

# La termodinamica del primo principio

## 1. L'equilibrio termodinamico

L'esperienza mostra che l'energia non può essere né creata né distrutta. Ogni volta che ha luogo una variazione  $\Delta E$  nell'energia di un sistema, è soddisfatta la legge di conservazione:

$$\Delta E = \sum \text{Trasferimenti}$$

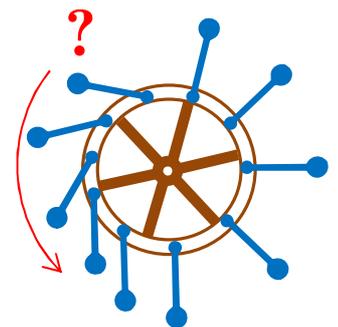
la quale stabilisce che ad ogni incremento o diminuzione di  $E$  nel sistema, deve corrispondere uno scambio con l'ambiente, proprio come ad un aumento di danaro in un conto in banca corrisponde un versamento e ad ogni diminuzione un prelievo. La conservazione dell'energia sancisce un divieto rigoroso: l'impossibilità del cosiddetto *moto perpetuo di prima specie*, cioè del fatto che un sistema non può compiere del lavoro senza consumare una qualche altra forma energetica. Nel corso dei secoli molti si sono cimentati invano nell'escogitare macchinari (come quello a lato) che producessero energia dal nulla. Se però volessimo analizzare, dal punto di vista della dinamica, il trasferimento di energia per calore ed inserirlo a secondo membro della legge di conservazione dell'energia, ci renderemmo conto dell'inadeguatezza degli strumenti a disposizione. Dovremmo infatti conoscere, nel dettaglio, le coordinate spaziali e le velocità di ciascuna delle molecole che costituiscono il sistema. Dato l'elevato numero di particelle coinvolte (dell'ordine di quello di Avogadro,  $10^{23}$ ), una tale informazione non sarà mai disponibile, ed è quindi necessario un approccio diverso al problema.

### Come si può descrivere il comportamento di un numero così grande di particelle?

L'idea che seguiremo sarà quella di associare le proprietà microscopiche di un sistema, come l'energia cinetica delle sue particelle o la coesione a livello molecolare, a dei valori medi di grandezze che possano essere misurati sulla scala degli oggetti. In questi casi, attraverso la conoscenza, ad esempio, della temperatura, della pressione oppure della densità, possiamo risalire al valore medio dell'energia cinetica e potenziale al livello molecolare. Queste grandezze fisiche, come  $P, T, \rho$ , che rappresentano, su una scala molto maggiore di quella atomica, l'effetto medio delle proprietà che governano le molecole, sono

### La Controfisica

Scopo di una macchina del moto perpetuo non era quello di creare un movimento perpetuo che si autosostentasse, cioè riuscire ad eliminare tutti gli attriti. Vi sono fenomeni in natura che vi si avvicinano, ad esempio l'orbita della Luna intorno alla Terra. L'idea era produrre più energia quanta se ne consumava, cioè creare un dispositivo che, oltre a muoversi da solo in modo continuo pur in presenza di attriti, rendeva disponibile un eccesso di energia ad ogni ciclo, da sfruttare per altre attività.



una macchina del moto perpetuo, impossibile dispositivo che dovrebbe restituire più energia di quella immessa

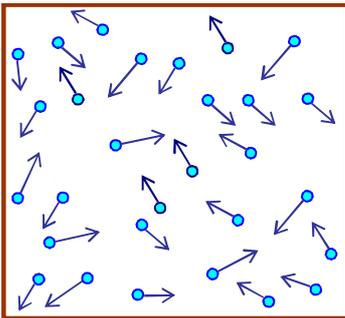
GRANDEZZA  
TERMODINAMICA  
ESPRIME L'EFFETTO MEDIO  
DELLA DINAMICA DELLE  
MOLECOLE

TRASFORMAZIONE  
TERMODINAMICA  
PROCESSO IN CUI VARIANO  
LE GRANDEZZE  
TERMODINAMICHE

dette *grandezze termodinamiche*. Non sempre è lecito descrivere un sistema attraverso le grandezze termodinamiche: perché ciò sia possibile, debbono essere verificate alcune condizioni che vedremo più avanti. Quando queste condizioni sono verificate, ci si riferisce ai valori delle grandezze termodinamiche come allo *stato termodinamico* del sistema, ed i processi in cui esse variano sono detti *trasformazioni termodinamiche*. La disciplina che si occupa di queste relazioni fra il mondo degli oggetti e quello microscopico prende il nome di *meccanica statistica*, ed i suoi fondamenti si devono allo scienziato austriaco Ludwig Boltzmann (1844-1906).

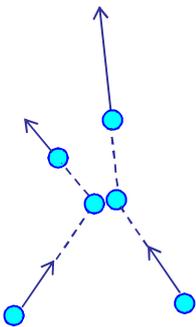
### **Perché non sempre è possibile descrivere un sistema con grandezze termodinamiche?**

Non è sempre possibile, perché normalmente il valore medio di una certa grandezza microscopica (ad esempio la velocità media delle molecole), *non contiene informazioni rappresentative di ciò che accade davvero al livello delle particelle*. Ad esempio, la pressione e la temperatura di un gas riassumono lo stato di agitazione molecolare interno, solo se il sistema si trova in una condizione di agitazione molecolare che sia *omogenea*, cioè uguale in ogni regione dello spazio. In caso contrario, non esiste un unico valore della temperatura per tutto il sistema: il gas, ad esempio, sarà più caldo nelle regioni dove sono localizzate le molecole più veloci. All'interno dello stesso sistema, inoltre, vi possono anche essere scambi di calore per effetto di queste differenze di temperatura. Analogamente sarebbe impossibile parlare di pressione per l'intero sistema se in qualche sua regione si mettesse in agitazione una ruota con pale che incrementasse il tasso di urti delle molecole sulle pareti solo per una porzione del sistema stesso. In tutte queste situazioni il sistema non ha né temperatura, né pressione né densità, perché i loro valori cambiano da una regione all'altra. Possiamo usare le grandezze termodinamiche *solamente se al livello molecolare le particelle hanno raggiunto una configurazione di posizioni e velocità che sia uniforme e che si mantenga stabile nel tempo*.



### **Quali sono le caratteristiche di una configurazione omogenea e stabile nel tempo?**

Per capire cosa significa dire che una configurazione microscopica di posizioni e velocità delle molecole rimanga uguale a sé stessa nel tempo, ci concentreremo su di un sistema molto semplice: un gas di particelle racchiuso in un contenitore. Supporremo trascurabili le interazioni a distanza dovute alle forze di coesione, ed ammetteremo che le particelle possano urtarsi fra loro (oltre che urtare contro le pareti del recipiente) e così facendo condividono l'energia. Durante ogni urto fra due molecole può accadere che una rallenti, perdendo così energia cinetica. Se consideriamo le molecole come sferette rigide, all'interno delle quali l'energia non viene incamerata, allora l'energia cinetica che la prima molecola perde nella collisione, si deve ritrovare tutta nello stato di moto dell'altra molecola, che quindi accelera. Diremo che ha avuto luogo un urto *elastico*. Facciamo adesso un esperimento concettuale: ipotizziamo che per caso si verifichi una situazione *altamente ordinata*, in cui tutte le molecole hanno la stessa velocità. È chiaro che questa situazione non potrebbe mai mantenersi stabile nel tempo, perché immediatamente gli urti produrrebbero delle variazioni nelle velocità. Se attendiamo un tempo sufficientemente lungo, l'ordine iniziale verrà completamente cancellato, e le velocità si saranno portate in uno stato di differenziazione che potremmo dire di *completo disordine*. Poiché il meccanismo degli urti cancellerà sempre qualsiasi situazione ordinata, si capisce che questa configurazione di completo disordine è l'unica ad avere le caratteristiche che le consentono di essere stabile nel tempo.



### **E' difficile descrivere matematicamente questo stato di completo disordine?**

Al contrario: il completo disordine è una situazione piuttosto semplificata, in quanto produce degli effetti medi che è possibile studiare rigorosamente. In un certo senso la presenza di perfetto disordine consente di prevedere il futuro. E' un po' come accade quando si ha a che fare con un grande numero di individui dotati di volontà indipendenti: non potremo mai scrivere una formula che permetta di anticipare quale sarà il comportamento del singolo, ma il comportamento medio della collettività è

relativamente semplice da prevedere attraverso strumenti statistici. Ad esempio non possiamo dire quale marca di auto acquisterà il signor Rossi nel prossimo anno, ma nonostante ciò è possibile prevedere quante auto di quella marca saranno vendute in media. Nel caso delle molecole, le informazioni sulla posizione e sulla velocità delle numerosissime particelle che costituiscono le sostanze non sono disponibili, e non possiamo dire cosa farà ciascuna di loro, ma è possibile determinare invece il comportamento della collettività.

**Possiamo quindi prevedere il futuro?**

In un certo senso è proprio quello che si fa. Supponiamo che le particelle di un gas a temperatura  $T$  si trovino all'inizio nella situazione molto ordinata in cui il modulo della velocità sia uguale per tutte a un valore  $\bar{v}$ . In breve tempo, a causa dei primi urti, alcune di esse diverranno più veloci ed altre più lente. Nell'ipotesi di urti elastici, per ogni molecola che perde velocità ve ne sarà, in corrispondenza, una che l'aumenta. In un istogramma che rappresenti il numero di molecole in relazione all'intensità della loro velocità (indipendentemente dalla direzione) si assisterà ad un graduale "sparpagliamento" verso velocità immediatamente vicine a quella di partenza. Gli urti avranno l'effetto di far scavalcare a destra il valore  $\bar{v}$  dalla molecola che cresce di velocità, ed a sinistra da quella che rallenta. Se attendiamo un tempo abbastanza lungo, si raggiunge in questo modo una distribuzione stabile. Si tratta di una forma di equilibrio, ma non nel senso statico di questo termine: una molecola qualunque non mantiene la sua velocità, ma ora rallenta ed ora accelera a seconda degli urti subiti. Rimane però costante la frazione di molecole che ha velocità in un certo intervallo di valori.

Anche se una singola molecola non mantiene nel tempo la stessa velocità, rimane tuttavia costante il numero di molecole che hanno velocità comprese fra due valori qualunque  $v_1$  e  $v_2$

**Come va interpretata la curva che si ottiene?**

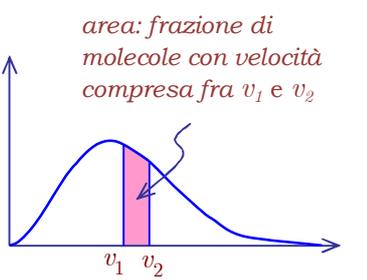
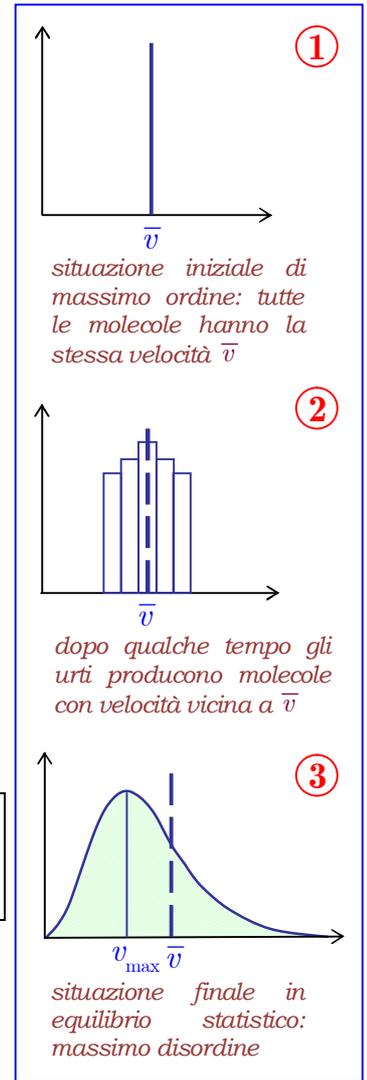
Bisogna pensare a questa distribuzione come a un istogramma in cui l'area sottesa rappresenta il numero totale di molecole, mentre l'area compresa in una "fetta" verticale fra due velocità vicine rappresenta il numero di molecole che hanno velocità comprese fra questi valori. Le velocità sono distribuite "a campana", con un picco vicino al quale i valori si vanno facendo più probabili. In effetti, questa configurazione, detta *distribuzione di Maxwell delle velocità*, è la sola che abbia la proprietà di conservarsi immutata: qualunque altra distribuzione è instabile, e tende a ricondursi a quella di Maxwell in un tempo sufficientemente lungo.

**Questa curva è simmetrica attorno ad un valore massimo?**

Il punto di massimo  $v_{max}$  rappresenta il valore di velocità avvicinandosi al quale cresce la probabilità di trovare molecole. Ma la situazione fisica non è simmetrica attorno ad esso: mentre le intensità delle velocità a sinistra non possono scendere al di sotto dello zero, a destra, non esiste invece un limite ai valori possibili (se non quello di non superare la velocità della luce). Spostandosi verso un qualunque intervallo di valori molto grandi, sarà quindi sempre possibile trovare molecole che si muovono a tali velocità. Il loro numero però diminuisce progressivamente: in caso contrario dovremmo avere a disposizione infinite particelle.

**Quali condizioni occorrono per parlare di "stato termodinamico" di un sistema?**

Esistono quattro condizioni da soddisfare affinché la distribuzione dell'energia cinetica fra tutte le molecole segua quanto previsto dalla curva di Maxwell, con le velocità suddivise secondo l'istogramma "a campana" intorno al massimo centrale.



- (1) **Equilibrio Meccanico:** deve essere zero la somma delle forze applicate dall'ambiente esterno sul sistema.
- (2) **Equilibrio Termico:** la temperatura deve essere la stessa in tutti i punti del sistema ed uguale a quella dell'ambiente esterno
- (3) **Omogeneità Della Pressione:** il valore della pressione non deve variare all'interno del sistema
- (4) **Equilibrio Chimico:** non devono essere in atto né reazioni chimiche né transizioni di fase

Un sistema che soddisfa l'insieme di queste quattro condizioni si dice *in equilibrio termodinamico*. Solo in questo caso possiamo descriverlo tramite le variabili termodinamiche, perché queste sono effettivamente legate ai valori medi delle grandezze dinamiche delle molecole che lo costituiscono.

## 2. Il primo principio della termodinamica

### **L'energia è incamerata sia al livello delle particelle sia al livello degli oggetti?**

Sappiamo che i sistemi incamerano energia in due modi differenti: *al livello degli oggetti* che li costituiscono, ed *al livello del moto di agitazione termica delle molecole* che a loro volta formano gli oggetti. Al primo serbatoio energetico abbiamo assegnato il nome di *energia meccanica*, al secondo quello di *energia interna*. Il principio di conservazione dell'energia si riscrive allora:

$$\underbrace{\Delta E_{mec}}_{\substack{\text{al livello} \\ \text{degli oggetti}}} + \underbrace{\Delta E_{int}}_{\substack{\text{al livello} \\ \text{delle particelle}}} = \sum \text{Trasferimenti}$$

L'energia meccanica può essere sia potenziale, cioè dovuta all'interazione fra gli oggetti, sia cinetica dovuta a traslazioni, rotazioni e vibrazioni. Come sappiamo, ogni sistema ha un suo *Centro di Massa (CM)*, cioè un punto in cui possiamo pensare concentrata tutta la massa, e che mentre il sistema si muove, segue la traiettoria che percorrerebbe una particella su cui fossero applicate tutte le forze in azione. L'energia cinetica si suddivide a sua volta in quella *del CM*, e quella delle particelle rispetto al CM:

### La Controfisica

Si noti che anche l'energia prodotta sulla scala degli oggetti dalle reazioni chimiche fra sostanze (ad esempio la digestione degli alimenti) è una parte dell'energia meccanica. Infatti, sebbene le reazioni chimiche interessino il mondo delle particelle, l'energia che esse liberano non è riconducibile al moto disordinato di agitazione termica.

$$\text{ENERGIA MECCANICA} = \left( \begin{array}{c} \mathbf{U} \\ \text{delle parti del sistema} \\ \text{sulla scala degli oggetti} \end{array} \right) + \left( \begin{array}{c} \mathbf{K} \\ \text{di traslazione del CdM e di rotazione e vibrazione} \\ \text{delle parti rispetto al CdM sulla scala degli oggetti} \end{array} \right)$$

Anche l'energia interna, riconducibile al moto di agitazione termica, sappiamo che si ripartisce equamente fra cinetica e potenziale a vari livelli:

$$\text{ENERGIA INTERNA} = \sum \left( \begin{array}{c} \text{Energia cinetica} \\ \text{dovuta all'agitazione} \\ \text{termica delle particelle} \end{array} \right) + \sum \left( \begin{array}{c} \text{Energia potenziale} \\ \text{delle interazioni fra} \\ \text{tutte le possibili coppie} \end{array} \right) + \sum \left( \begin{array}{c} \text{Energia dentro alle} \\ \text{molecole che hanno} \\ \text{una loro struttura} \end{array} \right)$$

Le interazioni sono una sorta di *accoppiamento* fra le molecole stesse, così che mentre *l'energia della singola particella non è mai ben definita*, è chiaro quant'è l'energia interna complessiva. Il terzo termine nella formula sopra viene dal fatto che le molecole non sono puntiformi, ma a loro volta hanno una loro struttura. Anche al loro interno, quindi, sussistono rotazioni e vibrazioni da cui dovrebbero provenire contributi cinetici e potenziali al contenuto energetico. Per semplicità qui trascuriamo tale aspetto, considerando puntiformi le particelle che costituiscono la materia. Si vede pertanto che quando desideriamo applicare la conservazione dell'energia, non possiamo limitarci a considerare la so-

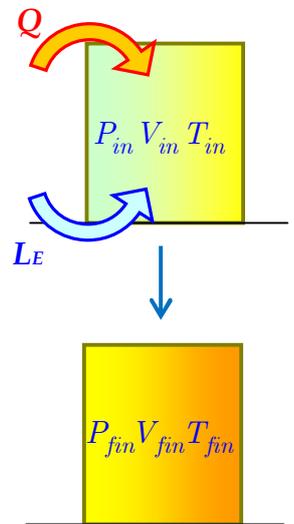
la *energia meccanica*, che tiene conto dei moti ordinati d'insieme delle molecole, ma dobbiamo includere anche le energie cinetica e potenziale legate al moto disordinato di agitazione molecolare.

**Quali trasformazioni mantengono costante l'energia meccanica di un sistema?**

Consideriamo ora un sistema in cui rimanga costante l'energia meccanica. Dal punto di vista dell'energia cinetica degli oggetti che lo costituiscono, significa che qualunque trasferimento energetico viene realizzato in modo da non alterare né l'energia di traslazione del CM del sistema, né le componenti cinetiche di rotazione e vibrazione rispetto al CM sulla scala degli oggetti. Trasformazioni di questo tipo hanno luogo ad esempio quando riscaldiamo dell'acqua sul fornello o se strofiniamo un blocco di legno con della carta vetrata. Dal punto di vista dell'energia potenziale sulla scala degli oggetti, significa invece che sono ammesse variazioni della configurazione spaziale, solo se queste non cambiano il valore di  $U$ . Possiamo ad esempio ruotare una molla ma non comprimerla, spostare una massa in orizzontale ma non sollevarla e così via.

**Che cosa succede quando si scambia energia con un sistema in cui  $\Delta E_{mec} = 0$  ?**

Abbiamo sinora studiato due modi di trasferire energia: tramite *lavoro* e tramite *calore*. Eseguiamo su di un sistema in equilibrio termodinamico del lavoro  $L_E$  dall'esterno e contemporaneamente forniamo (oppure sottraiamo) ad esso del calore  $Q$  in modo però che sia sempre  $\Delta E_{mec} = 0$ . Il sistema subisce una trasformazione e dopo un certo tempo si porta in un nuovo stato di equilibrio, e le variabili termodinamiche  $P, T, V$  che ne individuano lo stato saranno passate dai valori iniziali ad altri valori finali.



**Possiamo raggiungere lo stesso stato termodinamico finale per vie differenti?**

Certamente sì. Come si osserva sperimentalmente, si può ad esempio raddoppiare la temperatura di un blocco di metallo sia compiendo su di esso del lavoro per attrito sia riscaldandolo per contatto con un oggetto a temperatura più alta. Ognuna di queste trasformazioni che producono lo stesso effetto è però caratterizzata da diversi valori delle grandezze  $L_E$  e  $Q$ . Questo è proprio ciò che ci attendiamo perché si tratta di strumenti il cui compito è descrivere il processo di trasformazione.

**Esiste una quantità che invece non dipende dal tipo di trasformazione seguita?**

L'esperienza mostra che, se si sono scelti uno stato iniziale ed uno stato finale per una trasformazione, mentre  $L_E$  e  $Q$  possono assumere infiniti valori diversi, non cambia mai la quantità:

$$Q + L_E$$

somma del calore fornito ad un sistema e del lavoro compiuto su di esso dall'esterno. In altri termini questa grandezza dipende soltanto dalla condizione di partenza e da quella di arrivo, e non coinvolge le fasi intermedie. Ad esempio, poniamo che per raddoppiare la temperatura di un blocco occorranza 1000 J. Possiamo indifferentemente fornirne la metà in calore e la metà in lavoro, oppure due terzi ed un terzo: il risultato finale sarà lo stesso purché la somma  $Q + L_E$  si mantenga costante.

**Cosa rappresenta questa somma di calore e lavoro?**

Come si è detto il calore è una modalità per trasferire energia, e riveste in termodinamica il ruolo che il lavoro riveste in meccanica. Sommare il calore ricevuto (o ceduto) con il lavoro compiuto sul sistema dall'esterno significa esprimere l'energia complessivamente scambiata da esso durante la trasformazione. In generale una quantità di energia ricevuta o ceduta, può essere incamerata (o sottratta) al contenuto energetico (cinetico e potenziale) al livello microscopico, delle molecole della sostanza, oppure può comportare variazioni dell'energia meccanica. Ma poiché queste osservazioni riguardano sistemi in cui l'energia meccanica *non varia*, lo scambio energetico deve essere stato unicamente a van-

*La Controfisica*

Lo scambio energetico può avere luogo anche attraverso la radiazione, cioè l'emissione o l'assorbimento di fotoni da parte delle particelle del sistema. Il risultato è di cambiare il contenuto energetico interno alle molecole, che per semplicità già abbiamo escluso dal conto complessivo dell'energia interna. Il riscaldamento della luce solare o di un forno a microonde, sono esempi di come la temperatura di un corpo possa variare anche senza che sia avvenuto uno scambio di calore o di lavoro. Una espressione più completa del primo principio dovrebbe quindi essere:

$$\Delta E_{int} = Q + L_E + R.$$

taggio (o a spese) dell'energia interna. Dato che la grandezza che rimane costante  $Q + L_E$  include tutte le forme di scambio energetico fra sistema ed ambiente, possiamo interpretarla proprio come variazione di energia interna e quindi concludere che gli esperimenti hanno rivelato una legge fondamentale detta:

**Primo principio della termodinamica**

In una qualunque trasformazione in cui non cambi l'energia meccanica di un sistema, la variazione di energia interna è uguale alla somma del calore  $Q$  scambiato dal sistema e del lavoro  $L_E$  svolto dall'ambiente su di esso

$$\Delta E_{int} = Q + L_E$$

**Possiamo affermare che abbiamo "dimostrato" questa relazione?**

Il risultato non è stato "dimostrato" ma nasce dalle osservazioni e rappresenta quindi una nuova legge della natura, così verificato in tutti gli ambiti della fisica da meritarsi l'appellativo di "principio", giustificato soltanto dall'evidenza sperimentale e non ricavabile per deduzione logica da altre leggi note. La sua conferma è il fatto che quando  $\Delta E_{mec} = 0$ , la somma del calore fornito ad un sistema durante una trasformazione e del lavoro compiuto sul sistema stesso dipende soltanto dagli stati di partenza e di arrivo ma non coinvolge le fasi intermedie. Questa idea viene sinteticamente espressa dicendo che *l'esperienza indica l'esistenza di una grandezza, l'energia interna, che è una funzione di stato*, di cui  $Q + L_E$  costituisce la variazione. Con ciò s'intende che  $E_{int}$  dipende unicamente dallo stato interno del corpo e non dalla sua storia trascorsa. Qualunque trasformazione si faccia seguire al sistema, se questo si riporta nel medesimo stato iniziale, se cioè tutte le variabili termodinamiche riassumono i loro valori, anche  $E_{int}$  ritorna al valore di partenza. Per tali motivi è lecito interpretare la funzione  $E_{int}$  come somma delle energie cinetiche e potenziali al livello delle particelle che costituiscono il corpo.

**Come si inserisce il primo principio nella legge di conservazione dell'energia?**

Consideriamo ora il caso più generale di un sistema in cui possa variare anche l'energia meccanica. Possiamo incorporare il primo principio della termodinamica nella legge di conservazione dell'energia esplicitando i due tipi di trasferimento studiati:

$$\Delta K + \Delta U + \Delta E_{int} = Q + L_E + \text{Altri Trasferimenti}$$

Il primo principio è quindi un caso particolare della legge di conservazione dell'energia. Poniamo l'esempio concreto di un blocco che scenda lungo uno scivolo fisso. I modi di applicazione del primo principio dipendono dalla scelta del sistema, ad esempio:

(1) Il sistema è formato dal blocco e dal pianeta Terra.

Sul sistema l'attrito esercitato dallo scivolo, oggetto esterno, compie lavoro  $L_E = L_{att}$ . Il blocco scambia inoltre calore  $Q_A + Q_S$  con l'aria e con lo scivolo stesso, che sarà sempre più freddo del blocco poiché l'azione dell'attrito che lo riscalda è distribuita su di una maggiore superficie. Alla base dello scivolo vale l'uguaglianza fra la somma di tali trasferimenti energetici, e la somma di  $\Delta K$  (variazione di energia cinetica del centro di massa),  $\Delta U_{grav}$  (variazione di energia potenziale gravitazionale), e di  $\Delta E_{int}^B$  (incremento di energia microscopica del solo blocco):

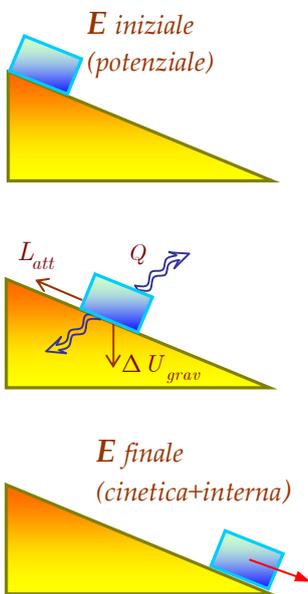
$$\Delta K + \Delta U_{grav} + \Delta E_{int}^B = L_{att} + Q_A + Q_S$$

(2) Il sistema è formato dal blocco, dallo scivolo e dal pianeta Terra.

Sul sistema non lavorano forze esterne, perché ora l'attrito è diventato interno, quindi alla base dello scivolo vale l'uguaglianza fra il solo calore  $Q_A$  scambiato con l'aria, e la somma

*La Controfisica*

Siamo legittimati ad utilizzare il simbolo  $\Delta$  solo per la somma  $Q+L_E$  perché essa rappresenta la differenza di qualcosa, cioè dell'energia interna alla fine ed all'inizio. Ma le scritte  $\Delta Q$  oppure  $\Delta L_E$  sono sbagliate perché queste quantità da sole non costituiscono la differenza di nessuna grandezza.



di  $\Delta K$ ,  $\Delta U_{grav}$  con  $\Delta E_{int}^{BS}$  (incremento di energia microscopica del blocco e dello scivolo insieme):

$$\Delta K + \Delta U_{grav} + \Delta E_{int}^{BS} = Q_A$$

### Cosa lega il lavoro compiuto sul sistema e quello che il sistema compie?

Per motivi storici e pratici è comodo anche riferirsi al lavoro  $L$  che il sistema compie sull'ambiente. Tale grandezza è, infatti, quella utile per l'uomo, il quale desidera fornire calore a un soggetto (ad esempio un motore) per riceverne lavoro. Nelle trasformazioni termodinamiche il lavoro  $L_E$  che dall'esterno l'ambiente compie sul sistema è dovuto ad una forza di contatto che sposta il proprio punto di applicazione. Spostamento uguale ma opposto in verso è quello del punto di applicazione della forza che fa coppia azione e reazione con essa, e che il sistema esercita sull'ambiente. Pertanto se intendiamo riferirci al sistema come soggetto attivo, per le forze a contatto vale la semplice relazione  $L = -L_E$ , da cui si ricava:

$$\Delta E_{int} = Q - L$$

relazione che, anche in questa forma, viene detta primo principio della termodinamica.

### Per i solidi possiamo trascurare il lavoro dovuto a dilatazione termica?

Gli allungamenti prodotti dalla dilatazione termica sono molto piccoli rispetto alla scala degli oggetti. Una barra di metallo lunga un metro, se riscaldata di un grado, non si allunga più di una decina di milionesimi di metro; circa cento volte maggiore - ma pur sempre piccolo - è l'effetto nei liquidi. Le forze di dilatazione termica possono essere enormi: nessun dispositivo meccanico potrebbe contrastarle, ma normalmente gli allungamenti avvengono contro la pressione atmosferica, e quindi il loro lavoro è trascurabile. Se quindi la temperatura di un corpo solido di massa  $m$  cambia di  $\Delta T$ , ricordando che per avere l'innalzamento di un grado in un chilogrammo di sostanza occorre fornire un'energia pari al suo calore specifico, una buona approssimazione per il cambiamento di energia interna risulta:

$$\Delta E_{int} = Q - \cancel{L} = mc\Delta T$$

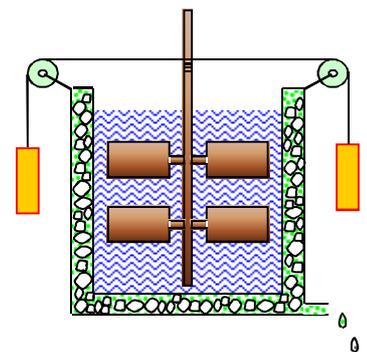
### Come si scrive l'incremento di energia interna in un fluido mescolato da pale?

In un dispositivo come il mulinello di Joule per misurare l'equivalente meccanico della caloria, il mescolamento dovuto alle pale legate ad un albero che ruota produce un innalzamento  $\Delta T$  nella temperatura della massa  $M$  di acqua oppure, se il dispositivo contiene una miscela di acqua e ghiaccio in equilibrio termico, una fusione di una massa  $m$  di ghiaccio. Non fa differenza il fatto che l'energia sia ricevuta per calore, per lavoro, o con entrambi i mezzi; possiamo sempre scrivere, nei due casi:

$$\Delta E_{int} = Q + L_E = Mc\Delta T \quad \Delta E_{int} = Q + L_E = mL_f$$

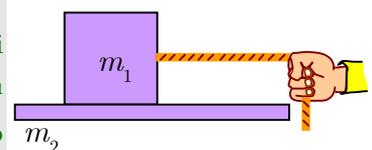
dove  $c = 4186 \text{ J/kg}^\circ\text{C}$  è il calore specifico dell'acqua ed  $L_f = 334 \text{ kJ/kg}$  il calore latente di fusione del ghiaccio.

SOSTANZA	C cal/kgK	C J/kgK
acqua	1000	4186
ghiaccio	499	2090
alluminio	215	900
vetro	200	837
ferro	107	448
rame	92.3	386
ottone	92	385
bronzo	87	364
alcohol	587	2457
legno	42	176
mercurio	33.2	139
oro	31.2	131
piombo	30.5	128



### Esercizi

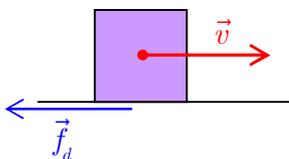
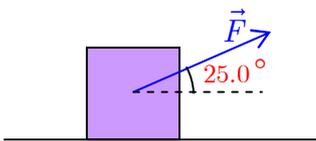
**1.** A temperatura ambiente si ha un sistema composto di un blocco di alluminio di massa  $m_1 = 2.50 \text{ kg}$ , fermo su di una lastra orizzontale di alluminio, di massa  $m_2 = 1.50 \text{ kg}$ , ancorata a terra. Tirato da una fune che compie un lavoro  $L_E = 60.0 \text{ J}$ , il blocco raggiunge una velocità di  $6.00 \text{ m/s}$ . Sapendo che nel processo l'energia interna del sistema è aumentata di  $5.00 \text{ J}$  si calcoli il calore ceduto all'ambiente, e l'incremento di temperatura del metallo.



### La Controfisica

Una dieta da 1500 kcal al giorno è il minimo necessario per sopravvivere: in questo caso nulla viene stipato in energia interna ma tutte le calorie che entrano servono a tenere in vita il corpo e vengono da esso rimesse in forma di calore. Un essere umano è quindi assimilabile ad una stufa di potenza:

$$P = \frac{(1500 \times 10^3 \times 4.186) \text{ J}}{(60 \times 60 \times 24) \text{ s}} = 73 \text{ W}$$



Applichiamo al sistema formato dal blocco e dalla lastra la conservazione dell'energia nella forma che ingloba il primo principio della termodinamica. Dato che il blocco scivola in orizzontale, risulta nulla la variazione  $\Delta U_{grav}$  di energia potenziale gravitazionale. La variazione  $\Delta K$  di energia cinetica riguarda il solo blocco, unica parte mobile del sistema, e non la lastra, che è ancorata a terra. La sola forza a compiere lavoro dall'esterno è quella della corda, mentre con  $Q$  indichiamo il calore scambiato complessivamente dai due oggetti del sistema con l'ambiente:

$$\Delta K + \cancel{\Delta U_{grav}} + \Delta E_{int} = L_E + Q \Rightarrow \left(\frac{1}{2} m_1 |\vec{v}|^2 - 0\right) + \Delta E_{int} = L_E + Q$$

Risolviendo rispetto al calore:

$$Q = -L_E + \Delta E_{int} + \frac{1}{2} m_1 |\vec{v}|^2 = [-60.0 + 5.00 + \frac{1}{2} \times 2.50 \times 6.00^2] \text{ J} = -10.0 \text{ J}$$

Il calore è negativo, quindi ceduto dal sistema. Il metallo è lontano dalle condizioni di transizione di fase, e le dilatazioni termiche sono trascurabili, quindi l'incremento di energia interna si traduce tutto in un aumento  $\Delta T$  di temperatura. Per ogni joule di energia ricevuta, la temperatura di un corpo di massa  $m$  sale di un numero di kelvin pari ad  $mc$ , dove  $c$  indica il calore specifico della sostanza (dalla tabella leggiamo  $c_{Al} = 900 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$ ). Si ha quindi:

$$(m_1 + m_2)c_{Al}\Delta T = 5.00 \text{ J} \Rightarrow \Delta T = \frac{5.00}{(2.50 + 1.50) \times 900} \text{ K} = 1.39 \times 10^{-3} \text{ K}$$

2. In un sistema che esegue un lavoro di 550 J, entrano contemporaneamente 800 J per calore. Calcolare di quanto varia la sua energia interna, specificando se essa aumenta o diminuisce. [R: aumenta di 250 J]

3. Calcolare il lavoro compiuto da un sistema che riceve 700 J per calore e la cui energia interna aumenta di 420 J. [R: 280 J]

4. L'energia interna di un sistema diminuisce di 180 J mentre si esegue su di esso del lavoro pari a 450 J. Determinare il calore scambiato dal sistema, specificando se è entrante od uscente. [R: -630 J]

5. Calcolare la variazione di energia interna in un sistema che perde 400 J per calore mentre sta eseguendo un lavoro di 200 J. [R: -600 J]

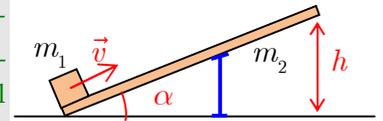
6. Calcolare di quanto aumenta la temperatura di un blocco di ottone di massa  $m = 2.20 \text{ kg}$  se lo si strofina con della carta vetrata compiendo su di esso un lavoro di 1500 J, sapendo che per calore il blocco disperde nell'ambiente 40.0 cal, e che le dilatazioni termiche sono trascurabili. [R: 1.57 K]

7. Un blocco avente massa  $m = 3.00 \text{ kg}$ , inizialmente fermo, viene tirato lungo un piano da una forza  $\vec{F}$  di intensità 20.0 N inclinata di  $\alpha = 25.0^\circ$  rispetto all'orizzontale, e dopo aver percorso un tratto di 6.00 m la sua velocità è 5.00 m/s. Sapendo che l'attrito dinamico col piano ha eseguito sul blocco un lavoro resistente di 70.0 J, e che la temperatura del blocco è invariata, si calcoli l'energia che il blocco ha ceduto all'ambiente per calore. [R:  $Q = -1.26 \text{ J}$ ]

8. Un blocco di legno di massa  $m = 2.50 \text{ kg}$  scivola lungo un piano con velocità inizialmente pari a 12.0 m/s. Dopo che l'attrito dinamico ha arrestato la sua corsa si trova che la temperatura del blocco è salita di 0.250 K. Considerando il processo così rapido da poter trascurare lo scambio di calore, si calcoli il lavoro eseguito dall'attrito sul blocco. [R: -70.0 J]

9. Calcolare per quanto tempo un motore di potenza  $P = 500 \text{ W}$  deve far girare delle pale in un quantitativo  $m = 3.40 \text{ kg}$  di acqua per innalzarne la temperatura di  $3.00^\circ\text{C}$ , supponendo trascurabile il calore disperso nell'ambiente e la dilatazione termica. [R: 85.4 s]

10. Un blocchetto di rame di massa  $m_1 = 0.250 \text{ kg}$  è lanciato con velocità  $9.00 \text{ m/s}$  su per un piano inclinato formato da una lastra di rame di massa  $m_2 = 0.650 \text{ kg}$ . Sapendo che raggiunge un'altezza massima  $h = 1.50 \text{ m}$ , calcolare l'aumento di energia interna e l'incremento di temperatura del blocchetto e della lastra, trascurando il calore scambiato con l'aria e le dilatazioni. [R: 6.45 J,  $1.86 \times 10^{-2} \text{ K}$ ]

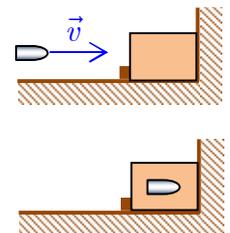


11. Un fabbro batte con un martello di ferro di massa  $1.20 \text{ kg}$  sopra ad un'incudine anch'essa di ferro, di massa  $2.00 \text{ kg}$ , eseguendo un lavoro di  $4000 \text{ J}$ . Sapendo che la temperatura del martello e dell'incudine sale di  $2.50^\circ\text{C}$ , si calcoli quanta energia è stata ceduta all'ambiente per calore. [R:  $Q = -420 \text{ J}$ ]

12. Un'automobile di massa  $M = 1100 \text{ kg}$  che sta viaggiando alla velocità di  $15.0 \text{ m/s}$  è arrestata dai quattro freni a disco, in acciaio ( $c = 500 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$ ), di massa  $m = 5.00 \text{ kg}$  ciascuno. Stimare la temperatura finale che raggiungono i freni, sapendo che quella iniziale era  $20.0^\circ\text{C}$ , e supponendo che il tempo di arresto sia così breve da poter trascurare il raffreddamento dovuto al calore ceduto all'aria. [R:  $82.0^\circ\text{C}$ ]

13. Un dispositivo di Joule è formato da due masse uguali  $M = 10.0 \text{ kg}$  che, legate ad un asse rotante con delle pale, vengono lasciate scorrere verso il basso per un'altezza  $h = 12.0 \text{ m}$ . Le pale si mettono in moto compiendo lavoro su di una miscela di acqua e ghiaccio a  $0.00^\circ\text{C}$ , facendo fondere  $m = 14.0 \text{ g}$  di ghiaccio. Calcolare la velocità delle due masse in quell'istante. [R:  $1.20 \text{ m/s}$ ]

14. Un dispositivo di Joule è formato da due masse uguali  $M = 3.50 \text{ kg}$  che cadono da un'altezza  $h = 4.00 \text{ m}$  raggiungendo in fondo una velocità di  $2.40 \text{ m/s}$ . L'esperimento viene ripetuto per 200 volte, mentre le pale girano in un contenitore con dentro  $m = 3.00 \text{ kg}$  di acqua, che inizialmente è a  $t_1 = 25.0^\circ\text{C}$ . Supponendo che tutto il macchinario assorba una quantità trascurabile di calore, calcolare la temperatura finale  $t_2$  dell'acqua. [R:  $300 \text{ K}$ ]



15. Un proiettile di piombo di massa  $m = 25.0 \text{ g}$  che viaggia a velocità  $180 \text{ m/s}$  si conficca in un blocchetto di legno di massa  $M = 1.50 \text{ kg}$  fissato a supporti che non conducono calore. Calcolare la temperatura  $T_2$  del sistema blocchetto più proiettile dopo l'impatto, sapendo che prima erano entrambi a  $T_1 = 300 \text{ K}$ . [R:  $302 \text{ K}$ ]

### 3. Le trasformazioni reversibili

#### Le condizioni di equilibrio termodinamico valgono anche durante una trasformazione?

Analizzando il comportamento di un gas, abbiamo visto come il sistema impieghi un certo tempo a raggiungere la condizione di equilibrio, tempo necessario perché le collisioni microscopiche possano distribuire le velocità fra le molecole nel modo previsto in caso di completo disordine. Ma durante il processo in cui un sistema scambia energia possono originarsi turbolenze ed effetti irreversibili. Questi producono disomogeneità nella pressione,

nella temperatura o nella densità, a un ritmo tale che il meccanismo degli urti microscopici non ha il tempo di appianarle. Quindi, durante una trasformazione, un sistema non è mai in una condizione di equilibrio.

### **Perché le disomogeneità e le turbolenze sono un problema?**

Sono un problema perché in un processo turbolento, ad esempio quello di un gas che si espande rapidamente entro un contenitore, risulta impossibile individuare pressione e temperatura, perché questi valori cambiano all'interno del sistema stesso. Poiché durante una trasformazione non si hanno mai condizioni di equilibrio termodinamico, in generale un gas avrà in un punto una certa temperatura e un poco più a destra una temperatura diversa; in una zona una certa pressione e più in alto una pressione differente.

### **Quale condizione dovrebbe essere soddisfatta per trascurare le turbolenze?**

Possiamo concepire delle trasformazioni *immaginarie*, dove questo problema non sussista. In esse il sistema non evolve in maniera turbolenta, ma passa invece attraverso una *infinita successione di stati di equilibrio*. In queste condizioni, è possibile definire sempre le variabili di stato durante la trasformazione. Trasformazioni immaginarie con tali caratteristiche sono dette *quasi-statiche*. Esse hanno la proprietà di poter essere descritte da delle equazioni che legano i valori delle variabili termodinamiche (come ad esempio la legge di Boyle  $PV = \text{costante}$ ) durante tutto il loro procedere, e di poter essere rappresentate con delle curve nel piano pressione-volume.

### **Perché le irreversibilità sono un problema?**

Perché nelle trasformazioni reali sono presenti degli effetti irreversibili, da cui non si può tornare indietro eliminando le tracce di quello che è accaduto. Ad esempio bruciando della carta si lascia una serie di indizi nell'ambiente: modifiche strutturali della carta, riscaldamento, che non si possono poi cancellare in modo semplice. Altro esempio: strofinando le mani l'una contro l'altra queste si riscaldano. Dopo, però, non si può certo "strofinarle al contrario" facendole raffreddare e riprendersi, per così dire, il lavoro fatto durante lo strofinio. Dalle dissipazioni per attrito non si torna indietro. Volendo schematizzare gli effetti irreversibili, fra essi includeremo ad esempio:

- *gli effetti dissipativi*, cioè il riscaldamento dovuto non a somministrazione di calore, ma, ad attrito, viscosità e anelasticità. Nel caso del gas racchiuso in un pistone, possiamo figurarci una pala che rimescola il contenuto riscaldandolo in modo non reversibile.
- *lo spostamento spontaneo di calore* (per convezione) nelle sostanze aeriformi, il quale produce moti turbolenti chiaramente irreversibili. Ne è un esempio il riscaldamento convettivo del gas che consegue al riscaldare le pareti del recipiente.

La presenza d'irreversibilità come queste sancisce l'impossibilità di percorrere a ritroso un processo, di arrestarlo fermandosi ad esempio in una fase intermedia, ed impedisce di descrivere il sistema con delle variabili di stato.

### **Sotto quale condizione si possono trascurare le irreversibilità?**

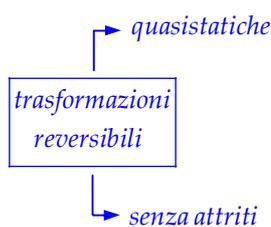
Il termine «dissipativo» ha una valenza negativa perché sta ad indicare che l'energia subisce una sorta di *degradazione*, passando da forme più utilizzabili per la produzione di lavoro macroscopico a forme meno utilizzabili. Possiamo concepire, al livello puramente ideale, trasformazioni termodinamiche dove siano assenti tutti gli effetti di dissipazione, vale a dire trasformazioni senza attriti.

### **Esistono trasformazioni che sono contemporaneamente quasi statiche e senza attriti?**

Nel mondo reale non esistono, dobbiamo limitarci a immaginarle: si tratta di trasformazioni meravigliose, assolutamente immaginarie, contemporaneamente quasi statiche e senza attriti. Sono denominate *trasformazioni reversibili*. Il loro nome significa che esse sono costituite da una successione di stati che un sistema termodinamico può seguire indifferentemente in entrambe le direzioni temporali. Infatti, eliminati tutti gli effetti dissipa-

## La Controfisica

Guardando il filmato di un pallone che rimbalza, nella realtà non abbiamo dubbi sul fatto che il filmato stia scorrendo in avanti oppure indietro. Difatti quando il pallone si comprime e si dilata durante il rimbalzo, le molecole (dell'aria, della gomma, ecc.) interagiscono elettricamente a livello microscopico acquistando energia cinetica nella forma di moto disordinato di agitazione termica a spese del moto ordinato nella direzione verticale, e l'oggetto si riscalda. La risalita è così ogni volta più bassa, finché, da ultimo, tutta l'energia si è dissipata per attrito, è salita la temperatura della palla che ora giace sconsolata a terra. Ma se vivessimo in un mondo dove le trasformazioni fossero reversibili, non essendoci attriti (non conducibili alle interazioni elettriche microscopiche) le cose andrebbero diversamente. In questo mondo immaginario, la palla non si riscalderebbe dopo ogni rimbalzo, l'energia del moto verticale rimarrebbe costante e la risalita sarebbe sempre alla stessa altezza. Davvero saremmo in difficoltà nello stabilire se il film stia scorrendo in avanti oppure indietro: in tale senso il fenomeno in esame sarebbe del tutto reversibile. Come vedremo, queste considerazioni ci porteranno a collegare la percezione psicologica dello scorrere del tempo all'esistenza di fenomeni irreversibili.



tivi irreversibili, a partire dalla fine, il sistema e l'ambiente possono ripercorrere i loro passi e tornare al punto di partenza. Se nulla è andato perduto per strada e si sono assunti solo stati di equilibrio, allora non esistono impedimenti a che ciò avvenga. Come vedremo, un'espansione *reversibile* di un gas a temperatura costante, può successivamente essere percorsa al contrario e diventare una compressione a temperatura costante: in tal caso prima il gas si espande, poi si ricontrae, e nell'Universo, alla fine, non sarà rimasta traccia alcuna di quello che è successo.

**Uno scambio di calore può avvenire in modo reversibile?**

Lo scambio di calore è un processo turbolento che consegue ad una disomogeneità, cioè ad una differenza di temperatura, ed è quindi impossibile per definizione individuare un solo valore di  $T$  nel complesso degli oggetti coinvolti.

Nessuna trasformazione in cui avviene uno scambio di calore in modo reale può essere reversibile

Le trasformazioni reversibili comportano, quindi, la situazione irrealistica di *uno scambio di calore fra oggetti a temperature uguali*. Una via pratica per realizzare un passaggio reversibile di calore è immaginare il contatto fra due corpi la cui temperatura differisca solo di piccolissime differenze  $\Delta T$ . Inoltre, poiché l'oggetto che cede calore dovrà essere sempre leggermente più caldo durante l'intero processo, si dovrà fare in modo di alzare anche la sua temperatura per ogni incremento  $\Delta T$  dell'oggetto che riceve calore.



**Come si ripartisce l'energia fra le molecole durante le trasformazioni reversibili?**

Trattandosi di una successione di stati di equilibrio, durante un processo reversibile ad ogni passo i numeri di occupazione  $N_i$  (cioè le molecole associate a ciascun intervallo di energia intorno al valore  $E_i$ ) si aggiustano in modo che la distribuzione delle energie sia quella di massimo disordine, che per i sistemi di particelle indipendenti è espressa dalla curva di Maxwell. Durante un processo irreversibile, viceversa si hanno cambiamenti così repentini che il sistema non ha il tempo di riposizionarsi secondo la distribuzione di Maxwell e pertanto non è possibile definire i valori delle variabili di stato come la pressione o la temperatura.

## 4. Il lavoro di un gas perfetto

**Come si esprime l'energia interna di un gas perfetto?**

Un gas perfetto è il sistema più semplice che possiamo immaginare: le interazioni a distanza fra le molecole sono così deboli da essere inefficaci, quindi *l'energia interna è tutta cinetica*. Potendo trascurare il secondo termine, l'espressione di  $E_{\text{int}}$  diventa:

energia interna di gas perfetti	
monoatomico	$\frac{3}{2} nRT = \frac{3}{2} PV$
biatomico	$\frac{5}{2} nRT = \frac{5}{2} PV$
poliatomico	$3nRT = 3PV$

$$E_{\text{int}} = \sum \left[ \begin{array}{l} \text{Energia cinetica} \\ \text{dovuta all'agitazione} \\ \text{termica delle particelle} \end{array} \right] + \sum \left[ \begin{array}{l} \text{Energia potenziale} \\ \text{delle interazioni fra} \\ \text{tutte le possibili coppie} \end{array} \right] = NE_c = N \frac{3}{2} k_B T$$

dove, supposto il gas monoatomico, l'energia cinetica complessiva è stata ottenuta moltiplicando il valore medio per molecola  $E_c = (3/2)k_B T$  dell'energia cinetica dovuta all'agitazione termica, per il numero  $N$  delle molecole. Ricordando che  $k_B = R/N_A$ , risulta:

$$E_{\text{int}} = N \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{3}{2} nRT = \frac{3}{2} PV$$

## La Controfisica

Osserviamo che la quantità  $PV$  ha le dimensioni di un'energia:

$$[PV] = \left[ \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \text{m}^3 \right] = [\text{Nm}] = [\text{J}]$$

Se esprimiamo la pressione in atmosfere ed il volume in litri:

$$1 \ell \times 1 \text{ atm} =$$

$$= (10^{-3} \times 1.01 \times 10^5) \text{ J} = 101 \text{ J}$$

risultato che useremo negli esercizi da cui si ha anche:

$$R = \frac{8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}}{101 \text{ J/} \ell \cdot \text{atm}} = 0.0821 \frac{\ell \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

con il numero di moli  $n = N/N_A$ , ed avendo anche sfruttato anche l'equazione di stato  $PV = nRT$ . Espressioni analoghe si ottengono per gas perfetti biatomici e poliatomici, riportati in tabella.

### Esercizi

**16.** Un recipiente di volume  $V = 8.00 \ell$  racchiude del gas perfetto monoatomico la cui massa è  $M = 5.00 \text{ g}$ . Sapendo che le molecole nel contenitore si muovono con velocità quadratica media  $\bar{v} = 800 \text{ m/s}$ , calcolare l'energia interna del gas e la sua pressione.

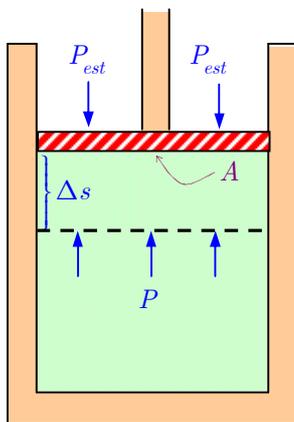
L'energia interna di un gas perfetto è la somma delle energie cinetiche di tutte le sue molecole, il cui numero indicheremo con  $N$ . Se  $m$  è la massa di una di queste molecole, si ha:

$$E_{\text{int}} = N \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{1}{2} (Nm) \bar{v}^2 = \frac{1}{2} M \bar{v}^2 = \left( \frac{1}{2} \times 5.00 \times 10^{-3} \times 800^2 \right) \text{ J} = 1.60 \times 10^3 \text{ J}$$

dove si è sfruttato il fatto che la massa del gas è pari alla somma delle masse delle molecole,  $M = Nm$ . Eguagliando questo valore all'espressione dell'energia interna ottenuta dalla teoria cinetica dei gas si trova la pressione:

$$E_{\text{int}} = \frac{3}{2} PV = 1.60 \times 10^3 \text{ J} \Rightarrow P = \frac{2E_{\text{int}}}{3V} = \frac{2 \times 1.60 \times 10^3}{3 \times 8.00 \times 10^{-3}} \text{ Pa} = 1.33 \times 10^5 \text{ Pa}$$

**17.** Un certo quantitativo di gas perfetto biatomico ha energia interna  $2000 \text{ J}$ . Le molecole hanno massa  $m = 13.36 \times 10^{-27} \text{ kg}$ , ed il gas viene conservato alla temperatura  $T = 400 \text{ K}$  in un recipiente di volume  $V = 6.00 \ell$ . Si calcoli la velocità quadratica media delle molecole e la massa del gas. [R: 1440 m/s, 1.94 g]



### Esiste un sistema al quale sia semplice applicare il primo principio?

Allo scopo di comprendere i meccanismi energetici del primo principio, useremo un sistema termodinamico molto semplificato, come quello costituito da un cilindro dotato di un pistone mobile e ripieno di gas perfetto. Le semplificazioni rispetto ad un sistema reale sono: (1) la facilità di controllo delle variazioni di volume del sistema per effetto dell'apporto di calore, poiché la dilatazione può avvenire unicamente in una direzione; (2) l'assenza di un contributo potenziale nell'energia interna come accade per tutti i gas ideali, dove le interazioni fra le molecole si possono trascurare; (3) le grandi variazioni di volume di cui le sostanze allo stato gassoso sono capaci e, quindi, la loro abilità nel compiere del lavoro termodinamico in maniera più agevole che non quando si trovano in fase solida.

### Che tipo di trasformazioni può subire il gas nel cilindro?

Quali che siano le trasformazioni, anche irreversibili, il primo principio ha in ogni caso piena validità. Tuttavia il calcolo delle grandezze termodinamiche coinvolte è molto facilitato se durante le variazioni di volume, temperatura o pressione il sistema segue una successione di stati di equilibrio. Aggiungiamo quindi come ultima condizione che il gas subisca solamente trasformazioni reversibili. Le trasformazioni reversibili escludono infatti sia la possibilità che il gas compia lavoro tramite moti convettivi (ad esempio mettendo in moto delle pale al suo interno), sia la possibilità che esso esegua lavoro tramite la spinta di Archimede, che risulta nulla per definizione, dato si chiede alla pressione di avere ovunque lo stesso valore. Pertanto il gas potrà compiere lavoro solo variando il suo volume, cosa possibile solo spostando il pistone.

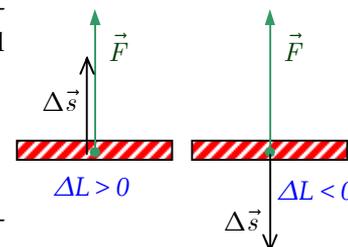
### Come si calcola il lavoro svolto da questo sistema?

La quantità  $L$  che figura nell'espressione del primo principio indica il lavoro che il sistema in oggetto compie sull'ambiente a spese sia della propria energia interna sia

del calore  $Q$  che scambia con l'esterno. Se tuttavia il sistema è vincolato a rimanere in condizioni quasi-statiche, può compiere o subire del lavoro solamente attraverso variazioni di volume<sup>1</sup>. Una variazione di volume implica un moto ordinato delle molecole nella direzione della espansione o della contrazione, così che forze che il sistema esercita sull'ambiente spostano il loro punto di applicazione. Per uno spostamento  $\Delta \vec{s}$  del pistone così piccolo da poter considerare costante la forza che il gas esercita su di esso, viene compiuto dal gas un lavoro elementare  $\Delta L$  dato da:

$$\Delta L = \vec{F} \cdot \Delta \vec{s} = F_s |\Delta \vec{s}|$$

cioè il lavoro è pari alla lunghezza  $|\Delta \vec{s}|$  dello spostamento del punto di applicazione della forza, per la componente  $F_s$  della forza lungo la direzione dello spostamento<sup>2</sup>. Il lavoro eseguito dal gas è positivo se il pistone si muove nel verso della forza esercitata dal gas, negativo se lo spostamento è in verso opposto.



### Come possiamo esprimere la forza che il gas esercita sul pistone?

Se il gas sta seguendo una trasformazione reversibile, in ogni istante si trova sempre in equilibrio e quindi possiamo definirne la pressione interna  $P$ . La forza  $F_s$  che il gas esercita nella direzione di  $\Delta s$  è il prodotto della pressione per la misura  $A$  dell'area a contatto con il gas, e cioè:

$$F_s = PA$$

Per un'espansione irreversibile non possiamo adoperare la formula sopra perché il valore della pressione del gas non è individuabile. Tuttavia, nella situazione comunemente verificata in cui il gas si espande contro una pressione costante esterna  $P_{ext}$  (che include sia pressione atmosferica sia il contributo del peso del pistone) poiché la forza  $\vec{F}_{est}$  che l'ambiente esercita sul gas è:

$$|\vec{F}_{est}| = P_{ext} A$$

cioè ha la stessa intensità di quella che il gas esercita sull'ambiente, (come previsto dalla terza legge della dinamica). Si può allora utilizzare questa seconda espressione della forza per il calcolo del lavoro compiuto dal gas.

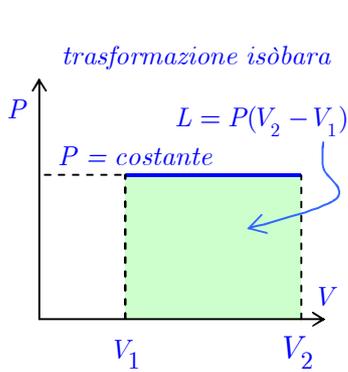
### Che lavoro compie il gas sull'ambiente se la pressione si mantiene costante?

Il calcolo del lavoro termodinamico, anche nel caso semplice di un cilindro con gas perfetto che compia trasformazioni reversibili, è un procedimento complesso perché, in generale, il valore della pressione cambia durante la variazione di volume. Calcoliamo ora il lavoro termodinamico che il gas compie sull'ambiente quando il pistone si alza di una lunghezza  $|\Delta \vec{s}|$ , nel caso più semplice, quello di una trasformazione *isobara*, durante la quale la pressione si mantiene costante. Nel caso di una trasformazione *irreversibile*, se  $P_{ext} = costante$  il lavoro compiuto dal gas vale:

$$L_{irr} = F_s |\Delta \vec{s}| = P_{ext} A |\Delta \vec{s}|$$

<sup>1</sup>Se non si dovessero rispettare le condizioni di quasi staticità potremmo far compiere lavoro, ad esempio ad un gas, per effetto dei moti convettivi al suo interno, che potrebbero far girare delle pale. Tali moti sarebbero però originati da differenze di  $T$  e quindi la trasformazione non sarebbe reversibile perché non si potrebbe definire univocamente  $T$

<sup>2</sup> Si ricordi che il lavoro vale  $|\vec{F}||\Delta \vec{s}| \cos \alpha$ , che può essere letto, indifferentemente, sia come il prodotto di  $|\Delta \vec{s}|$  per la componente di  $\vec{F}$  lungo  $\Delta \vec{s}$  sia come il prodotto di  $|\vec{F}|$  per la componente di  $\Delta \vec{s}$  lungo  $\vec{F}$ .



Essendo ora  $\Delta V = A|\Delta \vec{s}|$  la variazione di volume subita per lo spostamento del pistone, si ottiene, in questo semplice caso, l'espressione per il lavoro termodinamico di un gas:

$$L_{irr} = P_{ext} \Delta V = P_{ext} (V_2 - V_1)$$

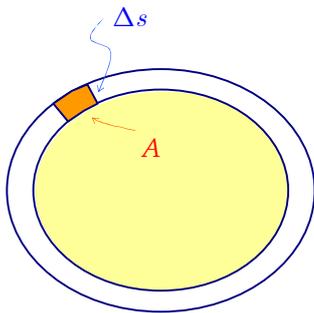
dove con  $V_1$  abbiamo indicato il volume iniziale e con  $V_2$  quello finale, come in figura. Se invece la trasformazione è *reversibile*, si può adoperare la pressione interna  $P = \text{costante}$  del gas e si ottiene:

$$L_{rev} = P \Delta V = P(V_2 - V_1)$$

**Il lavoro svolto ha una interpretazione geometrica sul piano pressione-volume?**

Se la trasformazione è irreversibile la risposta è no, in quanto non è nemmeno possibile rappresentarla. Nel caso reversibile invece, il lavoro termodinamico si presta ad una facile interpretazione geometrica sul piano  $P$ - $V$  detto piano di Clapeyron. La quantità  $P(V_2 - V_1)$  rappresenta l'area compresa fra la retta orizzontale  $P = \text{costante}$  equazione dell'isobara, l'asse delle ascisse, e le due rette verticali  $V = V_1$  e  $V = V_2$ . Se la trasformazione è percorsa dallo stato a volume  $V_1$  verso lo stato a volume  $V_2$  si tratta di un'espansione, ed il gas compie lavoro sull'ambiente essendo lo spostamento del pistone equiverso alla forza che il gas esercita sul pistone. In questo caso si avrà:

$$L = P(V_2 - V_1) > 0$$



Se invece si tratta di una *compressione*, percorsa quindi dallo stato a volume maggiore  $V_2$  verso quello a volume minore  $V_1$ , lo spostamento del pistone sarà in verso contrario alla forza che il gas esercita su di esso e diremo che il gas compie il lavoro negativo (o resistente)

$$L = P(V_2 - V_1) < 0$$

oppure che il sistema compie lavoro sul gas.

**E se l'espansione non avviene in una sola direzione?**

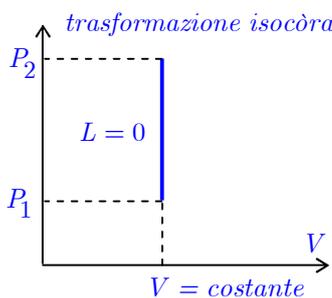
La formula ricavata ha una validità generale, nel senso che anche per un contenitore a forma irregolare che subisse una variazione di volume in tutte le direzioni (pensiamo ad un palloncino che si espande salendo nell'atmosfera), si potrebbe calcolare il lavoro termodinamico relativo a tale trasformazione dividendo la superficie che si espande in tanti elementi regolari e calcolando il lavoro attraverso la sommatoria dei contributi di ciascuno di essi, come schematizzato in figura.

**In quali casi la formula qui trovata non vale?**

Chiaramente la formula  $L = P \Delta V$  cessa di valere in tutti quei casi in cui *non* ci si trovi in condizioni di quasi staticità, perché se così fosse, non si potrebbe nemmeno definire un valore univoco per la pressione da inserire in essa. Val la pena di rimarcare che in generale il lavoro termodinamico dipende dal percorso che le variabili fisiche seguono, e che, ad esempio, un'espansione turbolenta che raddoppi il volume di un gas perfetto comporta un lavoro molto diverso da quello di una espansione reversibile che conduca al medesimo stato finale.

**Quant'è il lavoro del gas sull'ambiente se il volume resta costante?**

Nel caso di una trasformazione *isocòra reversibile* durante la quale il volume non varia, il lavoro che un gas perfetto compie è, con tutta evidenza, sempre zero, giacché si ha, per definizione, pari a zero la variazione di volume  $\Delta V$  e quindi di qualsiasi



spostamento del punto di applicazione delle forze fra gas ed ambiente. La rappresentazione di un'isocora reversibile sul piano di Clapeyron è un tratto verticale.

### Esercizi

**18.** Una quantità di 3.0 mol di gas perfetto biatomico si portano dallo stato A allo stato E in figura, seguendo prima l'isobara reversibile AB, poi l'isocora reversibile BC, quindi l'isobara reversibile CD e l'isocora reversibile DE. Si calcoli quanto valgono il lavoro complessivamente svolto dal gas, la sua variazione totale di energia interna ed il calore che complessivamente ha scambiato.

Il lavoro è svolto soltanto lungo le isobare AB e CD, mentre durante le isocòre si ha  $L_{BC} = L_{DE} = 0$ . Abbiamo:

$$L_{AB} = P_A(V_B - V_A) = (3.0 \text{ atm}) \times (4.5\ell - 1.5\ell) = 9.0\ell \cdot \text{atm} = 9.0 \times 10^2 \text{ J}$$

$$L_{CD} = P_C(V_D - V_C) = (2.0 \text{ atm}) \times (7.5\ell - 4.5\ell) = 6.0\ell \cdot \text{atm} = 6.0 \times 10^2 \text{ J}$$

$$L = L_{AB} + L_{CD} = 15.0 \times 10^2 \text{ J}$$

lavoro positivo, quindi eseguito dal gas sull'ambiente.

Scriviamo ora la differenza di energia interna usando la formula per il gas biatomico:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{int}AE} &= E_{\text{int}E} - E_{\text{int}A} = \frac{5}{2}P_E V_E - \frac{5}{2}P_A V_A = \frac{5}{2}(1.0\text{atm} \times 7.5\ell - 3.0\text{atm} \times 1.5\ell) = \\ &= 7.5\ell \cdot \text{atm} = 7.5 \times 10^2 \text{ J} \end{aligned}$$

Per avere il calore scambiato dal gas passando dallo stato A allo stato E, applichiamo il primo principio alla trasformazione complessiva AE:

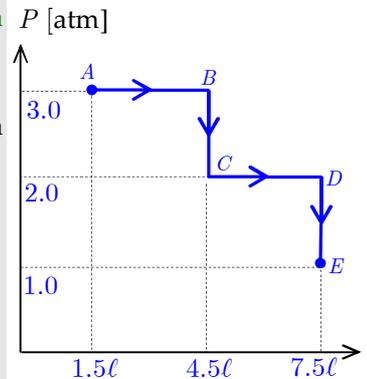
$$\Delta E_{\text{int}AE} = Q_{AE} - L_{AE} \Rightarrow 7.5 \times 10^2 \text{ J} = Q_{AE} - 15.0 \times 10^2 \text{ J}$$

$$Q_{AE} = 7.5 \times 10^2 \text{ J} + 15.0 \times 10^2 \text{ J} = 22.5 \times 10^2 \text{ J}$$

Il valore positivo ottenuto indica che il gas per seguire la trasformazione proposta deve ricevere del calore dall'ambiente, una parte del quale sarà restituito in forma di lavoro, un'altra parte incamerato sotto forma di energia interna.

### La Controfisica

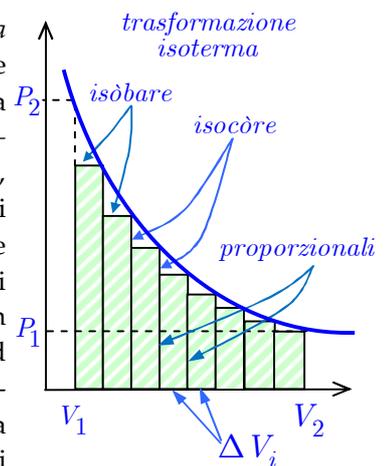
In un'isocora *irreversibile* potremmo far compiere lavoro al gas facendogli mettere in rotazione delle pale al suo interno. Potremmo innescare tali moti convettivi riscaldando un angolo del pistone.



### Che lavoro compie il gas sull'ambiente se la temperatura si mantiene costante?

Consideriamo ora il caso di un gas perfetto che esegua una trasformazione *isoterma* reversibile fra due stati 1 e 2. Dall'equazione di stato dei gas perfetti sappiamo che sul piano di Clapeyron i punti seguiranno l'arco d'iperbole equilatera  $PV = nRT = \text{costante}$ . Il valore della pressione *cambia continuamente durante il processo* e in questo caso la formula  $L = P\Delta V$  non può essere adoperata. Tuttavia, avendo a che fare con una trasformazione quasi-statica, possiamo immaginare di suddividere la variazione di pressione complessiva in tanti salti elementari durante i quali la pressione si mantiene costante. Poi raccordiamo queste trasformazioni isobare con delle isocòre durante le quali si compie lavoro nullo perché  $\Delta V = 0$ . In questo modo abbiamo approssimato la trasformazione con una *scaletta* di isobare ed isocore, come illustrato in figura. Il lavoro può essere calcolato come somma dei lavori di queste trasformazioni elementari e conserva la sua interpretazione geometrica di area sottesa dalla curva. Indichiamo con  $W_i$  il lavoro compiuto durante uno di questi tratti di isobara, ed esprimiamolo, tramite la formula già trovata, come  $L_i = P_i \Delta V_i$ . Il lavoro complessivo si ottiene sommando i contributi di tutte le isobare elementari da noi costruite. Tale somma rappresenta l'area complessiva di tutti i rettangoli di basi  $\Delta V_i$  e altezze  $P_i$ . Sfruttando l'equazione di stato  $P_i = nRT/V_i$  l'espressione  $L_i = P_i \Delta V_i$  del lavoro durante ogni isobara diviene:

$$L_i = nRT \frac{\Delta V_i}{V_i}$$



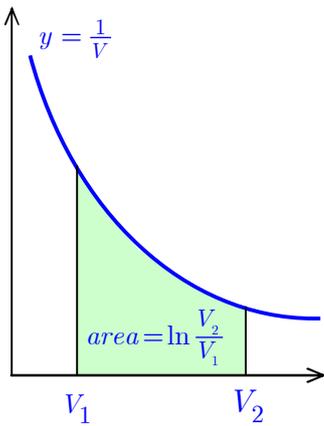
Sommando si ottiene il lavoro complessivo:

$$L = \sum nRT \frac{\Delta V_i}{V_i} = nRT \sum \frac{\Delta V_i}{V_i}$$

avendo raccolto  $nRT$  a fattore comune, in quanto non dipende dall'indice  $i$  ma è solo un prodotto di costanti che moltiplica tutti i termini.

**Cosa rappresenta il rapporto  $\Delta V/V$  ?**

Si tratta dell'*incremento relativo*, la variazione di volume per unità di volume, cioè *quanti metri cubi di variazione di volume possono essere associati ad ogni metro cubo già presente*. In un piano cartesiano dove in ascissa abbiamo il volume  $V$  ed in ordinata il suo reciproco  $1/V$ , la somma delle variazioni relative  $\sum \Delta V_i/V_i$  è l'area compresa fra l'arco dell'iperbole equilatera  $y = 1/V$ , l'asse orizzontale, e le due rette verticali in corrispondenza del valore iniziale  $V_1$  e di quello finale  $V_2$ . Tale area viene chiamata in matematica *logaritmo naturale*: il suo valore è memorizzato nelle comuni calcolatrici tascabili e si ottiene premendo il tasto  $\boxed{\ln}$ . Più precisamente, se  $V_1$  e  $V_2$  sono i valori sull'asse delle ascisse in corrispondenza delle rette verticali che delimitano l'area, questa è pari al logaritmo naturale del loro rapporto:  $area = \ln(V_2/V_1)$ . Sostituendo questa espressione nella formula per  $L$  si ottiene:

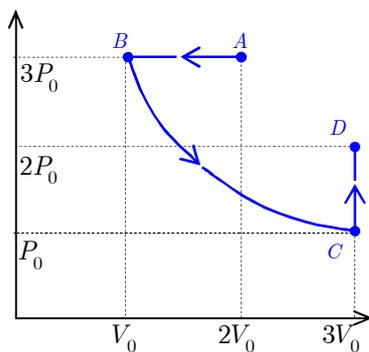


$$L = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

che è la formula da usare per calcolare il lavoro svolto da un gas perfetto durante una trasformazione isoterma.

**Qual è il segno del lavoro compiuto da una gas perfetto che segue un'isoterma?**

Se si tratta di un'espansione, avremo il risultato che il sistema compie un lavoro positivo. Infatti, se si espande, il volume finale è maggiore di quello iniziale, cioè  $V_2 > V_1$  e quindi, essendo l'argomento  $V_2/V_1$  del logaritmo un numero maggiore di 1, risulta  $\ln(V_2/V_1) > 0$ . Se invece si tratta di una compressione, il lavoro sarà negativo essendo in questo caso l'argomento del logaritmo minore di 1.



**Esercizi**

**19.** Alcune moli di gas perfetto biatomico seguono le trasformazione reversibili in figura. Prima lungo AB dimezzano il proprio volume a pressione costante, poi lungo BC, triplicano il volume a temperatura costante, ed infine lungo CD raddoppiano la pressione a volume costante. Sapendo che  $V_0 = 10 \text{ m}^3$  e  $P_0 = 2.5 \times 10^5 \text{ Pa}$  si dica quanto valgono il lavoro complessivamente svolto, la variazione totale di energia interna ed il calore complessivamente scambiato.

Il lavoro è svolto soltanto lungo l'isobara AB e l'isoterma BC, mentre durante l'isocora si ha  $L_{CD} = 0$ . Per l'isobara abbiamo:

$$L_{AB} = P_A(V_B - V_A) = 3P_0(V_0 - 2V_0) = -3P_0V_0 = (-3 \times 2.5 \times 10^5 \times 10) \text{ J} = -7.5 \times 10^6 \text{ J}$$

lavoro negativo, subito dal gas, che, infatti, si contrae dimezzando il proprio volume. Lungo l'isoterma si ha invece:

$$L_{BC} = nRT_B \ln \frac{V_C}{V_B}$$

occorre quindi calcolare la temperatura  $T_B$  utilizzando l'equazione di stato in B:

$$T_B = \frac{P_B V_B}{nR} = \frac{3P_0 V_0}{nR}$$

Sostituendo:

$$L_{BC} = nR \cdot \frac{3P_0 V_0}{nR} \ln \frac{3V_0}{V_0} = 3P_0 V_0 \ln 3 = (3 \times 2.5 \times 10^5 \times 10 \times 1.1) \text{ J} = 8.3 \times 10^6 \text{ J}$$

Il lavoro complessivo  $L$  vale allora:

$$L = L_{AB} + L_{BC} = (-7.5 \times 10^6 + 8.3 \times 10^6) \text{ J} = 8 \times 10^5 \text{ J}$$

La variazione di energia interna che compete a tutta la trasformazione ABCD è:

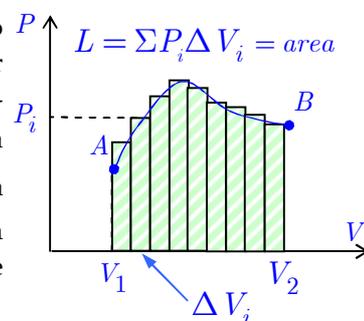
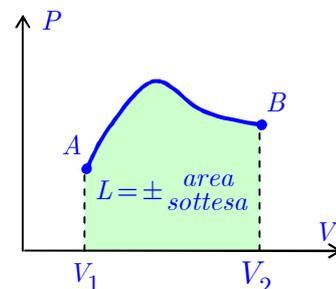
$$\Delta E_{\text{int}} = \frac{5}{2} P_D V_D - \frac{5}{2} P_A V_A = \frac{5}{2} (3P_0 \cdot 2V_0 - 2P_0 \cdot 3V_0) = 0 \text{ J}$$

ed applicando il primo principio, il calore  $Q$  complessivamente scambiato risulta:

$$\Delta E_{\text{int}} = Q - L = 0 \text{ J} \Rightarrow Q = L = 8 \times 10^5 \text{ J}$$

### In generale, come si calcola il lavoro durante un trasformazione reversibile?

La procedura seguita per il calcolo del lavoro di un gas perfetto lungo un'isoterma si può senz'altro applicare anche a semplici trasformazioni reversibili generiche. In un'espansione reversibile, durante la quale il volume aumenta sempre, scomponendo il grafico nel piano P-V in tratti di isobare ed isocore (come abbiamo fatto per l'isoterma reversibile), si trova che il lavoro è uguale alla somma dei lavori svolti durante le isobare (lungo le isocore il lavoro è nullo):  $L = \sum P_i \Delta V_i$ , che corrisponde alla somma delle aree di tanti rettangoli di base  $\Delta V_i$  ed altezza  $P_i$  e cioè misura dell'area sottesa dalla curva che rappresenta la trasformazione. Analogamente, in una contrazione reversibile, durante la quale il volume diminuisce sempre, il lavoro è la misura dell'area sottesa, nel piano P-V, cambiata di segno.



### Esercizi

**20.** Una quantità di 2.00 moli di gas perfetto compie il ciclo ABC in figura dove  $P_A = 3.00 \text{ atm}$ ,  $P_B = P_C = 1.00 \text{ atm}$ ,  $V_A = V_C = 24.0 \text{ l}$ ,  $V_B = 40.0 \text{ l}$ . Calcolare: (a) Il lavoro eseguito dal sistema durante il ciclo e durante i tre tratti intermedi; (b) Il calore scambiato durante il ciclo stesso; (c) la temperatura in C.

Osserviamo che l'energia interna  $E_{\text{int}}$  di un sistema è una funzione del suo stato, e quindi in un processo ciclico, dove, partendo dallo stato A si ritorna in A, e le variabili termodinamiche riassumono i loro valori iniziali,  $E_{\text{int}}$  non può essere cambiata.

Quindi applicando il primo principio con  $\Delta E_{\text{int}} = 0$  abbiamo per l'intero ciclo:

$$\Delta E_{\text{int}} = 0 = Q - L \Rightarrow Q = L$$

Il lavoro è svolto unicamente nel tratto isobaro BC ed in quello AB. Si ha:

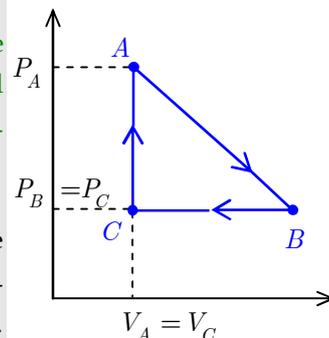
$$L_{BC} = P_B (V_C - V_B) = [1.00 \times (24.0 - 40.0)] \text{ l} \cdot \text{atm} = -16.0 \text{ l} \cdot \text{atm} = -1.62 \times 10^3 \text{ J}$$

$$L_{AB} = \left( \begin{matrix} \text{area} \\ \text{sottesa} \end{matrix} \right) = \frac{1}{2} (P_A + P_B) (V_B - V_C) = 36.0 \text{ l} \cdot \text{atm} = 3.64 \times 10^3 \text{ J}$$

$$L_{\text{ciclo}} = Q_{\text{ciclo}} = L_{AB} + L_{BC} = (3.64 - 1.62) \times 10^3 \text{ J} = 2.02 \times 10^3 \text{ J}$$

Per il calcolo della temperatura applichiamo l'equazione dei gas perfetti nello stato C (ricordiamo che  $R = 8.32 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 0.0821 \frac{\text{l} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ ):

$$T_C = \frac{P_C V_C}{nR} = \frac{1.00 \times 40.0}{2.00 \times 0.0821} \text{ K} = 244 \text{ K}$$



**21.** Una quantità  $n = 5.00$  mol di gas perfetto compie una trasformazione isoterma reversibile a  $T = 200$  °C passando da  $P_A = 6.00 \times 10^5$  N/m<sup>2</sup> a  $P_B = 2.00 \times 10^5$  N/m<sup>2</sup>. Calcolare il lavoro fatto dal gas, la sua variazione di energia interna e il calore che il gas ha scambiato. Rappresentare la trasformazione. [R:  $5.89 \times 10^4$  J, 0 J,  $5.89 \times 10^4$  J]

**22.** Una quantità  $n = 6.00$  mol di gas perfetto (monoatomico) compie un'espansione isobara reversibile alla pressione  $P_A = 3.00 \times 10^4$  Pa, in cui la temperatura passa da  $T_A = 400$  K a  $T_B = 500$  K. Calcolare il lavoro fatto dal gas, la sua variazione di energia interna e il calore che il gas ha scambiato. Rappresentare la trasformazione. [R:  $4.98 \times 10^3$  J;  $7.88 \times 10^3$  J;  $12.46 \times 10^3$  J]

**23.** Del gas perfetto biatomico compie una trasformazione isocòra reversibile con un volume  $V = 40.0$  l, in cui la pressione passa da  $P_A = 3.00$  atm a  $P_B = 6.00$  atm. Calcolare il lavoro fatto dal gas, il calore che il gas ha scambiato e la sua variazione di energia interna. Rappresentare la trasformazione. [R: 0 J;  $7.48 \times 10^3$  J;  $7.48 \times 10^3$  J]

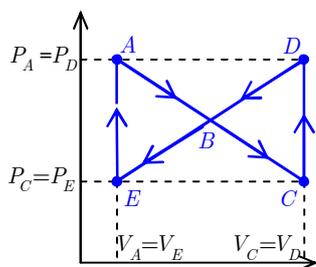
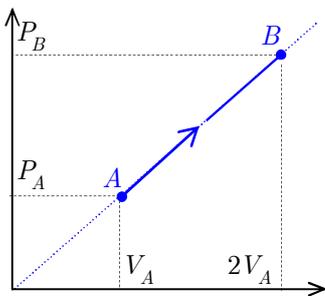
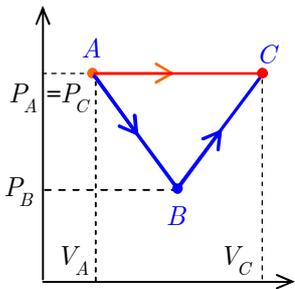
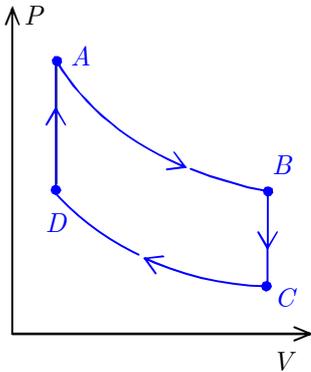
**24.** Due moli di gas perfetto compiono il ciclo reversibile ABCD nel verso indicato in figura. Il ciclo è formato dalle due isoterme AB e CD e dalle due isocore AD e BC. I valori sono:  $V_A = 4.00$  l;  $V_B = 8.00$  l;  $T_A = T_B = 100$  °C;  $T_C = T_D = 20.0$  °C. Si calcolino al termine del ciclo (a) il lavoro totale fatto dal gas e la sua variazione di energia interna; (b) il calore scambiato nel tratto AB; (c) la variazione di energia interna nel tratto DA; (d) la pressione massima che si è avuta durante il ciclo. [R: 919 J;  $4.30 \times 10^3$  J;  $1.33 \times 10^3$  J; 15.3 atm]

**25.** Un gas perfetto può triplicare il proprio volume da  $V_A = 2.0$  m<sup>3</sup> a  $V_C = 6.0$  m<sup>3</sup> passando per due cammini differenti, ABC oppure AC, come mostrato in figura. Il calore ceduto al gas lungo il cammino ABC è  $Q_{ABC} = 1.50 \times 10^6$  J. Sapendo inoltre che  $P_A = P_C = 2.0 \times 10^5$  N/m<sup>2</sup> e  $P_B = 1.0 \times 10^5$  N/m<sup>2</sup>, calcolare: (a) il lavoro compiuto dal gas durante il cammino ABC; (b) il calore  $Q_{AC}$  che il gas scambia se la trasformazione avviene lungo il cammino AC. [R:  $6.0 \times 10^5$  J;  $17.0 \times 10^5$  J]

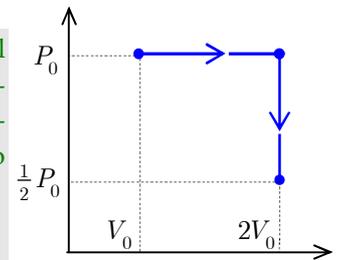
**26.** Un gas perfetto monoatomico si trova al volume iniziale  $V_A = 4.0$  l e ad una pressione iniziale  $P_A = 1.0$  atm. Esso segue una trasformazione che nel piano di Clapeyron è rappresentata da un segmento su di una retta passante per l'origine. Sapendo che al termine della trasformazione ha raddoppiato il suo volume, si calcolino: (a) la variazione di energia interna; (b) il lavoro eseguito dal gas ed il calore scambiato. [R:  $1.8 \times 10^3$  J;  $6.0 \times 10^2$  J;  $2.4 \times 10^3$  J]

**27.** Si hanno tre moli di gas perfetto che compiono il ciclo indicato con ABCDBEA in figura, simmetrico rispetto al punto B. Sapendo che risulta  $P_A = P_D = 5.00$  atm,  $P_E = P_C = 3.00$  atm,  $V_A = V_E = 20.0$  l,  $V_D = V_C = 30.0$  l. Calcolare: (1) Il lavoro eseguito dal sistema durante il ciclo; (2) il calore scambiato durante il ciclo stesso; (3) la temperatura in D e B. [R: 0 J; 0 J; 609 K; 406 K]

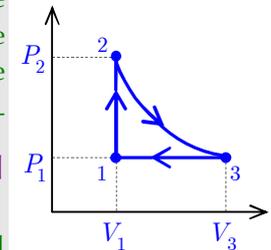
**28.** Due moli di gas perfetto si trovano a  $T_0 = 320$  K sono posti in un cilindro dotato di pistone mobile di volume  $V_0$  a pressione  $P_0$ . Il sistema viene riscaldato reversibil-



mente finché la lunghezza della parte di cilindro occupata dal gas raddoppia, poi il pistone viene bloccato ed il gas raffreddato reversibilmente finché la pressione è ridotta alla metà di quella iniziale. La trasformazione è rappresentata in figura. Si calcoli la variazione di energia interna del gas ed il calore complessivamente scambiato con l'ambiente. [R: 0 J;  $5.32 \times 10^3$  J]

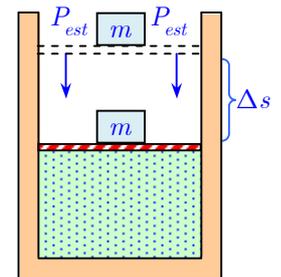


29. Una quantità  $n = 6.00$  mol di gas perfetto poliatomico segue il ciclo reversibile 1231 in figura, formato da un'isocora 1-2, un'espansione isoterma 2-3 ed infine un'isobara 3-1 che ne riporta il volume al valore iniziale. Sapendo che  $P_1 = 4.00 \times 10^5$  Pa,  $V_1 = 3.00 \times 10^{-2}$  m<sup>3</sup> e  $V_3 = 7.00 \times 10^{-2}$  m<sup>3</sup>, calcolare la temperatura dell'isoterma e il calore scambiato durante il ciclo. [R: 562 K,  $1.14 \times 10^4$  J]

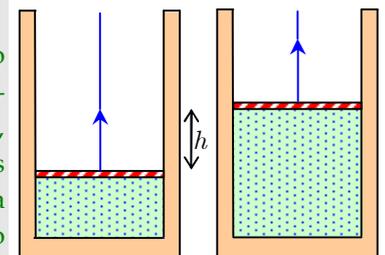


30. Uno pneumatico di volume  $V = 48.0 \times 10^{-3}$  m<sup>3</sup> viene gonfiato con aria fino ad avere una pressione che supera di 1.80 atm quella atmosferica esterna. Dopo aver percorso un certo tragitto si trova che la pressione dell'aria all'interno è salita fino a superare di 2.10 atm quella atmosferica. Calcolare il lavoro svolto dall'asfalto sullo pneumatico, considerando l'aria un gas perfetto biatomico (miscela di N<sub>2</sub> ed O<sub>2</sub>) che ha subito una trasformazione isocora irreversibile in cui sono trascurabili gli scambi di calore. [R:  $2.40 \times 10^3$  J]

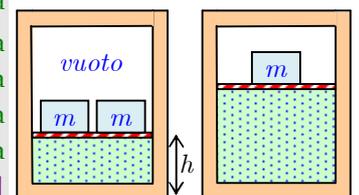
31.  $n = 7.00$  mol di gas perfetto sono in un cilindro dotato di pistone scorrevole ove è posta una massa  $m$ , e il sistema è in equilibrio a 27.0°C. Del calore  $Q$  viene fornito al gas finché questo raddoppia il proprio volume. La trasformazione, date le turbolenze, è irreversibile, e non esiste un valore di pressione interna. Tuttavia negli stati di equilibrio iniziale e finale la pressione interna si stabilizza attorno al valore esterno  $P_e$  (ignoto) e possiamo applicare l'equazione dei gas perfetti. Anche il lavoro è calcolabile tramite la pressione esterna  $L = P_e \Delta V$ . Si trovino: il lavoro che il gas ha svolto, la sua variazione di energia interna ed il calore ricevuto dal gas. [R:  $1.75 \times 10^5$  J;  $4.36 \times 10^5$  J;  $6.11 \times 10^5$  J]



32. Una quantità  $n = 8.00$  mol di gas perfetto è contenuta in un cilindro in equilibrio alla temperatura dell'ambiente  $T = 300$  K. Sul pistone gravano sia la pressione atmosferica che il proprio peso (ignoto). Un filo tira lentamente il pistone verso l'alto, in modo che la trasformazione sia isoterma reversibile, fino a che il volume del gas non è raddoppiato. Considerando che il pistone non varia la propria energia cinetica essendo fermo in equilibrio sia all'inizio che alla fine, deve essere nullo il lavoro complessivamente svolto su di esso:  $L_{gas} + L_{filo} + L_{peso} + L_{atm} = 0$ . Si calcoli il lavoro svolto dalla tensione del filo. [R:  $6.1 \times 10^3$  J]



33. Alcune moli di gas perfetto sono contenute in un cilindro dotato di pistone scorrevole di sezione  $A$ , sul cui è posta una coppia di masse uguali  $m = 25.0$  kg. Sopra le masse c'è il vuoto, e tutto il sistema si trova in equilibrio alla temperatura dell'ambiente, con  $h = 0.400$  m l'altezza del cilindro occupata dal gas. Levando una delle masse, il gas si espande irreversibilmente a temperatura costante. Per questa trasformazione si trovino il calore scambiato dal gas, il lavoro che il gas ha svolto e la sua variazione di energia interna. [R: 98.1 J]

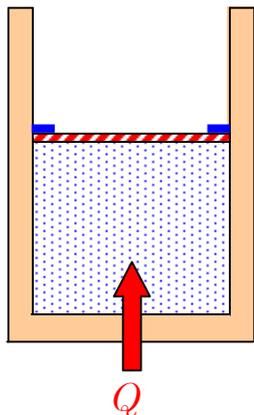


## 5. I calori specifici di un gas perfetto

**C'è differenza nel modo in cui scambiano calore solidi e liquidi rispetto agli aeriformi?**

Sappiamo che la grandezza *calore specifico* indica la quantità di calore da somministrare ad un chilogrammo di sostanza per innalzarne di un grado la temperatura:

$$c = \frac{Q}{m\Delta T}$$



E' anche vero però, che lo scambio di calore comporta una variazione di volume del corpo interessato per dilatazione termica. Quando il concetto di calore specifico è applicato a sostanze in fase solida e liquida, la somministrazione di calore avviene sempre a pressione costante (ad esempio quella atmosferica), perché non sarebbe possibile farlo a volume costante in quanto non esistono mezzi meccanici che possano opporsi alle enormi forze prodotte nella dilatazione termica nei solidi e nei liquidi. Tuttavia si tratta d'incrementi di volume che in genere sono trascurabili, e così si parla di calore specifico senza ulteriori precisazioni. Per le sostanze aeriformi, invece, le variazioni nella forma e nel volume che lo scambio di calore può produrre sono più consistenti. Questi cambiamenti non possono essere ignorati perché una variazione di volume comporta esecuzione di lavoro, ed il bilancio energetico muta considerevolmente se durante lo scambio di calore permettiamo alla sostanza di variare il proprio volume oppure se la costringiamo a mantenerlo costante. Per gli aeriformi quindi si è soliti distinguere il *calore specifico  $c_V$  a volume costante* dal *calore specifico  $c_P$  a pressione costante*. Ricaviamo ora un'espressione per queste grandezze nel caso in cui l'aeriforme sia un gas perfetto. Useremo come unità di massa, anziché il chilogrammo, la mole, e definiremo pertanto il *calore specifico molare*, vale a dire la *quantità di calore da fornire ad una mole di sostanza per innalzarne di un grado la temperatura*.

**Quanto vale il calore specifico a volume costante di un gas perfetto?**

Consideriamo un cilindro con pistone mobile contenente gas perfetto, e forniamo ad esso del calore  $Q$ , non importa se reversibilmente od irreversibilmente. Blocchiamo il pistone impedendogli di risalire, e produciamo una variazione  $\Delta T$  di temperatura nel gas. Poiché il volume è costante, il gas non può compiere alcun lavoro, e quindi per il primo principio, tutta l'energia  $Q$  ricevuta andrà ad incrementare l'energia interna:

$$\Delta E_{\text{int}} = Q - \cancel{L} = Q$$

Come si vede, *indipendentemente dal fatto che la trasformazione sia reversibile o non lo sia*, scelto un incremento  $\Delta T$ , troviamo univocamente il calore  $Q$  che lo produce. Per un gas perfetto monoatomico, abbiamo che:

$$Q = \Delta E_{\text{int}} = \frac{3}{2} nR\Delta T$$

Applicando la definizione di calore specifico, e ricordando che la massa è misurata in moli quindi  $m = n$ , si ottiene un'espressione per il calore specifico molare a volume costante:

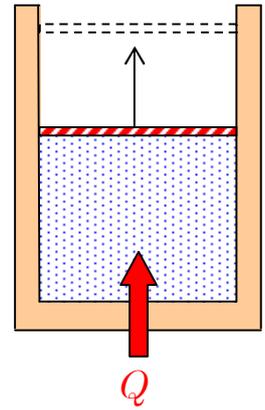
$$c_V = \frac{Q}{m\Delta T} = \frac{\frac{3}{2} \cancel{n} R \Delta T}{\cancel{n} \Delta T} = \frac{3}{2} R$$

ciò per innalzare di un grado la temperatura di una mole di gas perfetto monoatomico tenendo costante il volume occorre somministrargli  $(3/2)R$  joule di calore. La

relazione trovata diviene  $c_V = (5/2)R$  se il gas è biatomico, e  $c_V = 3R$  se è poliatomico, come si verifica subito ripetendo i passaggi.

**Quanto vale il calore specifico a pressione costante di un gas perfetto?**

Somministriamo ora il calore  $Q$  al gas perfetto contenuto nel cilindro, lasciando però che il pistone scorra liberamente. In tal modo la pressione  $P$  che insiste sul gas è costante durante tutta la trasformazione, ed è pari a quella atmosferica più il peso del pistone diviso per superficie di contatto. Il gas che si espande compie del lavoro, pertanto soltanto una parte del calore  $Q$  da esso ricevuto andrà ad incrementare l'energia interna, mentre la parte rimanente viene spesa per eseguire il lavoro che consegue all'espansione del gas. Allora, poiché solo una parte di  $Q$  viene usato per incrementare la temperatura (cioè l'energia interna), ci aspettiamo che per ottenere lo stesso variazione  $\Delta T$  che si era avuta quando il volume era costante, occorra fornire più calore. Questo significa che il calore specifico a pressione costante è maggiore di quello a volume costante  $c_P > c_V$ , cioè che per innalzare di un grado la temperatura di una mole di gas perfetto a pressione costante occorre più calore che per innalzare di un grado la temperatura dello stesso gas a volume costante. Dal primo principio :



$$\Delta E_{\text{int}} = Q - L \Rightarrow Q = \Delta E_{\text{int}} + L$$

Il lavoro a pressione costante dipende dalla differenza  $V_f - V_i$ , a sua volta legata, dall'equazione di stato, alla differenza  $\Delta T = T_f - T_i$  :

$$L = P(V_f - V_i) = nRT_f - nRT_i = nR\Delta T$$

quindi, fissato  $\Delta T$ ,  $L$  non dipende dal fatto che la trasformazione sia reversibile o meno. Pertanto, anche nel caso della trasformazione isobara, una volta stabilito un salto di temperatura  $\Delta T$ , risulta determinato dal primo principio anche il calore che lo produce. Per un gas perfetto monoatomico tale calore si ottiene inserendo nel primo principio le due espressioni trovate  $\Delta E_{\text{int}} = (3/2)nR\Delta T$  e  $L = nR\Delta T$  :

$$Q = \Delta E_{\text{int}} + L = \frac{3}{2}nR\Delta T + nR\Delta T = \frac{5}{2}nR\Delta T$$

Applicando la definizione di calore specifico, e misurando la massa in moli (quindi poniamo  $m = n$ ), si ottiene un'espressione per il calore specifico molare a volume costante:

$$c_P = \frac{Q}{m\Delta T} = \frac{\frac{5}{2}nR\Delta T}{n\Delta T} = \frac{5}{2}R$$

cioè per innalzare di un grado la temperatura di una mole di gas perfetto monoatomico a pressione costante occorre somministrargli  $(5/2)R$  joule di calore. La relazione trovata diviene  $c_P = (7/2)R$  se il gas è biatomico, e  $c_P = 4R$  se è poliatomico, come si verifica subito ripetendo i passaggi. Si vede infine che vale sempre la:

*La Controfisica*

Anche quando un gas perfetto segue una trasformazione generica si potrà individuare un calore specifico.

calore specifico di gas perfetti	
monoatomico	$c_V = \frac{3}{2}R$ $c_P = \frac{5}{2}R$
biatomico	$c_V = \frac{5}{2}R$ $c_P = \frac{7}{2}R$
poliatomico	$c_V = 3R$ $c_P = 4R$

**Relazione di Mayer**

$$c_P - c_V = R$$

**Esercizi**

**34.** Un recipiente di volume 15.0ℓ e capacità termica trascurabile contiene azoto biatomico N<sub>2</sub> alla pressione atmosferica ed alla temperatura di 25.0°C. Supponendo il recipiente perfettamente isolato, si calcoli per quanto tempo deve essere tenuto acceso un riscaldatore elettrico interno al recipiente, avente potenza 250 W, per portare la temperatura dell'azoto a 90.0°C.

Si tratta di una trasformazione a volume costante:  $V = 15.0\ell = 15.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$  che porta il gas dalla temperatura iniziale alla temperatura finale, rispettivamente pari a:

$$T_i = (273 + 25.0) \text{ K} = 298 \text{ K} \quad T_f = (273 + 90.0) \text{ K} = 363 \text{ K}$$

Dall'equazione di stato calcoliamo il numero di moli di azoto presenti:

$$n = \frac{P_{atm} V_i}{RT} = \frac{1.01 \times 10^5 \times 15.0 \times 10^{-3}}{8.31 \times 298} \text{ mol} = 0.612 \text{ mol}$$

L'espressione del calore specifico a volume costante per un gas biatomico

$c_v = (5/2)R$  permette di calcolare il calore  $Q$  da fornire:

$$Q = n c_v \Delta T = n \frac{5}{2} R \Delta T = [0.612 \times \frac{5}{2} \times 8.31 \times (363 - 298)] \text{ J} = 826 \text{ J}$$

Fornire quest'energia tramite un dispositivo di potenza 250 W richiede un tempo:

$$250 \text{ W} \times \Delta t = 826 \text{ J} \Rightarrow \Delta t = \frac{826 \text{ J}}{250 \text{ W}} = 3.30 \text{ s}$$

**35.** Un certo quantitativo di gas perfetto monoatomico è contenuto in un recipiente isolato. Il gas viene riscaldato da una resistenza elettrica interna al contenitore, fornendogli un'energia  $Q = 14.0 \text{ J}$ . Sapendo che la temperatura del gas aumenta di  $10.0^\circ\text{C}$  e supponendo trascurabile la capacità termica del recipiente, si calcoli il numero delle moli di gas presenti. [R: 0.112 mol]

**36.** Un certo quantitativo di gas perfetto poliatomico è contenuto in un recipiente isolato di volume  $13.0\ell$ . Il gas viene riscaldato da una resistenza elettrica interna al contenitore, fornendogli un'energia  $Q = 120 \text{ J}$ . Sapendo che la temperatura del gas passa da  $27.0^\circ\text{C}$  a  $38.0^\circ\text{C}$  e che la capacità termica del recipiente vale  $C = 6.00 \text{ J/K}$  si calcoli il numero delle moli presenti e la pressione iniziale e finale del gas all'equilibrio. [R: 0.197 mol, 0.374 atm, 0.387 atm]

**37.** Un recipiente isolato di capacità termica trascurabile e di volume  $25.0\ell$  contiene una miscela di due gas perfetti, uno monoatomico ed uno biatomico. Il numero delle moli di gas monoatomico è il triplo delle moli di biatomico. Quando il gas viene riscaldato da una resistenza elettrica interna che fornisce  $Q = 100 \text{ J}$  si misura un salto di temperatura pari a  $16.0^\circ\text{C}$ . Si calcoli il numero di moli di ciascun gas. [R: 0.0836 mol, 0.250 mol]

**38.** Si esegue un esperimento fornendo con una resistenza elettrica interna, un'energia  $Q = 2400 \text{ J}$  ad un gas perfetto biatomico in un cilindro isolante, chiuso da un pistone bloccato di massa trascurabile. Si misura un incremento di temperatura  $\Delta T = 50.0^\circ\text{C}$ . Riportato il gas nelle condizioni iniziali, si decide di ripetere l'esperimento lasciando il pistone libero di scorrere senza attrito. Calcolare l'incremento di temperatura che si ottiene in questo caso. Calcolare il calore che la resistenza dovrebbe fornire per ottenere lo stesso incremento di temperatura del primo esperimento. [R:  $35.7^\circ\text{C}$ , 3360 J]

## 6. Adiabatica reversibile di un gas perfetto

Consideriamo un cilindro contenente gas perfetto, dotato di pistone scorrevole, e prendiamo in esame un processo durante il quale il gas non scambia calore con l'ambiente, cioè  $Q = 0$ . Una trasformazione di questo tipo è detta *adiabatica*, termine introdotto dal fisico prussiano Rudolf Clausius (1822-1888), e che in greco significa "impenetrabile", cioè appunto che non si lascia penetrare dal calore. Affinché il processo sia adiabatico, possiamo immaginare che le pareti del cilindro siano di un materiale con notevoli proprietà isolanti, come la porcellana. Per una qualunque trasformazione adiabatica il primo principio si scrive:

$$\Delta E_{\text{int}} = -L$$

cioè tutto il lavoro che il gas compie (o subisce) lo fa a spese (o a vantaggio) solo della sua energia interna.

### In natura avvengono dei processi adiabatici?

In genere il trasferimento di energia per calore da un corpo ad un altro è un processo assai lento: pensiamo a quanti minuti richiede il raffreddamento di una tazzina di caffè bollente. Pertanto *qualunque trasformazione rapida, che non lasci tempo sufficiente per trasferire calore, può considerarsi adiabatica*. Ad esempio è adiabatico il riscaldamento dell'aria all'interno di una pompa di bicicletta che la comprime, oppure il raffreddamento che consegue all'espansione dell'aria più calda che risale verso gli strati alti dell'atmosfera. Adiabatica è pure la compressione della miscela di aria e carburante che si ha in un motore diesel. Va infine osservato che *tutte le trasformazioni della meccanica sono adiabatiche per definizione*, visto che non entra mai in gioco l'idea di trasferimento di energia per calore.

### Un processo adiabatico può essere reversibile?

La risposta è affermativa: un processo così lento da considerarsi reversibile, può ancora essere considerato rapido se confrontato con i tempi estremamente lenti caratteristici del trasferimento di calore. Ci occuperemo ora di tali *trasformazioni adiabatiche reversibili* e ricaveremo l'equazione che le variabili di stato di un gas perfetto rispettano durante questo tipo di processo. Consideriamo dunque una mole di gas perfetto, per la quale l'equazione di stato si scriverà semplicemente  $PV = RT$ , e sottoponiamola ad una serie di trasformazioni isocore ed isobare come in figura qui a lato:

- (1) Il gas (inizialmente nello stato A), viene prima riscaldato fornendogli una certa quantità di calore  $Q$ , e nel frattempo si mantiene il suo volume costante, in modo che la pressione aumenti.
- (2) Poi il gas viene raffreddato, sottraendogli *quella stessa quantità di calore*  $Q$  ma ora se ne mantiene costante la pressione in modo che si riduca il volume (e giunge in B).
- (3) Il processo si ripete un certo numero di volte.

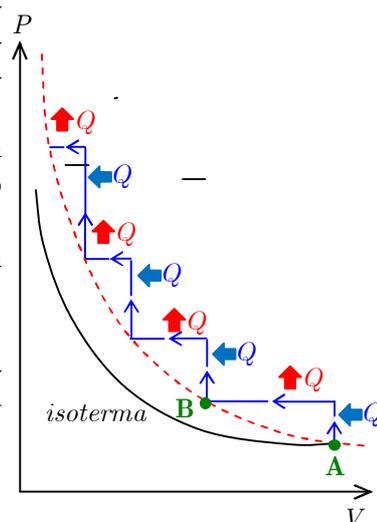
Lo scambio di calore complessivo, al termine di un numero qualunque di questi processi, sarà evidentemente nullo, *ma la sostanza avrà aumentato la sua temperatura per effetto del lavoro subito durante le diminuzioni di volume*.

### Perché la temperatura sale?

Durante ognuno dei "gradini", il gas *si raffredda meno di quanto si scalda*. Nella fase isobara fuoriesce lo stesso calore  $Q$  che era entrato nella fase isocora, il che riporterebbe la temperatura al valore iniziale se non ci fosse, in aggiunta, il riscaldamento dovuto al lavoro di compressione a pressione costante. Questo lavoro sposta lo stato del gas ad occupare le regioni del piano di Clapeyron al di sopra dell'isoterma passante per i valori iniziali di volume e pressione. Indicando con  $\Delta T_V > 0$  e

### La Controfisica

Un bellissimo esempio di trasformazione adiabatica lo si osserva quando togliamo il tappo ad una bottiglia di birra fresca. Il gas che si trova sotto pressione nel collo della bottiglia si espande così velocemente da non avere il tempo di scambiare calore. Poiché durante l'espansione il gas compie lavoro sull'aria intorno, lo deve fare tutto a spese della sua energia interna. Di conseguenza la sua temperatura si abbassa repentinamente, anche di un paio di decine di gradi. A prova di questo il vapore acqueo lì presente condensa immediatamente in minuscole goccioline, formando una sorta di nuvoletta nel collo della bottiglia.



$\Delta T_P < 0$  i salti di temperatura rispettivamente a pressione ed a volume costante, si ha:

$$Q \text{ entrante durante l'isocora: } Q = c_V \Delta T_V$$

$$Q \text{ uscente durante l'isobara: } Q = -c_P \Delta T_P$$

La presenza del *meno* serve a rendere uguale il segno dei due membri in ciascuna equazione, ed è giustificato dal fatto che con  $Q$  abbiamo indicato il valore assoluto del calore, mentre  $\Delta T_P$ , essendo una diminuzione, è un termine negativo. Facendo il rapporto fra queste relazioni si trova:

$$\frac{\Delta T_V}{\Delta T_P} = -\frac{c_P}{c_V} = -\gamma \quad \text{con} \quad \gamma \equiv \frac{c_P}{c_V} > 1$$

Quindi, fissato il calore scambiato  $Q$ , per ogni grado di cui il gas viene raffreddato durante la trasformazione a pressione costante, vengono recuperati  $\gamma > 1$  gradi nella successiva fase di riscaldamento a volume costante, e così la temperatura del gas aumenta.

### Quanto valgono i salti di temperatura $\Delta T_P$ e $\Delta T_V$ ?

Per il calcolo dei salti di  $T$ , usiamo l'equazione di stato nella forma  $T = PV/R$ . Nella fase in cui il volume rimane costante, si ha  $V_{fin} = V_{in} = V$ , da cui:

$$\Delta T_V = \frac{1}{R} \Delta(PV) = \frac{1}{R} (P_{fin} V_{fin} - P_{in} V_{in}) = \frac{1}{R} V \Delta P$$

Quando invece è la pressione a non cambiare, si ha  $P_{fin} = P_{in} = P$ , da cui:

$$\Delta T_P = \frac{1}{R} \Delta(PV) = \frac{1}{R} (P_{fin} V_{fin} - P_{in} V_{in}) = \frac{1}{R} P \Delta V.$$

La precedente condizione sul rapporto fra i salti di temperatura diviene ora:

$$\frac{\Delta T_V}{\Delta T_P} = \frac{\frac{1}{R} V \Delta P}{\frac{1}{R} P \Delta V} = \frac{\Delta P}{P} = -\gamma$$

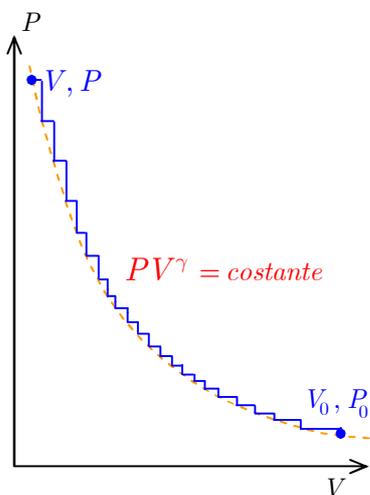
Anche qui la presenza del *meno* rende uguale il segno dei due membri, in quanto il volume diminuisce durante tutte le trasformazioni considerate e perciò  $\Delta V < 0$ .

### Quali informazioni contiene la relazione trovata?

I due rapporti  $\Delta V/V$  e  $\Delta P/P$  sono delle *variazioni relative*: esprimono quanto cambiamento di volume possiamo associare ad ognuno dei metri cubi occupati dal gas, e quanta variazione di pressione possiamo associare ad ogni newton per metro quadro che già esso esercita. La relazione trovata dice che ad ogni diminuzione di volume per unità di volume,  $\Delta V/V$ , durante la fase isobara, corrisponde, nella successiva fase isocora, un incremento di pressione per unità di pressione  $\Delta P/P$  che è  $\gamma$  volte maggiore. Come si vede, il fattore  $\gamma$  è lo stesso di cui il calore specifico a pressione costante supera il calore specifico a volume costante, in modo da bilanciare la diversa risposta del gas alle due modalità di scambio di calore.

### Come si realizza una trasformazione reversibile senza scambio di calore?

Possiamo ora immaginare una successione di infinite variazioni come quelle analizzate, che siano però infinitamente piccole, che diano come situazione limite una curva. I valori del volume e della pressione quando il gas compie una trasformazione senza scambiare calore, si disporranno lungo tale curva, che corrisponde alla *trasformazione adiabatica reversibile*, di cui stiamo cercando l'equazione. Partendo dai va-



lori  $P_0, V_0$  si possono sommare tutti i contributi di *variazione relativa* sia di pressione che di volume, per arrivare ai valori  $P, V$ . Riscrivendo il risultato precedente nella nuova forma:

$$\frac{\Delta P}{P} + \gamma \frac{\Delta V}{V} = 0$$

Come sappiamo, la somma degli incrementi relativi di una grandezza si chiama logaritmo naturale, quindi addizionando  $\Delta P/P$  dal valore iniziale  $P_0$  al valore finale  $P$ , e di conseguenza addizionando  $\Delta V/V$  da  $V_0$  a  $V$  si ha:

$$\ln \frac{P}{P_0} + \gamma \ln \frac{V}{V_0} = 0$$

da cui usando le proprietà dei logaritmi:

$$\ln \frac{PV^\gamma}{P_0V_0^\gamma} = 0 \Rightarrow \frac{PV^\gamma}{P_0V_0^\gamma} = 1$$

Quindi la relazione fra due punti qualunque che giacciono lungo un'adiabatica reversibile risulta:

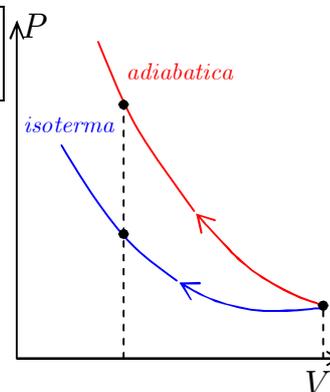
<b>proprietà del logaritmo</b>	
il logaritmo di un prodotto è la somma dei logaritmi	$\ln(ab) = \ln a + \ln b$
il logaritmo di un rapporto è la differenza dei logaritmi	$\ln \frac{a}{b} = \ln a - \ln b$
il logaritmo di una potenza è l'esponente per il logaritmo della base	$\ln a^b = b \cdot \ln a$
il logaritmo di 1 è 0	$\ln 1 = 0$

### Equazione dell'adiabatica reversibile di un gas perfetto

$$PV^\gamma = P_0V_0^\gamma = \text{costante}$$

#### Che relazione esiste fra la curva reversibile adiabatica e quella isoterma?

Come si è visto, se scomponiamo l'adiabatica in tanti gradini elementari in cui entra ed esce lo stesso calore  $Q$ , partendo da una coppia di valori iniziali  $P_0, V_0$ , l'incremento di temperatura nel tratto di isocora è maggiore della diminuzione di temperatura nel tratto di isobara. Sappiamo che una trasformazione adiabatica reversibile che comporti diminuzione di volume (la diremo compressione adiabatica), avviene con riscaldamento del gas. Il pistone del cilindro, mentre scende, urta le molecole accelerandole, e questo innalza sia la temperatura che la pressione. Pertanto il grafico di una compressione adiabatica reversibile è sempre più ripido di quello relativo ad una compressione isoterma reversibile che parta dai medesimi valori iniziali, e ad esso corrisponde un complessivo aumento di temperatura. La stessa trasformazione percorsa al contrario diviene un'espansione adiabatica reversibile, la quale comporta quindi diminuzione di temperatura e di pressione.



#### Esistono altre equazioni per l'adiabatica reversibile?

Ricavando  $P = nRT/V$  dall'equazione di stato ed inserendola in quella dell'adiabatica reversibile si trova inoltre:

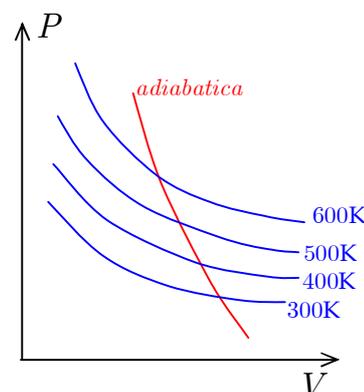
$$\text{costante} = PV^\gamma = \frac{nRT}{V} V^\gamma = nRTV^{\gamma-1}$$

Da cui segue  $TV^{\gamma-1} = \text{costante}$ , essendo il fattore  $nR$  costante. Pertanto l'equazione dell'adiabatica reversibile si scrive anche:

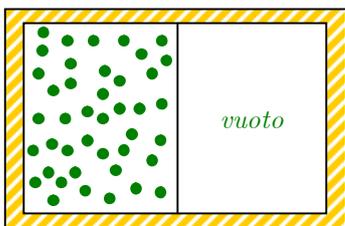
$$TV^{\gamma-1} = T_0V_0^{\gamma-1}$$

con analoghi passaggi che sfruttano l'equazione di stato si dimostra anche che:

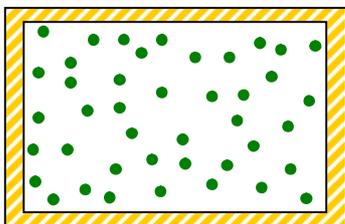
$$P^{1-\gamma}T^\gamma = P_0^{1-\gamma}T_0^\gamma$$



**Adiabatica reversibile di un gas perfetto**  
 $PV^\gamma = \text{costante}$   
 $TV^{\gamma-1} = \text{costante}$   
 $P^{1-\gamma}T^\gamma = \text{costante}$

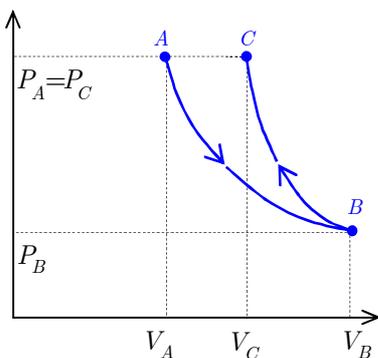


espansione libera  
T resta costante



### Quali sono le caratteristiche dell'espansione libera di un gas perfetto nel vuoto?

Quando un gas si espande liberamente in uno spazio vuoto, esso non esercita alcuna forza sull'ambiente, per il semplice motivo che l'ambiente "non esiste". Ricordiamo infatti che, per la terza legge della dinamica, una forza è un'interazione, cioè ha sempre due soggetti, chi applica e chi subisce, e questa condizione è impossibile da soddisfare nel vuoto intorno al gas, dove non vi sono né pareti né pistoni né molecole dell'aria su cui il gas possa applicare una forza. Ne segue che il gas non compie lavoro in questo processo, che per questo motivo è detto *espansione libera*. Per un'espansione libera il primo principio si scrive  $\Delta E_{\text{int}} = Q$ . Se poi l'espansione libera avviene in modo adiabatico, da  $Q = 0$  segue che  $\Delta E_{\text{int}} = 0$ . Per un gas perfetto questo comporta che l'espansione sia contemporaneamente anche isoterma, dato che da  $\Delta E_{\text{int}} = 0$  segue  $\Delta T = 0$ . Dal fatto che la temperatura sia uguale all'inizio ed alla fine si deduce che l'espansione libera, pur essendo adiabatica, non può essere descritta dall'equazione dell'adiabatica reversibile  $PV^\gamma = k$ , la quale invece prevede che la temperatura cambi. Quindi si tratta di un processo irreversibile, verosimilmente a causa delle turbolenze che lo caratterizzano. Un'espansione libera si può realizzare in un recipiente isolato in modo adiabatico, diviso da un setto separatore, riempito di gas perfetto per metà, e con il vuoto nell'altro scomparto. Nel momento in cui il setto viene rimosso, il gas perfetto compie l'espansione libera, e come si verifica, la temperatura resta costante, a prova che l'energia interna non è variata nel processo.



### Esercizi

**39.** Si hanno  $n = 4.00$  mol di gas perfetto monoatomico alla temperatura  $T_A = 300$  K che occupano un volume  $V_A = 1.00$  l. Esse raddoppiano il volume in modo isoterma reversibile e poi ritornano alla pressione iniziale tramite un'adiabatica reversibile. Si calcolino  $V_C$ ,  $P_C$  e  $T_C$ , il lavoro complessivamente svolto dal gas, ed il calore complessivamente scambiato.

Iniziamo ricavando  $P_B$  dall'equazione dell'isoterma reversibile AB:

$$P_A V_A = P_B V_B \Rightarrow P_B = \frac{V_A}{V_B} P_A = \frac{P_A}{2}$$

Per avere  $V_C$  sfruttiamo l'equazione dell'adiabatica reversibile BC, osservando che in questo caso:

$$\gamma = \frac{c_P}{c_V} = \frac{(5/2)R}{(3/2)R} = \frac{5}{3}$$

$$P_B V_B^{\frac{5}{3}} = P_C V_C^{\frac{5}{3}} \Rightarrow V_C = V_B \left( \frac{P_B}{P_C} \right)^{\frac{3}{5}} = 2V_A \left( \frac{P_B}{P_A} \right)^{\frac{3}{5}} = 2V_A (1/2)^{\frac{3}{5}} = 2^{\frac{2}{5}} V_A = 1.32 \text{ l}$$

Adesso calcoliamo  $T_C$  sempre dall'adiabatica reversibile BC, ricordando che  $T_B = T_A$ , che  $V_B = 2V_A$ , e che abbiamo trovato  $V_C = 2V_A (1/2)^{\frac{3}{5}}$ :

$$T_B V_B^{\frac{5}{3}-1} = T_C V_C^{\frac{5}{3}-1} \Rightarrow T_C = T_B \left( \frac{V_B}{V_C} \right)^{\frac{2}{3}} = T_A \left[ \frac{2V_A}{2V_A (1/2)^{\frac{3}{5}}} \right]^{\frac{2}{3}} = T_A \left( 2^{\frac{3}{5}} \right)^{\frac{2}{3}} = 2^{\frac{2}{5}} T_A = 396 \text{ K}$$

Per avere il lavoro svolto dobbiamo sommare il contributo positivo dell'espansione isoterma AB a quello negativo della contrazione adiabatica BC. Per l'isoterma abbiamo la formula per il calcolo diretto:

$$L_{AB} = nRT_A \ln(V_B/V_A) = (4.00 \times 8.31 \times 300 \times \ln 2) \text{ J} = 6.91 \times 10^3 \text{ J}$$

Per l'adiabatica ci dobbiamo servire di una via indiretta. Appliciamo il primo principio della termodinamica, ponendo nullo lo scambio di calore. Si ha:

$$L_{BC} = -\Delta E_{\text{int}BC} = -\left(\frac{3}{2}nRT_C - \frac{3}{2}nRT_B\right) = \frac{3}{2} \times 4.00 \times 8.31(300 - 396) \text{ J} = -4.79 \times 10^3 \text{ J}$$

$$\text{Sommando: } L = L_{AB} + L_{BC} = 6.91 \times 10^3 \text{ J} - 4.79 \times 10^3 \text{ J} = 2.12 \times 10^3 \text{ J}$$

Per il calcolo del calore complessivo, poiché nell'adiabatica si ha  $Q_{BC} = 0$ , il calore totale  $Q$  viene scambiato solo durante l'isoterma AB, durante la quale inoltre non cambia l'energia interna, essendo costante la temperatura. Il calcolo di  $Q_{AB}$  procede per via indiretta, tramite l'applicazione del primo principio all'isoterma AB:

$$Q = Q_{AB} = \left(\Delta E_{\text{int}}\right)_{AB} + L_{AB} = L_{AB} = 6.91 \times 10^3 \text{ J}$$

La variazione complessiva di energia interna si ha infine applicando il primo principio a tutto il processo, di cui conosciamo ora gli scambi sia di calore che di lavoro:

$$\Delta E_{\text{int}} = Q - L = 6.91 \times 10^3 \text{ J} - 2.12 \times 10^3 \text{ J} = 4.79 \times 10^3 \text{ J}.$$

**40.** Una quantità  $n = 0.250 \text{ mol}$  di gas perfetto biatomico inizialmente a volume  $V_1 = 500 \text{ cm}^3$  e temperatura  $t_1 = 47.0^\circ\text{C}$  si espande in modo adiabatico reversibile fino a che la temperatura scende a  $t_2 = 17.0^\circ\text{C}$ . Calcolare il volume finale e il lavoro fatto dal gas. [R:  $640 \text{ cm}^3$ ;  $156 \text{ J}$ ]

**41.** Una quantità  $n = 4.00 \text{ mol}$  di gas perfetto monoatomico si espande lungo un'adiabatica reversibile partendo dai valori  $T_1 = 700 \text{ K}$  e  $P_1 = 6.00 \times 10^5 \text{ Pa}$  fino a che la pressione non scende a  $P_2 = 0.800 \times 10^5 \text{ Pa}$ . Calcolare la temperatura finale ed il lavoro fatto dal gas. [R:  $313 \text{ K}$ ;  $1.93 \times 10^4 \text{ J}$ ]

**42.** Un certo quantitativo di gas perfetto poliatomico si contrae lungo un'adiabatica reversibile partendo dai valori  $V_1 = 0.0800 \text{ m}^3$  e  $P_1 = 3.00 \times 10^5 \text{ Pa}$  fino a che il volume non diventa  $V_2 = 0.0200 \text{ m}^3$ . Calcolare la pressione finale e la variazione di energia interna. [R:  $19.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ ;  $1.40 \times 10^4 \text{ J}$ ]

**43.** Alcune moli di un gas perfetto biatomico si trovano in un cilindro di volume  $V_A = 1.00 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ , ed inizialmente hanno  $T_A = 310 \text{ K}$  e  $P_A = 101 \text{ kPa}$ . Il gas viene riscaldato attraverso la somministrazione di  $Q = 1000 \text{ J}$ , mentre il suo volume rimane costante, raggiungendo lo stato B in figura. Poi il cilindro è reso impenetrabile al calore e si permette al pistone di sollevarsi reversibilmente finché la pressione interna non torna ad essere uguale a quella atmosferica. Si calcolino  $T_B$ ,  $T_C$  ed il lavoro complessivamente svolto dal gas. [R:  $433 \text{ K}$ ;  $393 \text{ K}$ ;  $324 \text{ J}$ ]

