile, isoterma quasi verticale).

Le costanti a e b che compaiono nell'equazione di V.d.W. sono legate ai parametri critici dalle semplici relazioni:

$$a = 3 V_c^2 P_c; \quad b = V_c/3. \quad [II.39]$$

Anticipiamo qui - anche se la relativa dimostrazione è rimandata ad un altro capitolo - il fatto che l'energia interna di un gas che obbedisca alla [II.38] non dipende solo dalla temperatura, ma anche dal volume V .

Più precisamente, per un gas di Van der Waals l'energia interna (riferita ad una mole) può essere scritta come

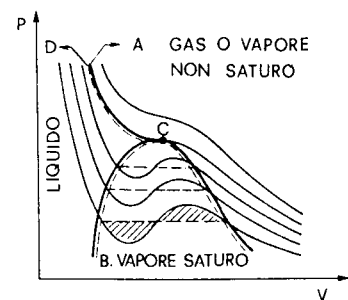
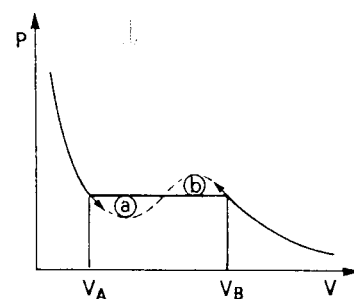
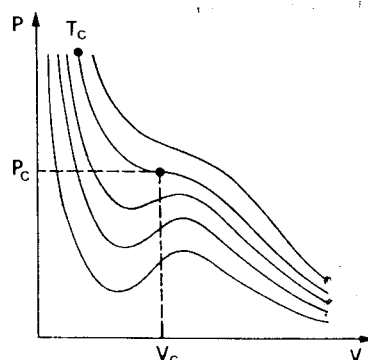
$$U(V, T) = C_V T - \frac{a}{V} \quad [II.40]$$

Per una trasformazione quasi statica elementare, il primo principio della termodinamica può dunque essere scritto come

$$\delta Q = \delta L + dU \quad [II.41]$$

con

$$\begin{cases} dU = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV \\ \delta L = P dV \quad (\text{con } P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}) \end{cases} \quad [II.42]$$



Energia interna di un gas di Van der Waals.

Sostituendo le [II.42] nella [II.41] si trova

$$\delta Q = C_v dT + \frac{RT}{V-b} dV \quad \text{[II.43]}$$

Adiabatica quasi statica di un gas di Van der Waals.

In particolare, ponendo nella [II.43] $\delta Q = 0$, si può trovare l'equazione della adiabatica quasi statica di un gas di Van der Waals. Con procedura identica a quella usata nel par. II.4.5. per il gas perfetto, si trova

$$T(V-b)^{\frac{R}{C_v}} = \text{costante} \quad \text{[II.44]}$$

Termometro a gas.

Va notato che alcuni gas - e in particolare l'elio - continuano a comportarsi come gas perfetti fino a temperature molto basse. Usando un termometro a gas (cioè un termometro basato sulla dilatazione di un gas a pressione costante; ovvero basato sulla misura della pressione del gas a volume costante) è possibile estendere la definizione operativa di temperatura a intervalli molto più ampi di quelli accessibili al termometro a mercurio. A temperature ancora più basse, è necessario fare ricorso a una definizione diversa (la *scala termodinamica assoluta*, che introdurremo più avanti): una scala che, come vedremo, coincide con quella del gas perfetto a tutte quelle temperature in cui esiste qualche gas reale che si comporta praticamente come gas perfetto.

Esempi

Le costanti di Van der Waals e i parametri critici.

E.II.18. Ricavare le [II.39].

Ponendo nell'equazione di Van der Waals $T = \bar{T} = \text{cost.}$, ed esplicitando rispetto a P , si ottiene

$$P = \frac{R\bar{T}}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

che rappresenta l'espressione di una isoterma $P = P(V)$ nel piano di Clapeyron. Intersecando con una retta $P = \bar{P} = \text{costante}$, si ottiene

$$\bar{P} = \frac{R\bar{T}}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

cioè

$$\bar{P}(V-b)V^2 + a(V-b) - V^2 R\bar{T} = 0$$

ovvero

$$V^3 \bar{P} - V^2(b\bar{P} + R\bar{T}) + aV - ab = 0 \quad \text{[II.45]}$$

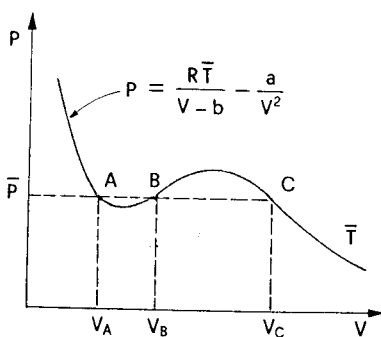
Come si vede, e come del resto è evidente dalla figura, si tratta di una equazione di 3° grado che ammette in generale tre soluzioni A, B e C per $V = V_A, V_B$ e V_C .

Se si pone $\bar{P} = P_C =$ pressione critica e $\bar{T} = T_C =$ temperatura critica, le tre soluzioni della equazione devono andare a coincidere in $V = V_C =$ volume critico. Ciò significa che la [II.45] deve assumere la forma

$$P_C(V - V_C)^3 = 0$$

ovvero, sviluppando

$$V^3 P_C - V^2(3 P_C V_C) + V(3 P_C V_C^2) - P_C V_C^3 = 0 \quad \text{[II.46]}$$



Confrontando la [II.46] e la [II.45] si ottiene

$$3 P_C V_C = b P_C + R T_C$$

$$a = 3 P_C V_C^2$$

$$a b = P_C V_C^3.$$

La seconda di queste relazioni, e il rapporto fra la terza e la seconda, ci forniscono le [II.39].

E.II.19. Calcolare la variazione di energia interna relativa alla trasformazione da liquido a vapore (evaporazione) di una quantità di acqua, se la temperatura è mantenuta costante.

Si tratta di una isoterma di gas reale nella quale, come già abbiamo detto, occorre scambiare del calore (calore latente di evaporazione) perché la temperatura resti costante. Nel caso di evaporazione occorre fornire calore al sistema, in misura proporzionale alla massa: $Q_{ev} = m \lambda_{ev}$ (λ_{ev} = calore latente di evaporazione in cal/gramma o Joule/kg o simili; nel caso dell'acqua alla temperatura di ebollizione a pressione atmosferica ($t = 100^\circ\text{C}$) si ha $\lambda_{ev} = 539$ cal/gr).

$$\Delta U = Q_{ev} - L$$

dove

$$Q_{ev} = m \lambda_{ev}$$

e

$$L = P(V_G - V_L)$$

dove V_G è il volume, a temperatura T , della massa d'acqua data in fase di vapore, mentre V_L è il volume della stessa massa d'acqua allo stato liquido. È da notare che $V_G \gg V_L$. Il fattore P rappresenta la tensione di vapore saturo alla temperatura della trasformazione. È appena il caso di osservare che, se si fosse trattato di gas perfetto, si sarebbe avuto $\Delta U = 0$.

II.6. Sistema generico descritto dai parametri P , V , T

Un gas - sia esso un gas perfetto o un gas reale - rappresenta un caso particolare di un sistema termodinamico descrivibile mediante i parametri di stato P , V , T (pressione, volume, temperatura) legati fra di loro da una equazione di stato

$$f(P, V, T) = \text{cost.} \quad [\text{II.47}]$$

Scegliendo come è spesso conveniente, le variabili V e T come variabili indipendenti, il primo principio per una trasformazione elementare quasi statica (e senza attrito) di un tale sistema può essere scritto come

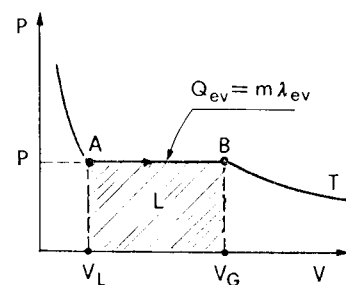
$$\delta Q = dU + P dV;$$

e poiché

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad [\text{II.48}]$$

Variazione di energia interna in un processo di evaporazione

Calore latente di evaporazione



Sistema qualunque descritto dai parametri P , V , T .

Trasformazione elementare quasi-statica.

segue:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + P(V, T) dV;$$

ovvero

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P(V, T) \right] dV \quad [\text{II.49}]$$

dove, come è usuale nei testi di termodinamica, si indica esplicitamente come pedice accanto a una derivata parziale l'altra variabile che si mantiene costante effettuando la derivata (ad esempio $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ indica la derivata di U rispetto a T mantenendo V costante); e con $P(V, T)$ si intende l'espressione di P in funzione di V, T quale si ricava usando l'equazione di stato [II.47].

In particolare, se si considera una trasformazione quasi statica a volume costante ($dV = 0$) dalla [II.49] segue

$$\left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

e quindi, dividendo per la massa n espressa in moli

$$\frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_V = C_V$$

cioè

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = n C_V \quad [\text{II.50}]$$

La derivata parziale di U rispetto a T a volume costante è pari alla capacità termica a volume costante del sistema considerato; cioè pari al numero di moli moltiplicato per il calore molare a volume costante.

Nel paragrafo V.1 mostreremo che quando è nota l'equazione di stato [II.47] è possibile ricavare $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$, cosicché risulta completamente noto il secondo membro della [II.49] quando sia noto il calore specifico C_V oltre all'equazione di stato [II.47].

II.7. Agitazione termica e transizioni di fase

Molti fatti sperimentali (fenomeni di diffusione; conduzione termica per convezione; moto browniano, ecc.) indicano che la materia allo stato fluido (liquido o gassoso) è costituita da molecole in continuo disordinato movimento. Nel caso di materia allo stato solido, gli atomi sono pure in continuo movimento, ma non in modo libero: ognuno di essi oscilla, come un oscillatore armonico tridimensionale, intorno a una sua posizione di equilibrio fissa all'interno del materiale. Se il solido è cristallino, queste posizioni di equilibrio formano una struttura geometrica regolare, il *reticolo cristallino*.

Il capitolo VI è dedicato a un approfondimento di questi aspetti microscopici, e alla discussione delle relazioni esistenti fra parametri microscopici e parametri di stato macroscopici; qui ci limitiamo ad alcune considerazioni fenomenologiche qualitative, che tuttavia aiutano a meglio comprendere i fenomeni macroscopici e la relativa formalizzazione in termini di equazioni.

Consideriamo una certa quantità di materia, costituita da N molecole (considerato il valore del numero \mathcal{N} di Avogadro, N è di solito un numero molto grande, ad esempio dell'ordine di 10^{20} o più). Le molecole (di massa m) si agitano disordinatamente, e la loro velocità (così come la loro energia, sia cinetica che potenziale) cambia continuamente a causa di interazioni fra di loro e con le pareti. Ha senso però chiedersi come si distribuiscano in media i valori dei moduli delle velocità delle molecole in questione in stati termodinamici di equilibrio.

A questo scopo si introduce la *funzione di distribuzione delle velocità* $n(v)$. Per definizione, la quantità $n(\bar{v}) dv$ rappresenta il numero di molecole con velocità compresa fra \bar{v} e $\bar{v} + dv$, e la sua interpretazione geometrica è chiarita nella figura (area tratteggiata). La somma di tutte queste aree, cioè l'area totale della figura sottesa dalla curva $n(v)$, rappresenta il numero totale di N di molecole:

$$N = \int_0^{\infty} n(v) dv$$

La funzione $n(v)$ può essere misurata sperimentalmente. Ad esempio per un gas, si può praticare un piccolissimo foro nel recipiente che lo contiene e misurare la velocità delle molecole che via via fuoriescono. Si trova che $n(v)$ ha l'andamento mostrato in figura. All'aumentare della temperatura T , aumenta il numero di molecole dotate di velocità più alta, e diminuisce il numero di molecole più lente: la curva $n(v)$ si modifica così come mostrato in figura; senza che cambi (finché N è fissato) l'area sottesa dalla curva.

Vedremo nel VI capitolo che la distribuzione $n(v)$ è ben spiegata dalla teoria (*distribuzione maxwelliana delle velocità*), ed ha la forma:

$$n(v) = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi K}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2KT}} \left(K = \frac{R}{\mathcal{N}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}\right) \quad [II.51]$$

La costante K è detta costante di Boltzmann.

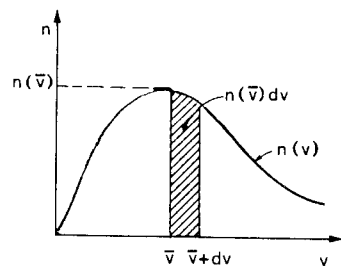
Particolarmente semplice è l'espressione che lega l'energia cinetica media di traslazione E_T delle molecole di un gas perfetto alla temperatura:

Energia cinetica media di traslazione $E_T = \frac{3}{2} K T$ [II.52]

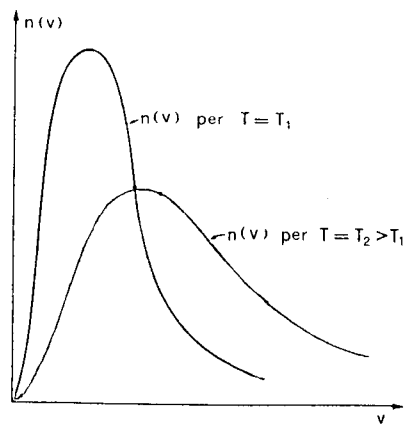
Le considerazioni precedenti permettono in particolare di interpretare gli aspetti caratteristici dei cambiamenti di stato fisico o *transizioni di fase*.

È noto che la stessa sostanza può presentarsi in diversi stati di aggregazione (solido, liquido, gassoso). Alcune transizioni di fase (liquido \rightarrow vapore, cioè evaporazione/ebollizione; e solido \rightarrow liquido, cioè fusione) sono già state considerate, e ne sono stati evidenziati due aspetti caratteristici:

- una volta fissata la pressione, esse avvengono a temperatura fissa, tanto che esse vengono utilizzate per definire i punti fissi delle scale termometriche;



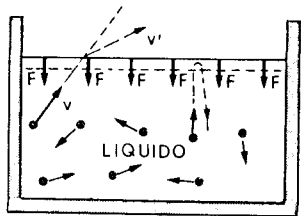
Funzione di distribuzione delle velocità.



Energia cinetica media di traslazione delle molecole.

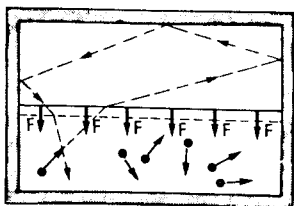
Transizioni di fase.

- esse richiedono, per avvenire, *quantità di calore specifiche* (cioè riferite all'unità di massa) *che sono caratteristiche di ogni processo*; tanto da poter essere impiegate per definire le scale calorimetriche.



L'evaporazione è un processo endotermico.

Calore latente di evaporazione.



Tensione di vapore saturo.

Vogliamo ora interpretare le caratteristiche fondamentali delle transizioni di fase in termini di meccanismi microscopici.

Consideriamo il passaggio dallo stato liquido allo stato di vapore. Le molecole all'interno del liquido si agitano, con distribuzione delle velocità data dalla [II.51]. A causa delle forze di attrazione intermolecolari, lo stato di separazione fra liquido e ambiente esterno è sede di forze dirette verso l'interno: a questa conclusione si arriva con un ragionamento simile a quello fatto per i gas reali. Una molecola che, nel suo moto di agitazione termica, arrivi alla superficie libera del liquido, può possedere energia cinetica sufficientemente alta da superare la barriera frenante ed uscire nello spazio esterno, sia pure con energia cinetica ridotta per il lavoro fatto dalle forze di superficie (lavoro di estrazione). Se l'energia cinetica non è sufficientemente alta, la molecola viene respinta indietro e resta aggregata alle altre molecole che si trovano allo stato liquido. Le molecole che escono passano allo stato gassoso; e poiché si tratta delle molecole più energetiche, ne segue che l'energia cinetica media delle molecole restanti diminuisce, e ciò comporta un abbassamento di temperatura del liquido. Questo processo - un processo di evaporazione verso un ambiente esterno non limitato in volume - è alla base della sensazione di fresco che si percepisce quando si lascia evaporare un liquido con cui abbiamo bagnato l'epidermide in una giornata calda. Se si vuole che l'evaporazione avvenga a temperatura costante, è necessario rifornire continuamente al liquido l'energia che esso perde per la fuoriuscita di molecole di energia cinetica superiore alla media. L'energia che - nella forma di calore - deve essere fornita per fare evaporare l'unità di massa a temperatura costante è, per l'appunto, il *calore latente di evaporazione*.

Un caso rilevante in cui opera il meccanismo della evaporazione si ha quando il corpo umano genera (per stato patologico, per fatica fisica, ecc.) un eccesso di calore che, se non smaltito, produrrebbe un innalzamento di temperatura al di sopra dei 37°C che rappresentano la temperatura cui il corpo umano deve essere termostato per il suo corretto funzionamento. I meccanismi di termoregolazione producono allora sudorazione, e la conseguente evaporazione dissipa il calore in eccesso.

Quando il volume a disposizione della fase gassosa è limitato, le molecole che si trovano allo stato gassoso si ripresentano, dopo un certo numero di urti contro le pareti e contro altre molecole, alla superficie libera del liquido: e vengono aiutate, dalle forze all'interfaccia, a rientrare nella fase liquida. A regime, si realizza un equilibrio statistico, in cui, a parità di tempo, tante molecole passano mediamente dallo stato liquido a quello gassoso (evaporazione) quante passano dallo stato gassoso a quello liquido (condensazione). Questa condizione di equilibrio statistico si realizza per un preciso valore della densità di popolazione di molecole allo stato gassoso (una volta fissata la velocità media delle molecole, cioè la temperatura del sistema) e cioè per un preciso valore della pressione (detta *tensione di vapore saturo* a quella temperatura).

Se si innalza la temperatura in un recipiente chiuso contenente liquido e gas, aumenta la velocità media delle molecole. Aumenta per conseguenza il numero di molecole che lasciano la fase liquida perché capaci di superare la barriera superficiale, ed aumentano anche il numero e l'energia cinetica media delle molecole in fase gassosa: aumenta così la tensione di vapore

saturo (nelle isoterme sperimentali di un gas reale i gradini isobari si presentano ad una pressione che aumenta con la temperatura).

Il processo di evaporazione sopra illustrato avviene alla superficie libera del liquido, superficie che separa il liquido dall'ambiente esterno. L'evaporazione può però avvenire anche all'interno del liquido, se si realizzano in esso delle zone (dette *bolle*) all'interno delle quali vi sia gas (aria) o vapore. Tali bolle tendono a formarsi intorno a impurità sempre presenti nei liquidi (particelle solide o ioni in sospensione nel liquido). Ad esempio, se si lascia riposare per qualche tempo un bicchiere d'acqua, si formano bollicine attaccate alle pareti.

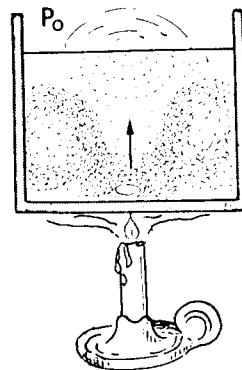
Ogni bolla è assimilabile a un piccolo recipiente circondato da liquido, e pieno d'aria mescolata a vapor saturo. Per le leggi dell'idrostatica, la pressione all'interno di queste bolle è pari alla pressione P_0 che dall'esterno agisce sul liquido, sommata al termine di Stevino $\rho g h$ (che di solito, cioè per piccole profondità del recipiente, è trascurabile rispetto a P_0). Ogni bolla è spinta verso l'alto dalla spinta di Archimede; ma se essa aderisce alle pareti, e se le dimensioni sono abbastanza piccole, la forza di adesione contro le pareti è sufficiente a mantenerla in equilibrio, ed essa non si muove. Se al recipiente viene fornito calore, la tensione di vapore all'interno della bolla aumenta insieme alla temperatura locale. Poiché la pressione esterna P_0 rimane immutata, la tensione di vapore raggiunge il valore P_0 e a quel punto la bolla può aumentare indefinitamente di dimensioni con l'evaporazione di una quantità via via crescente di liquido; la spinta di Archimede prevale e la bolla sale liberando il vapore alla superficie del liquido (*ebollizione*).

Il processo di ebollizione si realizza dunque alla temperatura per cui la tensione di vapore saturo uguaglia la pressione atmosferica esterna. Ciò spiega perché ad alta quota, dove la pressione è minore, l'ebollizione avvenga a temperatura più bassa.

Il processo di evaporazione, in conclusione, porta un certo numero di molecole dallo stato liquido, in cui le distanze medie sono piccole, allo stato gassoso in cui le distanze intermolecolari sono in media molto più grandi. L'aumento della distanza intermolecolare avviene in presenza di forze attrattive, e dunque implica un lavoro (negativo, cioè assorbito dal sistema) di separazione. Proprio per compiere tale lavoro microscopico viene fornito calore, se si vuole mantenere la temperatura costante. Questo è il significato del calore latente di evaporazione. Nel caso dell'acqua il calore latente di evaporazione λ_{ev} alla pressione di una atmosfera (a 100°C) vale circa $\lambda_{ev} = 540 \text{ cal/gr}$.

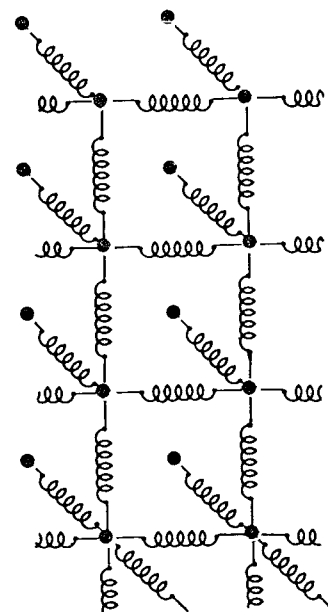
Anche il processo di fusione, in cui una sostanza allo stato solido passa allo stato liquido, avviene a temperatura costante (fissata la pressione) e con rifornimento di calore (*calore latente di fusione*). Rifornendo calore quando il corpo è a temperatura più bassa di quella di fusione, aumenta la temperatura; e ciò corrisponde, dal punto di vista microscopico, a un aumento dell'ampiezza di oscillazione degli oscillatori armonici tridimensionali con cui possiamo schematizzare un solido cristallino. Ciò facendo, aumenta sia l'energia cinetica che quella potenziale (fra di loro uguali) che ogni atomo in media possiede (equipartizione dell'energia).

Ad un certo punto l'energia di ogni atomo diviene tale da rompere il legame cristallino (di fatto gli atomi escono dalla buca di potenziale in cui sono confinati quando il corpo è nella fase solida). L'energia necessaria a rompere i legami e a far passare la sostanza dallo stato solido, più ordinato, allo stato liquido, più disordinato, è il calore latente di fusione.



Ebollizione.

La temperatura di ebollizione dipende dalla pressione dell'ambiente.



Fusione.

Calore latente di fusione.

Tabella II.1.

Calori specifici molari a pressione costante per alcuni gas
(a 15°C, 1 atm)

GAS			C_p	
			(Joule/mole K)	(cal/mole K)
Monoatomici	Elio	He	20,80	4,97
	Argon	A	20,93	5,00
Biatomici	Idrogeno	H ₂	28,59	6,83
	Ossigeno	O ₂	29,01	6,93
	Azoto	N ₂	29,18	6,97
	Ossido di carbonio	CO	29,05	6,94
	Ossido di azoto	NO	29,26	6,99
	Acido cloridrico	HCl	29,59	7,07
	Cloro	Cl ₂	34,12	8,15
Poliatomici	Anidride carbonica	CO ₂	36,63	8,75
	Protossido di azoto	N ₂ O	36,92	8,82
	Ammoniaca	NH ₃	37,29	8,91
	Metano	CH ₄	35,50	8,48
	Etano	C ₂ H ₆	48,26	11,6

$$\frac{5}{2}R = 20,79 \text{ Joule/mole K}$$

$$\frac{7}{2}R = 29,10 \text{ Joule/mole K}$$

$$4R = 33,26 \text{ Joule/mole K}$$

Tabella II.2.

Parametri critici di alcune sostanze pure

SOSTANZA	T_c (K)	P_c (atm)	V (cm ³) per mole	Densità critica (g/cm ³)
Elio	5.3	2.25	58	0.069
Idrogeno	33.3	12.8	64.5	0.031
Azoto	126.2	33.5	90	0.311
Argon	151	48.6	75.2	0.531
Ossigeno	154.8	50.1	74.4	0.430
Metano	191	45.8	98.8	0.162
Etilene	283.1	51.2	124	0.225
Etano	305.4	48.2	143	0.211
Anidride carbonica	304.2	79.9	95.6	0.460
Propano	369.9	41.5	200	0.22
Ammoniaca	405.6	112.5	72.4	0.235
Acqua	647.3	218.3	45	0.40