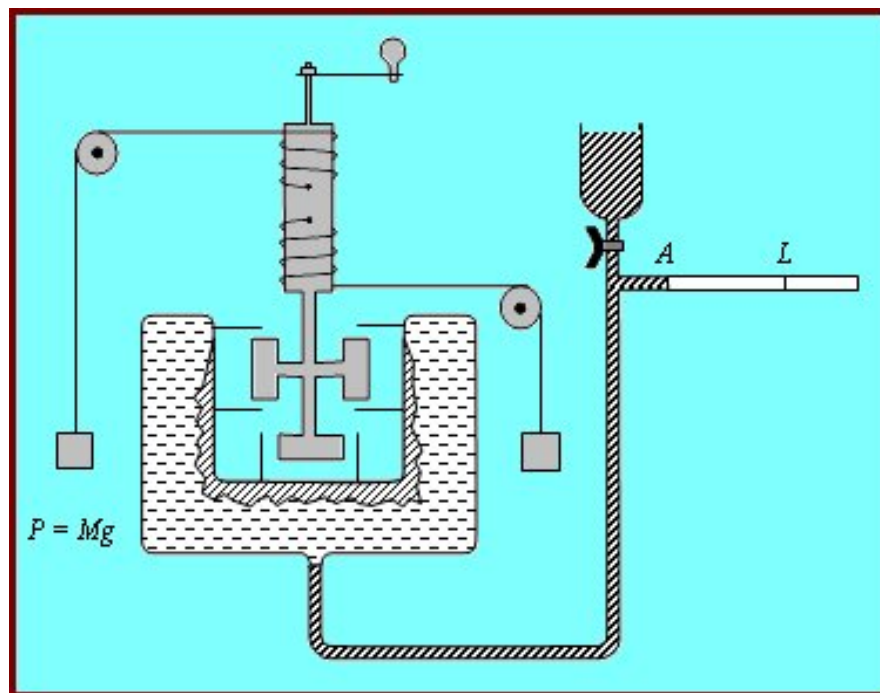


Nazario Magnarelli

Argomenti di Termodinamica



Ringrazio il grafico Gianluca Ercoli,
mio stimato collaboratore, che ha curato
la scrittura del testo e l'esecuzione
delle figure.

Al caro amico e mio estimatore
Giovanni Barbato che mi ha sempre
sollecitato a compiere questo lavoro.

Nazario

PREFAZIONE

Con questo lavoro vogliamo dare una spiegazione di facile lettura e comprensione di alcuni argomenti di Termodinamica.

Il lavoro è dovuto al convincimento che gli argomenti trattati presentino alcune difficoltà al lettore che si avvicina per la prima volta allo studio degli stessi.

Latina, maggio 2002

Nazario Magnarelli

BIBLIOGRAFIA

- 1) E. Fermi, Termodinamica, Edizioni Boringhieri.
- 2) E. Perucca, Fisica generale vol. I, UTET.
- 3) G. Bernardini, Fisica sperimentale vol. I, Veschi - Roma.
- 4) D. Sette, Lezioni di Fisica vol. II, Veschi.
- 5) S. Rosati, Fisica generale, C.Ed. Ambrosiana.
- 6) R. Resnick - D. Halliday, Fisica I, C.Ed. Ambrosiana.
- 7) A. Rostagni, Fisica generale Vol. I, UTET
- 8) P.A. Tipler, Fisica I, Zanichelli.
- 9) M. Fazio - P. Guazzoni, Problemi di Fisica generale, vol. I, Casa Ed. Ambrosiana - Milano.
- 10) I.F. Quercia - B. Rispoli, Problemi di Fisica, vol. I, Veschi - Roma.
- 11) A. Caforio – A. Ferilli, Physica vol. II, Le Monnier.
- 12) P. Silva – L. Montalbetti, Fisica elementare vol. II, Paravia.

INDICE

PREFAZIONE	IV
BIBLIOGRAFIA	V
CAPITOLO PRIMO	9
CALORE E TEMPERATURA	9
N. 1 – Prime nozioni di termodinamica	9
N. 2 – Termometri e termoscopi.	11
N. 3 - Termometri a mercurio.	12
N. 4 - Principio zero della Termodinamica	15
N. 5 - Termometro a massima e a minima	15
N. 6 - Considerazioni sui termometri a mercurio e sui termometri a gas	16
N. 7 - Punto triplo dell'acqua.....	18
N. 8 - Diagramma di stato dell'acqua	19
N. 9 - Calore latente di fusione di una sostanza	20
N. 10 - Calore specifico di una sostanza	22
N. 11 – Calorimetri	24
N. 12 – Calorimetro a ghiaccio o di Black.....	24
N. 13 – Calorimetro delle mescolanze o di Régnault (1 ^a parte).....	25
N. 14 - Calorimetro di Bunsen	28
N. 15 – Temperatura dell'acqua avente massima densità.....	31
CAPITOLO SECONDO.....	32
N. 1 – Leggi dei gas	32
N. 2 – Gas perfetto e temperatura assoluta.....	35
N. 3 – Grandezze chimiche ricorrenti nella Fisica	37
N. 4 – Determinazione sperimentale del valore della costante N di Avogadro e applicazioni	39
N. 5 – Equazione di stato dei gas perfetti.....	42
N. 6 – Valori di R nei vari sistemi di misura e significato fisico di R	47
N. 7 - Miscele gassose: legge di Dalton delle pressioni parziali.....	50
N. 8 – Osmosi e legge di Van't Hoff.	51
N. 9 – Vapori e gas; punto critico di un gas	55
N. 10 – Equazione di Van der Waals	58
N. 11 – Considerazioni sull'equazione di Van der Waals	63
N. 12 – Sistemi termodinamici e trasformazioni termodinamiche.....	66
CAPITOLO TERZO.....	73
TEORIA CINETICO MOLECOLARE DEI GAS	73
N. 1 – Cammino libero medio delle molecole	73
N. 2 - Impulso di una forza	77
N. 3 – Equazione di Joule-Clausius	80

N. 4 – Significato cinetico della temperatura.....	88
N. 5 – Energia cinetica ed energia interna di una mole di gas perfetto.....	92
N. 6 – Variazione della pressione atmosferica con l'altezza.....	94
N. 7 – Nozioni preliminari per il calcolo della distribuzione maxwelliana delle velocità delle molecole di un gas.	98
N. 8 – Legge della distribuzione maxwelliana delle velocità delle molecole di un gas.	100
N. 9 – Formule delle velocità v_p , \bar{v} , v_{qm} nella distribuzione maxwelliana delle velocità molecolari di un gas.....	104
N. 10 - Legge di Maxwell sulla distribuzione delle velocità molecolari di un gas ad una data temperatura.....	108
CAPITOLO QUARTO.....	116
N. 1 – Rappresentazione grafica del lavoro compiuto da un gas.	116
N. 2 – Il principio di equivalenza.....	120
N. 3 – Il primo principio della termodinamica.	125
N. 4 – Interpretazione cinetico molecolare del 1° principio della Termodinamica	130
N. 5 – Espansione di Joule per un gas perfetto	131
N. 6 – Applicazioni del primo principio della termodinamica ad un corpo solido.	133
N. 7 – Relazioni tra i calori molari C_p e C_v di un gas perfetto.....	134
N. 8 – Raffreddamento di un gas perfetto dovuto ad una espansione adiabatica.	139
N. 9 - Equazione di una trasformazione adiabatica reversibile di un gas perfetto.....	141
APPENDICE AL CAPITOLO IV	144
N. 10 – Esperienza di Callendar sul principio di equivalenza.	144
N. 11 – Altra dimostrazione del primo principio della termodinamica.	146
N.12 - Espressioni dei calori molari C_v e C_p dedotte dal 1° principio della termodinamica.	150
PROBLEMI DI APPLICAZIONE	153
CAPITOLO QUINTO	166
N. 1 – Il secondo principio della termodinamica	166
N. 2 –Equivalenza dei postulati di Clausius (a) e di Lord Kelvin (b).	172
N. 3 – Ciclo di Carnot.	173
N. 4 – Macchina frigorifera di Carnot.....	177
N. 6 – Considerazioni sui cicli reversibili operanti fra due temperature.	182

N. 7 – Ciclo di una macchina termica operante fra varie sorgenti.	183
N. 8 – Primo teorema di Carnot	184
N. 9 – Teorema fondamentale di Carnot	187
N. 10 – Approfondimenti sul Teorema fondamentale di Carnot	191
N. 11 – Equivalenza dei postulati di Clausius e di Lord Kelvin.	192
N. 12 – Temperatura termodinamica assoluta	194
N. 13 – Alcune proprietà dei cicli.	200
N. 14 – Una nuova funzione di stato: l'entropia.	205
N. 15 – Riassunto delle formule integrali riguardanti l'entropia.	208
N. 16 - Costanza dell'entropia in una trasformazione adiabatica reversibile	211
N. 17 – Entropia di un gas perfetto.....	212
N. 18 – Espressione di una particolare derivata parziale dell'energia interna $U(T,V)$ di un gas reale; equazione dell'energia.....	215
PROBLEMI SUL CAPITOLO QUINTO	218
APPENDICE: SCHEMA DI UNA MACCHINA A VAPORE.....	231

CAPITOLO PRIMO CALORE E TEMPERATURA

N. 1 – Prime nozioni di termodinamica

Si chiama calore la causa che produce in noi la sensazione di caldo o di freddo.

Spontaneamente il calore passa sempre dai corpi più caldi a quelli più freddi, mai accade il contrario.

Per lungo tempo si è considerato il calore come un fluido invisibile e imponderabile (chiamato *calorico*) che poteva passare dai corpi più caldi a quelli più freddi, che in tal modo si potevano scaldare.

Ora, invece, si pensa che il calore sia una forma di energia, precisamente energia cinetica, dovuta al rapidissimo movimento delle molecole che costituiscono i corpi.

Ecco come si può spiegare questa teoria.

Sappiamo che una massa in moto, per quanto piccola, possiede sempre una energia cinetica; anche le molecole dei corpi, quindi, avranno una certa energia cinetica dato che esse, come sappiamo, sono sempre in continuo movimento. E allora:

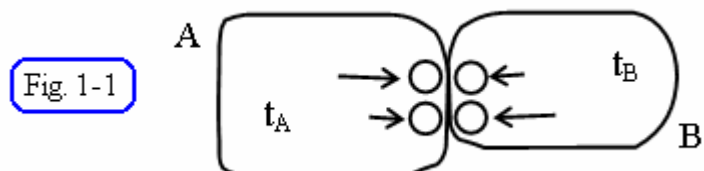
la quantità di calore posseduta da un corpo sarà uguale alla somma di energie cinetiche di tutte le sue molecole. Nel caso dei gas l'energia cinetica di queste molecole può essere sia di traslazione che di rotazione, se esse sono costituite da due o più atomi. Nel caso dei solidi l'energia cinetica è dovuta alla vibrazione degli atomi attorno alle loro posizioni di equilibrio.

Ne segue che

riscaldare un corpo significa aumentare l'energia cinetica di tutte le sue molecole, ossia aumentare la loro agitazione; raffreddare un corpo significa diminuire l'energia cinetica delle sue molecole, ossia diminuire l'agitazione delle molecole stesse.

Temperatura

Se due corpi *A* e *B* sono a contatto, le loro molecole in movimento dovranno necessariamente urtarsi (fig. 1-1).



Se in seguito a questi urti le molecole del corpo A perdono energia cinetica, ossia perdono velocità, mentre quelle del corpo B acquistano energia cinetica, noi diciamo che i due corpi hanno diversa temperatura e che un po' di calore è passato dal corpo A (più caldo) al corpo B (più freddo).

Se indichiamo con t_A e t_B le temperature dei due corpi, nel nostro caso si avrà $t_A > t_B$.

Se invece le molecole dei due corpi conservano la loro energia cinetica, noi diciamo che i due corpi hanno la stessa temperatura e scriveremo $t_A = t_B$.

Pertanto

la temperatura di un corpo è una grandezza proporzionale all'energia cinetica media delle sue molecole ed esprime, per così dire, il grado di agitazione dei moti delle molecole stesse. In altre parole:

quando l'energia cinetica media delle molecole è grande la temperatura dei corpi è elevata; quando l'energia cinetica media delle molecole è piccola, la temperatura è bassa e il corpo è freddo.

Più esattamente vedremo in seguito che nel caso di un gas la temperatura è dovuta solo all'energia cinetica media di traslazione ed è ad essa proporzionale. Infatti, per una mole di gas si ha $T = 2 N E_c / 3R$, ove N è il numero di Avogadro, R è la costante universale dei gas ed E_c è l'energia cinetica media di traslazione delle molecole che costituiscono la mole.

Calore e temperatura

Da quanto abbiamo detto non si deve confondere il calore con la temperatura. Infatti il calore è la somma delle energie cinetiche di tutte le molecole che costituiscono il corpo; la temperatura, invece, è una grandezza proporzionale all'energia cinetica media delle singole molecole.

Possiamo chiarire le idee con un esempio.

Con un Kg. di carbone riusciamo appena a stiepidire una grande pentola d'acqua, mentre con un fiammifero possiamo scaldare la punta di un ago fino a farla diventare rovente. Pertanto l'ago possiede una quantità di calore molto più piccola di quella fornita alla massa d'acqua. La sua temperatura, invece, è molto più elevata e se si immerge l'ago nell'acqua è l'ago che cede calore all'acqua fino a raffreddarsi e non viceversa.

N. 2 – Termometri e termoscopi.

Sappiamo che il volume di un corpo aumenta se avviciniamo il corpo ad una fiamma o se lo mettiamo a contatto con un corpo più caldo. E' per questo motivo che una sbarra di metallo si allunga al calore del sole e il mercurio contenuto in un recipiente aumenta di volume se lo riscaldiamo.

L'aumento di volume è tanto maggiore quanto più calda è la sorgente con cui il corpo viene messo a contatto. Queste dilatazioni termiche ci consentono di definire la nuova grandezza fisica, che abbiamo chiamata temperatura; i suoi valori ci permettono di tradurre, sopra una base fisica precisa, le nostre sensazioni di caldo e di freddo (vedi S. ROSATI, *Fisica*, vol. I, pag. 416, CASA ED. AMBROSIANA).

Su questa proprietà sono basati gli strumenti che ci permettono di misurare la temperatura di un corpo, detti termometri. In sostanza un termometro è una ampolla di vetro, collegata a un capillare anch'esso di vetro. L'ampolla contiene la sostanza termometrica che può essere mercurio, alcool o un gas. Si usano queste sostanze perché esse si dilatano in modo uniforme e molto più del vetro.

Per tarare un termometro si prendono due temperature di riferimento facilmente riproducibili in laboratorio, chiamate punti fissi.

Il punto fisso inferiore è la temperatura del ghiaccio fondente in presenza dell'aria e alla pressione P_0 di 1 atm normale (Pressione: $P = \rho gh$; $P_0 = 1 \text{ atm} = 76 \text{ cm Hg} = 101.325 \text{ N/m}^2$. Ricordare i dati: $h = 76 \text{ cm}$, $g = 980,6 \text{ cm/s}^2$, ρ è la densità del mercurio alla temperatura di 0°C , cioè $\rho = 13,596 \text{ gr}_m/\text{cm}^3$).

Il punto fisso superiore è la temperatura del vapore di acqua, a contatto con acqua distillata bollente, alla pressione di 1 atm normale (è la pressione atmosferica riferita al livello del mare alla temperatura di 0°C e alla latitudine per cui si ha $g = 980,6 \text{ cm/s}^2$).

Avvertiamo che il bulbo non dovrà essere immerso nell'acqua bollente perché questa, a causa di impurità disciolte o per scarsa aerazione, potrebbe raggiungere temperature maggiori della temperatura dei vapori di acqua bollente.

Teniamo presente che questa temperatura di ebollizione va pensata come temperatura di equilibrio tra la fase liquida e la fase di vapore alla pressione di 760 mmHg. Tale temperatura dipende notevolmente dalla pressione a cui l'acqua è soggetta e quindi la pressione va sempre ben precisata.

NOTA

I termometri nascono dal raffinamento di alcuni strumenti, detti termoscopi. Fra questi il più noto è il termoscopio ad aria di Galileo. Esso è un

palloncino di vetro, collegato con un tubicino lungo e sottile, capovolto su una vaschetta piena d'acqua (fig. 2-2). Il recipiente è riempito di aria a pressione leggermente inferiore a quella atmosferica; quindi l'acqua sale solo ad una piccola altezza h nel tubicino.

Se un corpo caldo viene poggiato su un palloncino, l'aria in esso contenuta si riscalda, si dilata a causa dell'aumento di pressione e spinge in basso il livello della colonnina d'acqua. Il contrario avviene se poggiamo sul globo un corpo freddo.

Due corpi avente differenti temperature, portati successivamente a contatto del palloncino, producono differenti variazioni dell'altezza h della colonnina d'acqua; ciò ci permette di indicare il corpo avente temperatura maggiore.

Le indicazioni possono essere però falsate da variazioni della pressione atmosferica. Questo termoscopio ci può dare solo una indicazione qualitativa sulla temperatura di un corpo; per una misura esatta di essa, lo strumento deve essere tarato.

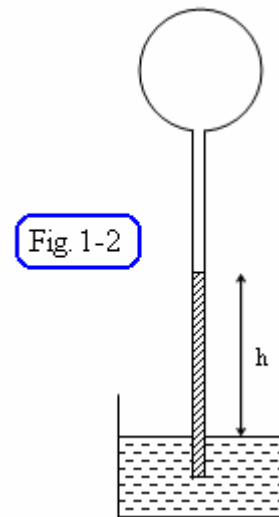


Fig. 1-2

N. 3 - Termometri a mercurio.

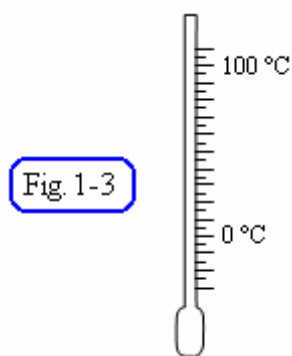


Fig. 1-3

Come abbiamo già accennato, il termometro a mercurio è costituito da un bulbo di vetro collegato con un tubicino anch'esso di vetro (fig. 1-3).

Il bulbo e una parte del tubicino sono pieni di mercurio.

Immergiamo il termometro nel ghiaccio fondente quando si ha la pressione di 1 atm. normale ($P_0 = 1 \text{ atm.} = 101.325 \text{ N/m}^2$) e nel punto in cui il mercurio si ferma segniamo 0 °C (0 gradi Celsius).

Immergiamo ora il termometro nei vapori di acqua bollente, soggetta alla pressione di 1 atm. normale. Il mercurio sale nel tubicino e nel punto in cui si ferma segniamo 100 °C.

Riscaldiamo ora l'estremità del tubicino e chiudiamola stringendola con una pinza.

Dividiamo poi lo spazio tra 0 e 100 in 100 parti eguali, ognuna di esse

rappresenta 1° Celsius o centigrado.

Compiendo la stessa operazione al di sotto dello zero potremo misurare temperature negative.

Abbiamo così ottenuto un termometro tarato secondo la scala Celsius o centigrada.

NOTARE - La temperatura indicata dal termometro dipende dalla *sostanza termometrica* usata: due termometri, uno a mercurio e l'altro a toluolo, sui quali si fissano 0 °C e 100 °C nel solito modo, indicano temperature diverse di ≈ 3 °C attorno ai 50 °C.

Termometri a differente liquido termometrico possono indicare temperature molto diverse quando queste sono molto inferiori a 0 °C o molto superiori a 100 °C.

I termometri che utilizzano gas perfetti sono molto precisi, ma sono scomodi da usare. Non è il caso di soffermarci sulla descrizione di questi termometri.

Oltre alla scala Celsius esistono altri tipi di scale, come la Fahrenheit o la Réaumur (fig. 1-4). In queste scale

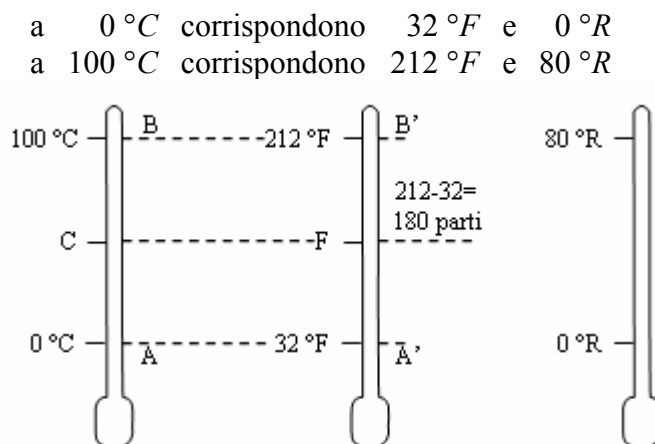


Fig. 1-4

Conversione delle scale.

Poiché a 100 divisioni della scala Celsius corrispondono 180 divisioni della scala Fahrenheit, si ha

$$100\text{ }^{\circ}\text{C} = 180\text{ }^{\circ}\text{F} \quad \text{da cui} \quad 1\text{ }^{\circ}\text{C} = 1,8\text{ }^{\circ}\text{F}.$$

Cioè un grado della prima scala equivale a 1,8 gradi della seconda scala; quindi per esempio

$$30\text{ }^{\circ}\text{C} = 30 \cdot 1,8\text{ }^{\circ}\text{F} = 54\text{ }^{\circ}\text{F}$$

Se vogliamo trovare la temperatura Fahrenheit corrispondente alla temperatura $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ dobbiamo tener presente che la prima scala parte da $32\text{ }^{\circ}\text{F}$ e quindi si ha

$$T = 30\text{ }^{\circ}\text{C} = (32 + 54)\text{ }^{\circ}\text{F} = 86\text{ }^{\circ}\text{F}$$

Possiamo anche applicare il teorema di Talete. Infatti poiché abbiamo un fascio di rette parallele tagliate da due trasversali si ha:

$$\overline{AB} : \overline{AC} = \overline{A'B'} : \overline{A'F}$$

Ricordando il significato fisico si ha

$$100 : ^{\circ}\text{C} = 180 : (^{\circ}\text{F} - 32^{\circ}) \quad ^{\circ}\text{F} = 32 + \frac{18}{10}^{\circ}\text{C}$$

Per esempio, la temperatura Fahrenheit che corrisponde alla temperatura di 30°C è

$$t_F = 32 + \frac{18}{10} \cdot 30 = 32 + 18 \cdot 3 = (32 + 54)^{\circ}\text{F} \quad \text{ossia } t_F = 86\text{ }^{\circ}\text{F},$$

come avevamo trovato intuitivamente.

NOTA. Si potrebbe pensare che la temperatura non sia una nuova grandezza fisica, essendo essa esprimibile per mezzo dell'energia cinetica media di traslazione delle molecole; vedremo questa legge nella trattazione della teoria cinetica molecolare dei gas. Ma in pratica la temperatura viene assunta come nuova grandezza fisica fondamentale definita operativamente per mezzo della taratura di un termometro. La scala più usata nelle questioni scientifiche è la scala Kelvin e l'unità di misura delle temperature è il grado Kelvin: simbolo $^{\circ}\text{K}$, sostituito di recente dal semplice K.

N. 4 - Principio zero della Termodinamica

Sappiamo già che per misurare la temperatura di un corpo si pone il bulbo di un termometro a contatto con il corpo stesso. Il livello del mercurio contenuto sul capillare varia e quando esso si stabilizza possiamo leggere sopra scala graduata la temperatura del termometro, che si assume uguale a quella del corpo.

Questo procedimento è giustificato dal *principio zero della termodinamica*: **due corpi posti a contatto raggiungono, dopo un certo intervallo di tempo, l'equilibrio termico, cioè la stessa temperatura. E due corpi in equilibrio con un terzo sono in equilibrio termico anche fra di loro.**

N. 5 - Termometro a massima e a minima

E' formato da un grosso bulbo di vetro, collegato con un tubo manometrico piegato ad U, il quale a sua volta termina con una vaschetta.

Il bulbo e la prima parte del tubo sono pieni di alcool; la parte curva del tubo contiene mercurio mentre la parte finale del tubo collegato con la vaschetta contiene ancora alcool.

Il mercurio non funziona da fluido termometrico, ma solo da indice; il fluido termometrico è l'alcool che ha un coefficiente di dilatazione otto volte maggiore del mercurio, sicché la dilatazione del mercurio può essere in prima approssimazione trascurata.

Nei due bracci verticali della canna termometrica sono contenuti due pezzettini di ferro che si muovono a frizione dentro la canna medesima; questi pezzettini di ferro che, come è noto, galleggiano sul mercurio, sono costruiti in modo da lasciar passare l'alcool. Il funzionamento di questo termometro è facilmente comprensibile.

Quando la temperatura aumenta, l'alcool del bulbo si dilata e, senza muovere il galleggiante nel ramo A, spinge il tratto di mercurio

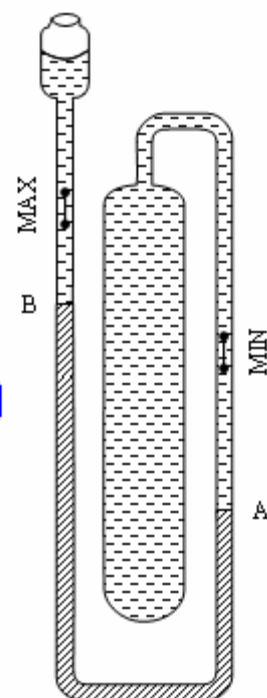


Fig. 1-5

facendolo salire sul ramo B ; e il mercurio, a sua volta, quando ne sia venuto a contatto, spinge il galleggiante verso l'alto.

Quando la temperatura diminuisce, l'alcool si ritira, il mercurio scende, ma il pezzettino di ferro rimane fermo nella posizione in cui è stato spinto. Possiamo così leggere la temperatura massima raggiunta durante le ore calde e la temperatura minima delle ore più fredde.

N. 6 - Considerazioni sui termometri a mercurio e sui termometri a gas

La scala centigrada delle temperature è stata definita collegando la temperatura ϑ del liquido (mercurio o alcool) al corrispondente volume V del liquido per mezzo della relazione

$$(1) \quad \vartheta : 100 \text{ }^{\circ}\text{C} = (V - V_0) : (V_{100} - V_0)$$

dove V_0 e V_{100} sono i volumi della sostanza termometrica corrispondenti alle temperature dei punti fissi.

Dalla (1) si ha

$$(2) \quad \vartheta = 100 \frac{V - V_0}{V_{100} - V_0} \text{ }^{\circ}\text{C} \quad \text{quindi}$$

$$V = V_0 + \frac{\vartheta (V_{100} - V_0)}{100}$$

Da questa successivamente si ha

$$V = V_0 + \frac{(V_{100} - V_0)}{100} \frac{\vartheta}{V_0} \quad V = V_0 \left(1 + \frac{V_{100} - V_0}{100 V_0} \vartheta \right)$$

$$\text{Ponendo (2) } \alpha = \frac{V_{100} - V_0}{100 V_0} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1} \quad \text{si ha}$$

$$(3) \quad V = V_0 (1 + \alpha \vartheta) .$$

Il coefficiente α si chiama coefficiente di dilatazione cubica.

La legge (3) vale anche per i gas. Infatti se riscaldiamo un gas a pressione costante e scegliamo due punti fissi per la temperatura vediamo che il volume V varia come è indicato dalla (3); quindi nulla vieta di definire una scala delle temperature attraverso la legge stessa.

Si ottiene così un termometro a gas a pressione costante.

Sperimentalmente si verifica che se si utilizza un gas perfetto, cioè un gas a pressione ridotta e temperatura non troppo bassa, i vari termometri a gas forniscono lo stesso valore per la temperatura di un corpo, indipendentemente dal gas utilizzato, quindi essi sono più precisi dei termometri che usano altre sostanze termometriche.

In particolare si trova che α ha lo stesso valore per tutti i gas, qualunque sia la loro massa, e sperimentalmente si trova che

$$\alpha = \frac{1}{273,15} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

La legge (3) è la legge delle isobare di Volta - Gay Lussac; essa dice:

“Se si riscalda un gas a pressione costante il suo volume aumenta, per ogni grado di temperatura, di $\frac{1}{273,15}$ del volume occupato dal gas alla temperatura di $0 \text{ } ^\circ\text{C}$ ”.

Sostituendo il valore di α nella (3) si ottiene

$$V = V_0 \left(1 + \frac{\vartheta}{273,15} \right) \quad \text{quindi}$$

$$(4) \quad V = \frac{V_0}{273,15} (273,15^\circ + \vartheta)$$

Come vedremo più diffusamente nel capitolo secondo, questa formula ci permette di definire una nuova scala delle temperature e la temperatura assoluta

$$(5) \quad T = 273,15^\circ + \vartheta .$$

I gradi di questa scala si dicono gradi Kelvin ($^\circ\text{K}$).

Per il momento diciamo che per $\vartheta = 0 \text{ } ^\circ\text{C}$, dalla (5) si ottiene la temperatura assoluta del ghiaccio fondente; essa è

$$T_0 = 273,15 \text{ } ^\circ\text{K} .$$

In questa nuova scala non ha senso parlare di temperature negative, perché volumi e pressioni dei gas non possono essere tali.

Lo zero assoluto della scala Kelvin corrisponde alla temperatura Celsius di $-273,15 \text{ } ^\circ\text{C}$.

N. 7 - Punto triplo dell'acqua

Per tarare un termometro a mercurio, o gas perfetto, abbiamo prese le temperature di due punti fissi; una di esse è la temperatura del ghiaccio fondente in presenza di aria, alla pressione P_0 di 1 atm normale ($P_0 = 1 \text{ atm} = 760 \text{ mm di Hg} = 101.325 \text{ N/m}^2$). Ma le condizioni del ghiaccio fondente sono di difficile realizzazione, per questo motivo si preferisce prendere come temperatura di riferimento quella del punto triplo dell'acqua. Il punto triplo dell'acqua è lo stato termico in cui coesistono in equilibrio le fasi solida, liquida e di vapore dell'acqua, in assenza di atmosfera. In queste condizioni la pressione del vapore saturo dell'acqua è 4,579 mmHg mentre la temperatura ha il valore di $0,0075 \text{ } ^\circ\text{C} \approx 0,01 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Il punto triplo non coincide con il punto fisso del ghiaccio fondente; basti pensare che questo si realizza sotto la pressione di 1 atm normale di aria.

Per ottenere il punto triplo dell'acqua si usa un apparecchio costituito da un cilindro di vetro che contiene nel suo interno una provetta, anch'essa di vetro saldata alla base superiore A del cilindro.

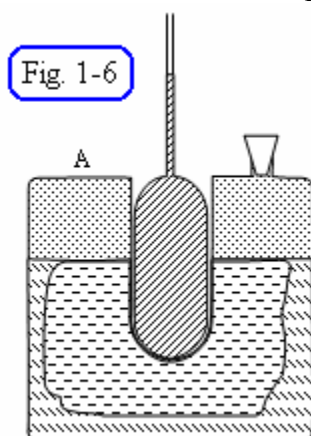


Fig. 1-6

La base A presenta un foro attraverso il quale si versa una certa quantità di acqua in modo da riempire una parte dello spazio compreso tra i due recipienti. Si aspira l'aria rimasta nel vano e con un tappo si chiude ermeticamente il foro. Parte del liquido evapora nello spazio sovrastante generando vapore saturo. Circondando il recipiente con una miscela frigorifera, l'acqua si raffredda sino a formare uno strato di ghiaccio, che è in equilibrio con l'acqua e con il vapore saturo sovrastante (fig. 1-6) (vedi S. ROSATI, *Fisica*, vol. I, pag. 426, C. ED. AMBROSIANA).

Inserendo nella provetta il bulbo di un termometro che aderisce alle sue pareti, il mercurio si porta in equilibrio con il miscuglio delle tre fasi e segna

il punto triplo dell'acqua.

N. 8 - Diagramma di stato dell'acqua

L'acqua, per non parlare di altre sostanze, può esistere oltre che allo stato liquido anche allo stato di vapore e allo stato solido; esse si dicono *fasi* dell'acqua. Mentre però possiamo mantenere una singola fase entro limiti abbastanza estesi di temperatura e di pressione, altrettanto non si verifica quando sono presenti due fasi o tutte e tre.

E' utile ricordare a tale proposito la *regola delle fasi*, dovuta a Gibbs. Essa dice che un sistema composto da f fasi ed n componenti indipendenti ha un grado di variabilità ν dato dalla formula

$$\nu = 2 + n - f;$$

per "grado di variabilità" si intende il numero di parametri che si possono variare senza provocare la formazione o scomparsa di una o più fasi. Riportiamo alcuni esempi tratti dal libro di Termodinamica di E. Fermi, pp. 103-104.

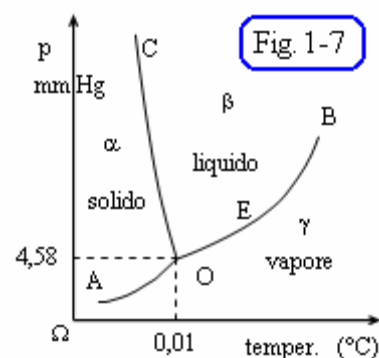
Esempio 1. Consideriamo un cilindro pieno di vapore acqueo e chiuso da uno stantuffo. Si ha $f = 1$, $n = 1$, $\nu = 2$; quindi possiamo variare la temperatura del vapore o la pressione sullo stantuffo entro limiti abbastanza ampi senza che il vapore acqueo si condensi.

Esempio 2. Il cilindro considerato contiene acqua in equilibrio con il suo vapore saturo. Si ha $f = 2$, $n = 1$ (vapore e acqua sono un solo componente), $\nu = 1$. Se aumentiamo la temperatura un po' di acqua evapora, la pressione aumenta e diventa uguale a quella del vapore saturo corrispondente alla nuova temperatura.

Se aumentiamo la pressione e teniamo costante la temperatura tutto il vapore presente nel sistema si condensa a liquido. Se invece diminuiamo la pressione, tenendo costante la temperatura, l'acqua evapora fino a scomparire del tutto. Possiamo provocare l'evaporazione dell'acqua anche se si aumenta la temperatura e si tiene costante la pressione.

Esempio 3. Consideriamo infine il seguente caso: nel cilindro sono presenti acqua, vapore e ghiaccio. Si ha $n = 1$, $f = 3$, quindi $\nu = 0$. Ciò significa che non vi è possibilità di variare i tre parametri da cui dipende il sistema; nelle condizioni di equilibrio essi sono univocamente determinati.

Sperimentalmente si vede che le tre fasi coesistono, cioè sono in equilibrio, solo se



la temperatura ha il valore di $0,0075\text{ }^{\circ}\text{C}$ e la pressione il valore di $4,579\text{ mm Hg}$. Questi valori rappresentano le coordinate di un punto O del piano di Clapeyron, detto punto triplo dell'acqua. Qualunque variazione di temperatura o di pressione porta alla scomparsa di almeno una fase.

Sperimentalmente possiamo trovare la temperatura di trasformazione da una fase all'altra al variare della pressione. Con questi dati possiamo tracciare nel piano pV tre curve, aventi come origine comune il punto O. Esse mostrano il passaggio da una fase all'altra e nel complesso ci danno il cosiddetto "diagramma di stato dell'acqua". Ecco la descrizione del diagramma.

- 1) O è il punto triplo; come abbiamo già detto esso corrisponde alla pressione di $4,579\text{ mm Hg}$ e alla temperatura di $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$. Questa temperatura è facilmente riproducibile e perciò viene inserita come un ulteriore punto di riferimento nella costruzione delle scale termometriche. Nella scala assoluta delle temperature a questo punto fisso corrisponde il valore di $273,16\text{ }^{\circ}\text{K}$.
- 2) La curva AO rappresenta la tensione di vapore del ghiaccio al variare della temperatura. Le coordinate di ciascun punto della linea AO rappresentano i valori della temperatura e della pressione per i quali ghiaccio e vapore si trovano in equilibrio. Fissiamo un punto della linea AO avente una certa pressione p compresa fra 0 e 479 mm Hg ; allora un piccolo aumento di temperatura produce la sublimazione del ghiaccio, mentre una diminuzione di temperatura produce il brinamento del vapore.
- 3) La curva OB indica come varia la tensione di vapore dell'acqua con la temperatura. Sia E un punto di questa curva e (p_1, T_1) le sue coordinate. Nel punto E si ha un miscuglio in cui coesistono liquido e vapore. Se, restando fissa la temperatura T_1 , la pressione p_1 diminuisce, allora il miscuglio passa alla fase di vapore; se invece la pressione p_1 aumenta, il vapore si condensa e diventa acqua.
- 4) La curva OC, infine, rappresenta la variazione del punto di fusione del ghiaccio al crescere della pressione.
- 5) Le zone α , β , γ rappresentano tre campi di stabilità delle singole fasi: in esse si ha rispettivamente ghiaccio, liquido e vapore.

N. 9 - Calore latente di fusione di una sostanza

Consideriamo un crogiolo avente una certa massa di stagno nella quale è inserito un particolare termometro, precisamente una termocoppia (fig. 1-8). Se riscaldiamo il recipiente, la temperatura dello stagno sale fino a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$

circa e il metallo comincia a fondere.

Se seguiamo a fornire calore la temperatura dello stagno rimane costante fino a che tutta la massa non si sia fusa.

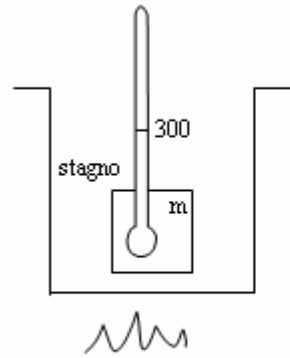


Fig. 1-8



Fig. 1-9

Se poi seguiamo a fornire calore la temperatura dello stagno fuso comincia ad aumentare ed ad un certo momento il metallo liquido passa allo stato di vapore.

Questa esperienza ci dice che il calore fornito al metallo durante la fusione non va perduto né scompare anche se la temperatura non aumenta: esso, infatti serve a compiere il lavoro di disgregazione molecolare, cioè a vincere la forza di coesione che tiene unite le molecole. Quando tutta la massa di stagno risulta fusa la temperatura comincia ad aumentare nuovamente.

Possiamo allora dare una definizione:

“Si dice calore latente di fusione di una sostanza la quantità di calore che serve a fondere un grammo di quella sostanza senza che la temperatura aumenti”.

Praticamente il calore latente serve a far passare la sostanza dallo stato solido allo stato liquido senza che la temperatura aumenti.

Il calore latente di fusione dello stagno è

$$\lambda_f = 14,4 \frac{\text{calorie}}{\text{g}}$$

Analogamente consideriamo un miscuglio di ghiaccio fondente, cioè alla temperatura di 0 °C ; ghiaccio e acqua sono in equilibrio termico (fig. 1-9).

Si riscaldano il miscuglio la temperatura non aumenta ma il ghiaccio comincia a fondere.

Evidentemente il calore che forniamo serve a compiere il lavoro di disgregazione molecolare, cioè serve a vincere la forza di coesione delle molecole.

Il calore latente di fusione del ghiaccio a 0°C è

$$\lambda = 79,67 \frac{\text{calorie}}{\text{grammo}},$$

cioè servono 79,67 piccole calorie per fondere un grammo di ghiaccio a 0°C , senza che la temperatura aumenti.

N. 10 - Calore specifico di una sostanza

Si dice calore specifico di una sostanza la quantità di calore necessaria a riscaldare di un grado la massa di un grammo della sostanza stessa. Esso si indica con la lettera c_x .

Evidentemente se Q è la quantità di calore necessaria a riscaldare una massa m del corpo dalla temperatura t_1 alla temperatura t_2 si ha

$$Q = c_x m(t_2 - t_1) \quad \rightarrow \quad c_x = \frac{Q}{m(t_2 - t_1)}.$$

Le unità di misura del calore specifico sono

$$[c_x]_{\text{CGS}} = \frac{\text{calorie}}{\text{g } ^{\circ}\text{C}}$$

Esperienza di Tyndall

Facciamo vedere che le sostanze non hanno tutte lo stesso calore specifico.

Consideriamo una lastra di cera poggiata su un tre-piedi. Riscaldiamo fino alla stessa temperatura alcune sferette di sostanze diverse, aventi tutte la stessa massa.

Mettiamo quindi le sferette sullo strato di cera e aspettiamo che esse si raffreddino (fig. 1-10).

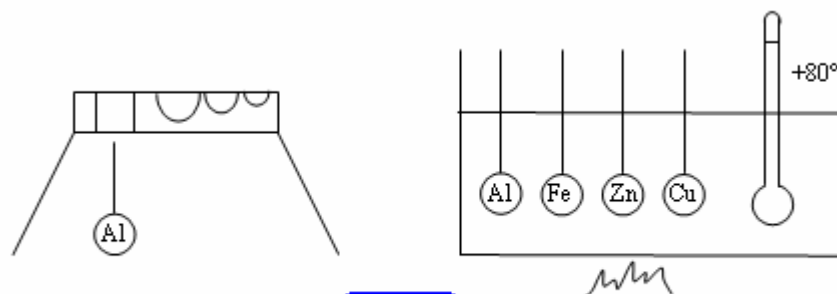


Fig.1-10

Allora vediamo che alcune fondono lo strato e cadono, altre fondono una quantità più o meno grande di cera ma non riescono ad attraversare lo strato. Evidentemente non tutte le sferette, raffreddandosi, cedono la stessa quantità di calore; allora è vero anche il contrario, cioè non tutte le sferette, riscaldandosi fino alla stessa temperatura, assorbono la stessa quantità di calore. Ciò ci dice che le varie sostanze hanno calori specifici diversi. Il calore specifico dell'acqua è uguale ad 1 , cioè

$$c_x = 1 \frac{\text{cal}}{\text{g}^\circ\text{C}} .$$

Ciò si ricava immediatamente dalla definizione della caloria: infatti sappiamo che si dice caloria (piccola cal.) la quantità di calore necessaria a riscaldare un grammo massa di acqua di un grado, precisamente da 14,5° a 15,5 °C . Ma allora il calore specifico dell'acqua è 1.

L'acqua ha calore specifico maggiore di tutte le altre sostanze. Queste quindi hanno calore specifico < 1 .

Esempi:

acqua	$c_x = 1$	$\frac{\text{cal}}{\text{g}^\circ\text{C}}$
alluminio	$c_x = 0,22$	"
ferro	$c_x = 0,11$	"
rame	$c_x = 0,093$	"
argento	$c_x = 0,06$	"
oro	$c_x = 0,03$	"

Capacità termica di un corpo

Si dice capacità termica di un corpo la quantità di calore necessaria a riscaldare di un grado la sua massa m ; essa si indica con la lettera C .

Evidentemente si ha

$$C = c_x m$$

Quindi la capacità termica non si riferisce all'unità di massa bensì ad una massa qualsiasi. Maggiore è la massa e maggiore è la sua capacità termica.

N. 11 – Calorimetri

Per misurare il calore specifico dei corpi si usano i calorimetri; essi sono di tre tipi principali:

- 1) calorimetro a ghiaccio o di Black;
- 2) calorimetro delle mescolanze o di Régnault;
- 3) calorimetro di Bunsen.

N. 12 – Calorimetro a ghiaccio o di Black

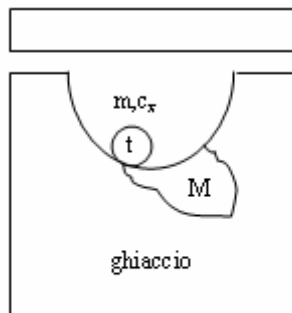


Fig. 1-11

È un calorimetro rudimentale che, più che altro, ha una importanza storica.

Esso è un blocco di ghiaccio che nella parte superiore presenta una cavità e viene ricoperto da una lastra anch'essa di ghiaccio per evitare la dispersione del calore (fig. 1-11).

Mettiamo nella cavità un corpo di massa m , calore specifico c_x a temperatura t . Esso si raffredda fino alla temperatura del blocco e contemporaneamente cede calore fondendo una massa M di ghiaccio che possiamo misurare

raccogliendola in un bicchiere.

In condizioni di equilibrio si ha

$$Q_{\text{ceduto}} = Q_{\text{assorb. ghiaccio}}$$

$$\text{Ma} \quad Q_{\text{ced}} = m c_x t, \quad Q_{\text{ass}} = M \cdot 79,67 ;$$

infatti sappiamo che per fondere un grammo di ghiaccio occorrono circa 79,67 piccole calorie.

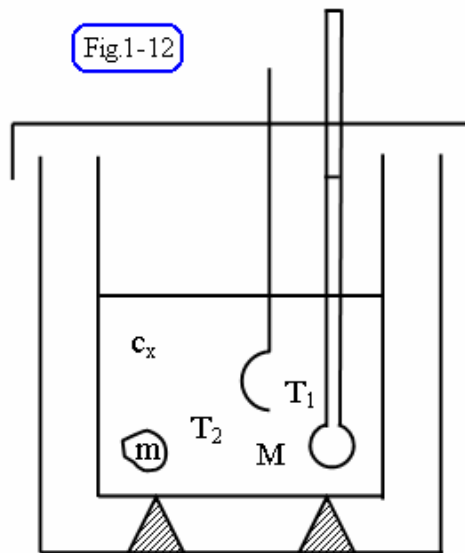
Eguagliando si ha

$$m c_x t = M \cdot 79,67 \quad \text{da cui} \quad c_x = \frac{M \cdot 79,67}{m t}$$

dove M , m e t sono note. Per le unità di misura di c_x si ha

$$[c_x]_{\text{CGS}} = \frac{\text{calorie}}{\text{g } ^\circ\text{C}} \cdot$$

N. 13 – Calorimetro delle mescolanze o di Régnault (1^a parte)



Il calorimetro di Régnault è formato da due recipienti, uno interno all'altro e separati fra di loro da due sostegni isolanti per evitare la propagazione del calore verso l'esterno (fig. 1-12).

I due recipienti, inoltre, sono a pareti speculari in modo che il calore sia riflesso verso l'interno. Per evitare la dispersione del calore si chiude il calorimetro con un coperchio attraverso il quale passano un termometro e un agitatore.

Mettiamo nel calorimetro una massa M di acqua alla temperatura T_1 ; poi immergiamo un corpo di massa m , calore specifico c_x e temperatura T_2 ; agitiamo e sia T la temperatura di equilibrio. Naturalmente

$$T_2 > T > T_1$$

In condizioni di equilibrio si ha

$$Q_{\text{ceduto dal corpo}} = Q_{\text{ass. acqua}} + Q_{\text{ass. dal calorimetro}} \cdot$$

Ma

$$Q_{\text{ced. corpo}} = mc_x (T_2 - T_1)$$

$$Q_{\text{ass. acqua}} = c_a M (T - T_1) \quad \text{ove } c_a = \text{calore specifico dell'acqua comune}$$

$$Q_{\text{ass. cal.}} = c_a \Pi_e (T - T_1)$$

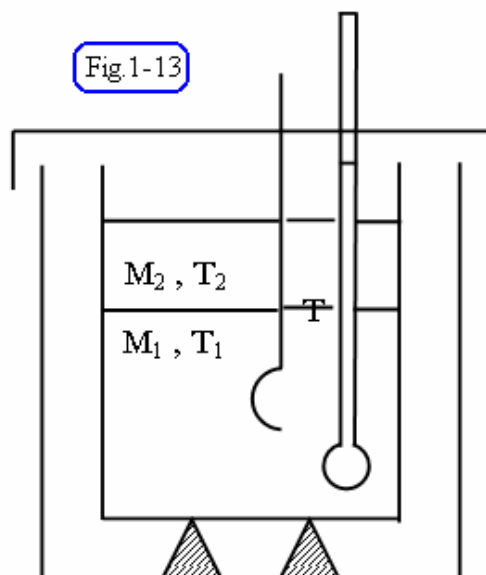
Π_e è l'equivalente in acqua del calorimetro, cioè è la quantità di acqua che ha la stessa capacità termica del calorimetro, ossia è la quantità di acqua che per riscaldarsi di un grado assorbe la stessa quantità di calore assorbita dal calorimetro (facciamo conto che il calorimetro sia fatto d'acqua).

Eguagliando si ha

$$m c_x (T_2 - T) = c_a M (T - T_1) + c_a \Pi_e (T - T_1)$$

$$m c_x (T_2 - T) = c_a (T - T_1) (M + \Pi_e)$$

$$c_x = c_a \frac{(T - T_1)(M + \Pi_e)}{m(T_2 - T)}$$



prima una massa M_1 di acqua fredda alla temperatura T_1 e poi una massa M_2 di acqua calda alla temperatura T_2 ; agitiamo e sia T la

Notare: al posto della massa M di acqua si ha $M + \Pi_e$;

è come se la massa M dell'acqua fosse aumentata di una quantità Π_e pari all'equivalente in acqua del calorimetro e questo non prendesse parte agli scambi di calore.

Ricaviamo l'equivalente in acqua del calorimetro di Régnault (2^a parte)

Consideriamo un calorimetro delle mescolanze; versiamo

temperatura di equilibrio, ove $T_2 > T > T_1$, (fig. 1-13). In condizioni di equilibrio si ha

$$Q_{\text{ced. acqua calda}} = Q_{\text{ass. acqua fredda}} + Q_{\text{ass. dal cal.}}$$

Ma

$$Q_{\text{ced. acqua calda}} = c_a M_2 (T_2 - T)$$

$$Q_{\text{ass. acqua fredda}} = c_a M_1 (T - T_1)$$

Se indichiamo con Π_e l'equivalente in acqua dal calorimetro si ha

$$Q_{\text{ass. dal cal.}} = c_a \Pi_e (T - T_1)$$

Sostituendo si ha

$$c_a M_2 (T_2 - T) = c_a M_1 (T - T_1) + c_a \Pi_e (T - T_1) ;$$

c_a si semplifica e si ricava

$$\Pi_e (T - T_1) = M_2 (T_2 - T) - M_1 (T - T_1) \quad \text{da cui}$$

$$\Pi_e = \frac{M_2 (T_2 - T_1) - M_1 (T - T_1)}{T - T_1}$$

Per quanto riguarda le dimensioni si ha

$$[\Pi_e] = \frac{\text{massa} \cdot \text{temperatura}}{\text{temperatura}} \quad [\Pi_e] = \text{massa}$$

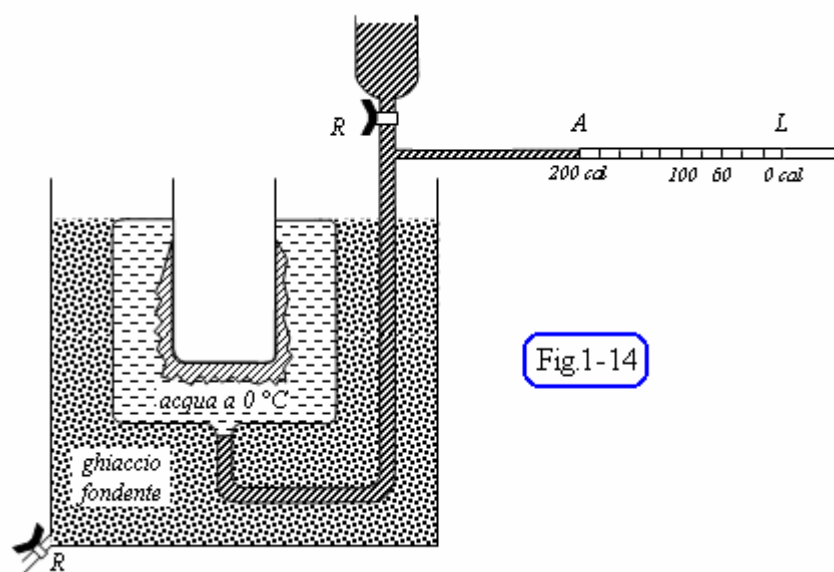
cioè Π_e ha le dimensioni di una massa, come già abbiamo detto.

Su ogni calorimetro c'è stampato un numero, che rappresenta il suo equivalente in acqua espresso in grammi.

Es. $\Pi_e = 250$ (vuol dire 250 grammi di acqua, non 250 Kg.)

N. 14 - Calorimetro di Bunsen

Il calorimetro di Bunsen è il più importante nello studio della termodinamica. Esso è costituito da una provetta di vetro racchiusa in un altro recipiente di vetro che in basso è collegato con un tubo ad U. Il tubo, a sua volta, presenta lateralmente un capillare di sezione costante mentre in alto termina con una vaschetta di compensazione munita di rubinetto R . Il recipiente di vetro contiene acqua a 0°C mentre il tubo ad U ed il capillare contengono mercurio (fig. 1-14).



Mettiamo nella provetta una certa quantità di etere e soffiando: l'etere evapora assorbendo calore di vaporizzazione dall'acqua che in parte si ghiaccia formando una crosta attorno alla provetta. L'acqua, ghiacciandosi, aumenta di volume e spinge il mercurio nel capillare fino ad un certo punto L che possiamo assumere come 0 di una scala graduata.

Per evitare che il calore esterno riscaldi l'acqua del calorimetro sciogliendo il ghiaccio, circondiamo il recipiente di vetro con manicotto contenente ghiaccio a 0°C (ghiaccio fondente).

Il calorimetro così preparato è pronto per l'uso: rimane solo da tarare la scala.

A questo scopo mettiamo nella provetta, per esempio, 10 grammi di acqua distillata alla temperatura di 20°C . Essi si raffreddano fino a 0°C cedendo 200 calorie al calorimetro. Contemporaneamente un po' di ghiaccio attorno alla provetta si scioglie diminuendo di volume e il mercurio del

capillare si ritira fino ad un certo punto A al quale corrisponde il calore Q di 200 calorie.

Dividendo l'intervallo AL in parti uguali possiamo tarare direttamente la scala dello strumento in calorie; il mercurio del capillare funge da indice. Aprendo il rubinetto R possiamo riportare il mercurio del capillare al punto iniziale della scala azzerando lo strumento. In questo modo il calorimetro è pronto per le esperienze. Ogni volta che il calorimetro assorbe o cede calore possiamo leggere direttamente questo calore sulla scala del capillare.

Impiego.

Il calorimetro di Bunsen ci permette di trovare il calore specifico di un corpo.

Mettiamo nella provetta un corpo di massa m , calore specifico c_x e temperatura t . Esso si raffredda fino alla temperatura di $0^\circ C$, cedendo calore al calorimetro. Contemporaneamente un po' di ghiaccio si scioglie e il mercurio si ritira nel capillare e ci permette di leggere il calore assorbito.

In condizioni di equilibrio si ha

$$Q_{ced} = Q_{ass} \quad \text{Ma} \quad Q_{ced} = m c_x t$$

mentre il calore assorbito si legge direttamente in calorie sul capillare. Eguagliando si ha

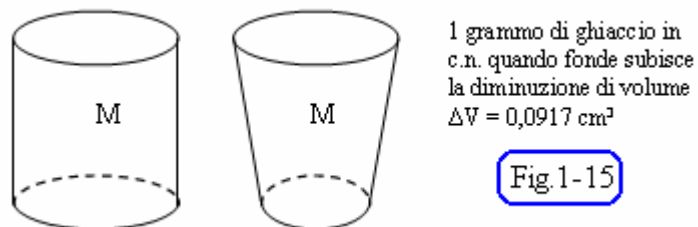
$$(1) \quad m c_x t = Q \quad ; \quad \text{da cui}$$

$$(2) \quad c_x = \frac{Q}{mt} \quad \text{ove} \quad Q, m, t \text{ sono noti.}$$

2° procedimento

Sappiamo che quando 1 grammo di ghiaccio alla temperatura di $0^\circ C$ e alla pressione di 1 Atm si scioglie, diventando acqua nelle stesse condizioni, esso subisce una diminuzione di volume di $0,0917 \text{ cm}^3$. Per dare un'idea, per una quantità di ghiaccio di massa M si ha una diminuzione di volume come quella rappresentata in fig. 1-15.

Ripetiamo ora l'esperimento. Mettiamo nella provetta un corpo di massa m , calore specifico c_x e temperatura t . Esso cede calore al calorimetro e si raffredda fino alla temperatura di $0^\circ C$, sciogliendo una certa quantità M_x di ghiaccio. Di conseguenza il mercurio si ritira nel capillare subendo una diminuzione di volume ΔV .



In condizioni di equilibrio si ha

$$Q_{\text{ced}} = Q_{\text{ass}} \quad \text{ossia}$$

$$(3) \quad m c_x t = M_x \cdot 79,67$$

La quantità M_x di ghiaccio che si è sciolta è incognita, ma la possiamo trovare facilmente con la seguente proporzione:

$$1 \text{ gr. ghiaccio} : 0,0917 = M_x : \Delta V$$

$$(4) \quad M_x = \frac{\Delta V}{0,0917}$$

ove ΔV è noto perché conosciamo la sezione del capillare e lo spostamento dell'indice L del mercurio.

Precisamente $\Delta V = \text{base} \cdot \text{altezza}$

Sostituendo nella (3) si ottiene

$$m c_x t = \frac{\Delta V \cdot 79,67 \text{ calorie}}{0,0917 \text{ mt gr } ^\circ\text{C}}$$

$$c_x = \frac{\Delta V \cdot 79,67 \text{ calorie}}{0,0917 \text{ mt gr } ^\circ\text{C}}$$

N. 15 – Temperatura dell'acqua avente massima densità

Vogliamo far vedere che la densità dell'acqua non è costante, ma raggiunge il massimo valore alla temperatura di circa 4° Celsius.

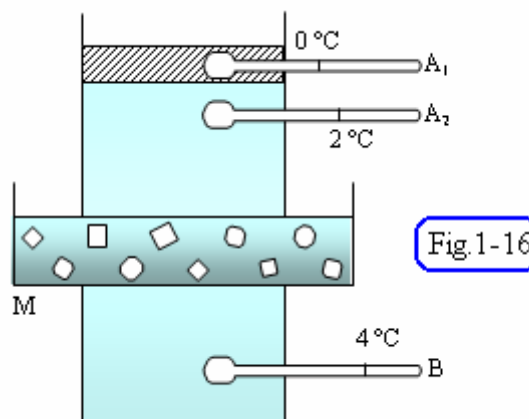
Possiamo dimostrare ciò con l'esperienza di Hope.

Consideriamo un recipiente cilindrico pieno d'acqua alla temperatura ambiente e circondato da un manicotto M nella parte centrale (fig. 1-16).

Alcuni termometri A sono inseriti nella parte superiore del cilindro e un termometro B è inserito nella parte inferiore. Tutti essi si portano ben presto alla temperatura ambiente dell'acqua.

Se ora versiamo nel
manicotto una miscela
refrigerante vediamo che
lo strato superiore

dell'acqua si ghiaccia. Il termometro A_1 a contatto con il ghiaccio indica una temperatura uguale o minore di 0°C ; il termometro A_2 sotto lo strato di ghiaccio segna una temperatura di 1 o 2 gradi centigradi. Il termometro B , inserito nella parte inferiore del recipiente, si ferma alla temperatura di circa 4°C , qualunque sia il raffreddamento prodotto dalla miscela refrigerante.



Spiegazione dell'esperienza. L'acqua più densa, evidentemente, scende verso il basso facendo salire quella meno densa; essa raggiunge così la temperatura segnata dal termometro B . Poiché questo termometro si ferma alla temperatura di 4°C , si conclude che l'acqua raggiunge la massima densità a questa temperatura.

I termometri inseriti nella parte alta del recipiente indicano una temperatura minore di 4°C . Ciò vuol dire che al di sotto di 4°C l'acqua è più leggera e sale verso l'alto facendo scendere la temperatura dei termometri A_1 e A_2 . Il ghiaccio, che ha una temperatura uguale o minore di 0°C , galleggia sull'acqua e quindi ha una densità minore di questa.

Sappiamo poi che se riscaldiamo l'acqua il suo volume aumenta, cioè la sua densità diminuisce.

CAPITOLO SECONDO

N. 1 – Leggi dei gas

Enunciamo rapidamente le leggi sul comportamento dei gas perfetti, cioè dei gas lontani dal punto di liquefazione, illustrando le leggi stesse con alcuni esperimenti facilmente riproducibili. Spiegheremo più avanti il concetto di gas perfetto.

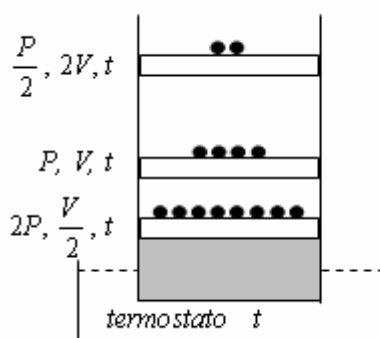
a) *Legge di Boyle-Mariotte o delle isoterme.*

La legge di Boyle-Mariotte dice che “A temperatura costante il volume di un gas è inversamente proporzionale alla pressione” ossia “In una trasformazione isoterma il prodotto del volume di un gas per la sua pressione è costante”; quindi

$$PV = K.$$

Questa costante, ovviamente, dipende dalla quantità di gas considerato e dalla sua temperatura, ma non dipende dalla natura del gas.

Dimostrazione



Consideriamo un gas racchiuso in un cilindro in cui scorre senza attrito un pistone a tenuta perfetta.

Sia T la temperatura del gas, P la pressione e V il volume.

Manteniamo costante la temperatura poggiando il cilindro su un termostato alla

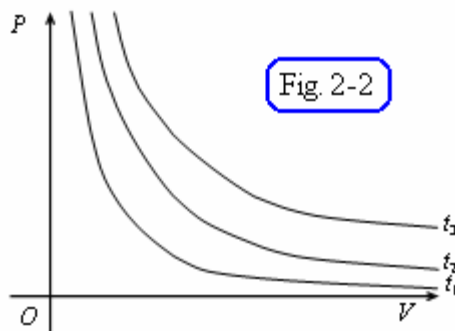
temperatura t . Dagli esperimenti si ricavano i seguenti dati:

$$\begin{array}{ccc} P & V & t \\ 2P & \frac{V}{2} & t \\ \frac{P}{2} & 2V & t \end{array}$$

Cioè se raddoppiamo o triplichiamo la pressione il volume diventa la metà o

la terza parte; se invece dimezziamo la pressione il volume raddoppia. In ogni caso si ha

$$PV = K$$



Se riportiamo il volume in ascisse e la pressione in ordinate, come si fa nel piano di Clapeyron, la trasformazione termodinamica è rappresentata da un ramo di iperbole equilatera.

Vogliamo spiegare la funzione del termostato.

Quando la pressione esterna diminuisce il gas si espande e compie il lavoro necessario a vincere la pressione esterna a spese della propria energia cinetica e quindi tende a raffreddarsi. Ma il termostato cede calore al gas e quindi la temperatura rimane costante.

Viceversa quando aumenta la pressione esterna il gas diminuisce di volume e tende a riscaldarsi perché il lavoro compiuto dalla pressione esterna si trasforma in calore. Ma il gas cede calore al termostato e la sua temperatura rimane costante.

b) 1^a Legge di Volta-Gay Lussac o delle isobare.

Se si riscalda un gas a pressione costante esso aumenta di volume; se indichiamo con V_0 il volume alla temperatura di 0°C , l'aumento di volume è direttamente proporzionale al volume iniziale V_0 e all'aumento di temperatura t e non dipende dalla natura del gas; quindi

$$(1) \quad V_t - V_0 = \alpha V_0 t \quad \text{cioè}$$

$$(2) \quad V_t = V_0 (1 + \alpha t)$$

dove α è una costante di proporzionalità che ha le dimensioni $^\circ\text{C}^{-1}$. Le esperienze più accurate hanno dato per α il valore

$$\alpha = \frac{1}{273,15} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

Notare. La (1) si può anche leggere dicendo: a pressione costante, per ogni grado di temperatura il volume del gas aumenta di $1/273,15$ del volume V_0 occupato dal gas alla temperatura di $0 \text{ } ^\circ\text{C}$.

2ª Legge di Volta-Gay Lussac o delle isocore

La legge delle isocore (o isovolumiche) dice che:

Se si riscalda un gas a volume costante la sua pressione aumenta. Se indichiamo con P_0 la pressione alla temperatura di $0 \text{ } ^\circ\text{C}$, l'aumento di pressione è direttamente proporzionale alla pressione iniziale P_0 e all'aumento di temperatura t e non dipende dalla natura del gas; quindi

$$(3) \quad P_t - P_0 = \beta P_0 t \quad \text{cioè}$$

$$(4) \quad P_t = P_0 (1 + \beta t)$$

dove β è una costante di proporzionalità che ha le dimensioni di $^\circ\text{C}^{-1}$. Le esperienze più accurate hanno dato per β lo stesso valore di α , quindi

$$\beta = \alpha = \frac{1}{273,15} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}.$$

La (3) si può anche leggere dicendo: a volume costante, per ogni grado di temperatura la pressione del gas aumenta di $1/273,15$ della pressione P_0 che il gas ha alla temperatura di $0 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Sostituendo i valori dei coefficienti α e β nelle due leggi di Volta - Gay Lussac queste assumono la forma

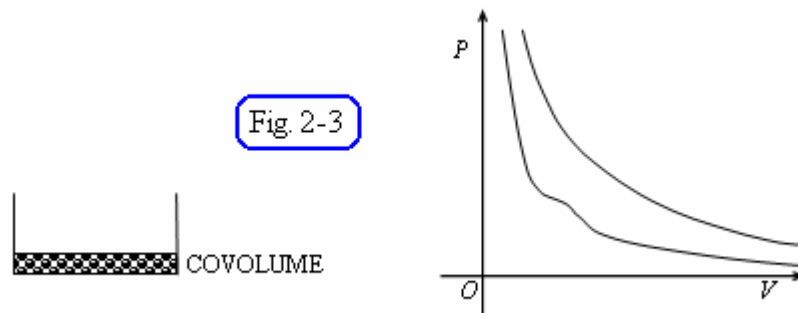
$$V_t = V_0 \left(1 + \frac{t}{273,15} \right) \quad \text{cioè} \quad V_t = \alpha V_0 (t + 273,15)$$

$$P_t = P_0 \left(1 + \frac{t}{273,15} \right) \quad \text{cioè} \quad P_t = \alpha P_0 (t + 273,15);$$

ove si è tenuto presente che i coefficienti α e β hanno non solo lo stesso valore, ma anche la stessa dimensione $^{\circ}\text{C}^{-1}$.

N. 2 – Gas perfetto e temperatura assoluta

Le leggi di Boyle-Mariotte e di Volta-Gay Lussac non sono rigorosamente esatte; infatti, alla temperatura di $t = -273,15^{\circ}\text{C}$ il volume di un gas dovrebbe essere $V_{-273,15} = V_0 (1-1) = 0$, cioè il volume del un gas si dovrebbe annullare e ciò è assurdo perché le molecole del gas hanno un volume proprio, detto COVOLUME, che non si può distruggere (fig. 2-3a).



Inoltre, quando ci avviciniamo al punto di liquefazione del gas, la legge di Boyle non è più rappresentata esattamente da un ramo di iperbole equilatera. Tuttavia queste leggi sono tanto più esatte quanto più bassa è la pressione alla quale il gas si trova ed elevata la temperatura.

Si arriva così al concetto di gas perfetto o gas ideale.

Si dice gas perfetto o gas ideale un gas per il quale sono rigorosamente valide le leggi di Boyle-Mariotte e di Volta-Gay Lussac.

All'atto pratico un gas si trova in queste condizioni quando:

- 1) la pressione è bassa;
- 2) le molecole sono così distanti che la forza di coesione molecolare è trascurabile;
- 3) l'energia cinetica è così elevata che le molecole sfuggono alla forza di coesione molecolare;
- 4) le molecole sono perfettamente elastiche e quindi urtando tra di loro o contro le pareti del recipiente in cui sono contenute non perdono energia cinetica.
- 5) La forza di gravitazione che agisce sulle molecole è trascurabile.

Ne segue allora che per ottenere un gas perfetto basta riscaldare un gas reale a pressione costante in modo che il volume aumenti e le molecole diventino sufficientemente distanti e acquistino una sufficiente energia cinetica, cioè una elevata temperatura.

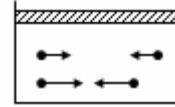


Fig. 2-4

In base alla teoria cinetica del calore, la pressione esercitata da un gas sulle pareti del recipiente in cui è contenuto è dovuta agli urti delle molecole e quindi questa pressione è tanto maggiore quanto più elevata è l'energia cinetica delle molecole, ossia quanto più elevata è la temperatura del gas.

Quindi, se la temperatura è sufficientemente bassa, si potrebbe pensare di far diminuire l'energia cinetica delle molecole fino a che esse rimangono ferme e quindi la pressione si annulla.

Per la legge di Gay-Lussac $P_t = P_0 \left(1 + \frac{t}{273,15} \right)$ ciò dovrebbe accadere alla temperatura di $-273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Infatti, facendo i conti si avrebbe

$$P_{-273,15} = P_0 (1-1) = 0$$

Ma questa temperatura $t = -273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$ è una temperatura limite, impossibile da raggiungere con i mezzi che abbiamo a disposizione. Anche se la tecnica ci ha consentito di avvicinarci notevolmente ad essa, non potremo mai raggiungerla completamente.

Questa temperatura di $-273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$ è stata assunta come punto zero della scala della "temperatura assoluta T", detta anche "temperatura Kelvin". L'unità di misura di questa scala è uguale a quella della scala Celsius, pertanto fra le temperature espresse nelle due scale intercorre la relazione

$$(1) \quad T_K = t_C + 273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\text{o se si vuole } (1') \quad T = t + 273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$$

In altre parole, $-273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$ è stato chiamato $0\text{ }^{\circ}\text{K}$; di conseguenza $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ sarà $273,15\text{ }^{\circ}\text{K}$ (fig. 2-5).

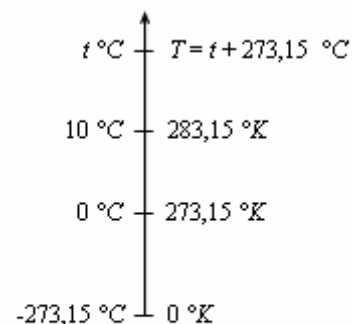


Fig. 2-5

Si avrà quindi

$$-273,15\text{ }^{\circ}\text{C} = 0\text{ }^{\circ}\text{K} \quad , \quad 0\text{ }^{\circ}\text{C} = 273,15\text{ }^{\circ}\text{K}$$

$$100\text{ }^{\circ}\text{C} = 283,15\text{ }^{\circ}\text{K}$$

La scala Kelvin è detta “assoluta” perché coincide con una scala introdotta rigorosamente con considerazioni di natura termodinamica, mediante le quali la misura della temperatura diventa perfettamente indipendente (cioè svincolata) sia dal particolare dispositivo termometrico sia dalla sostanza utilizzata nel termometro, come mostreremo compiutamente nel capitolo quinto.

Nei calcoli, e spesso nelle formule arrotonderemo la temperatura dello zero assoluto a $-273\text{ }^{\circ}\text{C}$.

N. 3 – Grandezze chimiche ricorrenti nella Fisica

1) Si dice peso atomico (p.a.) di un elemento chimico il numero che esprime quante volte l'atomo di quell'elemento pesa più di $1/16$ dell'atomo di Ossigeno, avendo posto, per convenzione, il peso atomico dell'Ossigeno uguale a 16 (isotopo ^{16}O).

I p.a. degli elementi sono numeri adimensionali. Essi non forniscono i pesi assoluti degli elementi, ma quelli relativi ad un atomo preso come riferimento: tale atomo è quello dell'Ossigeno il cui peso, come abbiamo detto, è stato posto uguale a 16. Esempio

calcio	C_a	p.a. = 40
ossigeno	O	p.a. = 16 .

Ciò vuol dire che l'atomo di C_a pesa 40 volte la 16^{esima} parte dell'atomo di O.

Attualmente si è deciso di riferire i pesi atomici relativi degli elementi alla dodicesima parte dell'atomo di Carbonio, e precisamente dell'isotopo ^{12}C .

2) Si dice grammo-molecola o mole di una sostanza la quantità in grammi della sostanza corrispondente al numero che esprime il suo peso molecolare. In altre parole: si dice mole di una sostanza una quantità di essa uguale al suo peso molecolare formula espresso in grammi. Esempi: indichiamo con $m(\text{O}_2)$ e con $m(\text{H}_2)$ rispettivamente una mole di ossigeno e una di idrogeno. Poiché i due elementi hanno molecola biatomica si ha

$$m(\text{O}_2) = 32\text{ gr}_m. \quad ; \quad m(\text{H}_2) = 2\text{ gr}_m.$$

3) Analogamente, si dice grammo-atomo (gr-at) di un elemento una quantità in grammi dell'elemento corrispondente al numero che esprime il suo peso atomico. Quindi

$$m(\text{O}) = 16 \text{ gr}_m. \quad m(\text{H}) = 1 \text{ gr}_m.$$

Da queste definizioni subito si ricava una notevole proprietà:

“Una mole di qualsiasi sostanza contiene sempre lo stesso numero N di molecole, detto numero di Avogadro”.

Diamo la dimostrazione procedendo per assurdo. Supponiamo che una mole di ossigeno contenga N molecole e sia $[\text{O}_2]$ la massa atomica di ciascuna di esse espressa in grammi. Supponiamo invece che una mole di idrogeno contenga un numero di molecole $N' \neq N$ e sia $[\text{H}_2]$ la massa di ciascuna di esse, sempre espressa in grammi. Il prodotto $N \cdot [\text{O}_2]$ ci dà allora una mole di Ossigeno e si avrà:

$$\begin{aligned} m(\text{O}_2) &= N \cdot [\text{O}_2] = 32 \text{ gr}_m & \text{e analogamente} \\ m(\text{H}_2) &= N' \cdot [\text{H}_2] = 2 \text{ gr}_m. \end{aligned}$$

Dividendo membro a membro si ottiene

$$(1) \quad \frac{N \cdot [\text{O}_2]}{N' \cdot [\text{H}_2]} = \frac{32}{2}$$

Ma la tabella dei pesi atomici, che per altro ci ha permesso di dare la definizione di mole, ci dice che

$$\frac{[\text{O}_2]}{[\text{H}_2]} = \frac{32}{2}$$

Sostituendo nella (1) si ricava $N = N'$. Quindi una mole di Ossigeno, o di Idrogeno, o di qualsiasi altro elemento chimico contiene sempre lo stesso numero N di molecole detto costante di Avogadro .

Possiamo ora enunciare il notevole “Principio di Avogadro”:

“Volumi uguali di gas diversi nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione contengono un ugual numero di molecole e quindi anche un egual numero di moli: si è visto infatti che una mole di qualsiasi sostanza

contiene sempre lo stesso numero di molecole”.

Da qui si ricavano subito due corollari, facilmente verificabili per via sperimentale:

a) “Una mole di qualsiasi sostanza allo stato gassoso, a pressione e temperatura determinate, occupa un volume determinato uguale per tutti i gas; tale volume è detto volume molare (v_m)”.

b) “In condizioni normali, cioè alla temperatura di 0 °C e alla pressione di 1atm, una mole di qualsiasi sostanza allo stato gassoso occupa il volume molare di 22,414 litri”.

Poiché volumi uguali di gas diversi, nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione contengono un ugual numero di molecole, dal principio di Avogadro si ricava subito un'altra conseguenza:

“I pesi di volumi uguali di gas diversi, nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione, stanno fra loro come i pesi delle rispettive molecole”.

Ciò ha permesso per la prima volta di trovare il peso molecolare dei gas solo con l'aiuto di una bilancia.

Per quanto riguarda il numero N delle molecole contenute in una mole di qualsiasi sostanza, e quindi anche di un gas, si ricava sperimentalmente il seguente valore:

$$N = 6,02 \cdot 10^{23} \frac{\text{molecole}}{\text{moli}}, \text{ e parimenti } N = 6,02 \cdot 10^{23} \frac{\text{atomi}}{\text{gr - atomo}}$$

N. 4 – Determinazione sperimentale del valore della costante N di Avogadro e applicazioni .

I fenomeni elettrolitici ci permettono di ricavare sperimentalmente il valore del numero N di Avogadro. Infatti, sappiamo che nell'elettrolisi la quantità di elettricità $Q = 96.500$ coulomb libera, su ciascun elettrodo, un peso equivalente di sostanza. In particolare, nell'elettrolisi dei sali, al catodo (-) si ha la riduzione degli ioni metallici. Ora, nel caso di un metallo monovalente il peso equivalente coincide con un grammoatomo allo stato ionico. Ricordando che un grammoatomo di qualsiasi elemento contiene lo stesso numero N di atomi e che ogni atomo monovalente, allo stato ionico, porta la carica e di un elettrone, possiamo scrivere l'eguaglianza:

$$(1) \quad Q = N \cdot e$$

ove $Q = 96.500$ coulomb.

Poiché la carica e dell'elettrone è stata determinata con grande accuratezza da Millikan (nel 1911) ed ha il valore $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Coulomb, dalla (1) si ricava

$$N = \frac{Q}{e} = \frac{96.500 \text{ coulomb}}{1,602 \cdot 10^{-19} \text{ coulomb}} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ atomi}$$

Nel caso di molecole biatomiche, gli atomi si raggruppano a due a due e da $2N$ atomi otteniamo N molecole. Pertanto si ha:

$$N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ molecole/mole}$$

Il numero di Avogadro ci permette di calcolare la massa di una molecola e le dimensioni di un atomo.

Se una mole di sostanza ha la massa M , la massa m di una singola molecola è data dalla formula:

$$m = \frac{M}{N}$$

Per esempio, nel caso dell'ossigeno, che ha peso molecolare 32, la massa di una molecola è:

$$m = \frac{32}{6,022 \cdot 10^{23}} = 5,313 \cdot 10^{-23} \text{ g}$$

Poiché la molecola di ossigeno è biatomica la massa dell'atomo è metà di quella della molecola.

Troviamo ora le dimensioni di una molecola, per esempio di acqua.

Ricordiamo che, in condizioni normali il volume di una mole di gas è $V_m = 22,414 \text{ l} = 22414 \text{ cm}^3$; ne segue che il numero n_0 di molecole contenute in un cm^3 , in condizioni molari, è

$$n_0 = \frac{N}{V_m} = \frac{6,022 \cdot 10^{23}}{22414} \approx 2,7 \cdot 10^{19} \frac{\text{molecole}}{\text{cm}^3}$$

Si ricava che, in condizioni normali, ogni molecola ha a disposizione il volume

$$V_0 = \frac{1}{n_0} = \frac{1}{2,7 \cdot 10^{19}} \frac{\text{molecole}}{\text{cm}^3} \quad V_0 = 37 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3/\text{molecole}$$

ossia ha a disposizione un cubo di lato

$$\ell = \sqrt[3]{37 \cdot 10^{-21}} \text{ cm} \quad \ell = 3,3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$$

Il diametro di una molecola è dunque ancora più piccolo di questa lunghezza.

Troviamo ora le dimensioni della molecola di una generica sostanza.

Riferiamoci, per semplicità, all'acqua e consideriamo una massa μ di acqua, allo stato liquido, pari al suo peso molecolare, e cioè $\mu = 18$ g. Poiché alla temperatura ordinaria 1 grammo di acqua occupa il volume di 1 cm^3 , il volume della massa considerata è $V = 18 \text{ cm}^3$.

Se si divide 18 per il numero N di Avogadro si ottiene non solo la massa di una molecola di acqua, ma anche il volume V_0 che essa ha disposizione, ossia

$$V_0 = \frac{18}{6,022 \cdot 10^{23}} \text{ cm}^3 \quad \rightarrow \quad V_0 = 3 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$$

Tenendo conto che nei liquidi le molecole sono molto vicine fra di loro e che una molecola di acqua, in prima approssimazione ha una forma sferica, rispetto alle sue dimensioni, si ricava che il raggio della molecola è:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V_0}{4\pi}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 3 \cdot 10^{-23}}{4 \cdot 3,14}} = \sqrt[3]{7,16 \cdot 10^{-24}} \approx 4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

Abbiamo così trovato l'ordine di grandezza del raggio di una molecola di acqua.

N. 5 – Equazione di stato dei gas perfetti

(o equazione di Clapeyron dei gas perfetti).

Consideriamo una massa di gas perfetto in condizioni normali, cioè alla temperatura di $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ e alla pressione di $P_0 = 1\text{ atm.}$ e sia V_0 il volume

$$\begin{array}{ccc} 0\text{ }^{\circ}\text{C} & P_0 = 1\text{ atm} & V_0 \\ \curvearrowright & & \\ t\text{ }^{\circ}\text{C} & P_0 & V_1 = V_0 \left(1 + \frac{t}{273,15} \right) \\ \curvearrowright & & \\ t\text{ }^{\circ}\text{C} & P & V \end{array}$$

Riscaldiamo il gas a pressione costante fino alla temperatura t e sia V_1 il volume raggiunto. Quindi

$$V_1 = V_0 (1 + \alpha t) \quad \text{ove} \quad \alpha = \frac{1}{273,15} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$$

Compriamo ora una trasformazione a temperatura costante t (trasformazione isoterma) e siano P e V i nuovi valori del gas. Per la legge di Boyle-Mariotte gli ultimi due stati termodinamici sono legati dalla relazione

$$PV = P_0 V_1 \quad \text{ma} \quad V_1 = V_0 (1 + \alpha t); \quad \text{sostituendo si ha}$$

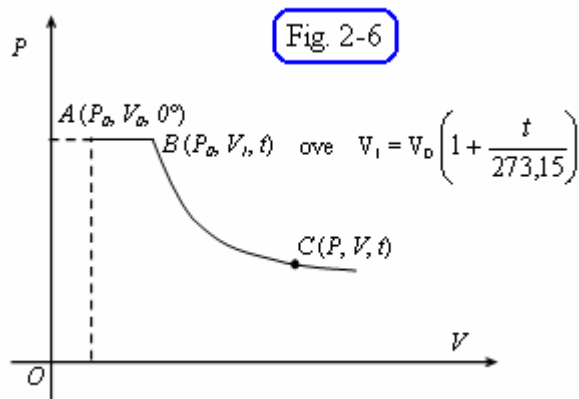
$$PV = P_0 V_0 (1 + \alpha t), \quad \text{da cui} \quad PV = P_0 V_0 \left(\frac{273,15 + t}{273,15} \right)$$

Facendo intervenire la temperatura assoluta si ha

$$(1) \quad PV = \frac{P_0 V_0}{273,15} T.$$

Essa si dice “equazione di stato dei gas perfetti” o di Clapeyron.

La (1) è molto importante perché collega i tre parametri P , V , T che fissano lo stato di un gas



P

$A(P_0, V_0, 0^\circ)$

$B(P_0, V_1, t)$ ove $V_1 = V_0 \left(1 + \frac{t}{273,15}\right)$

$C(P, V, t)$

V

O

$V_0, t)$ ove $V_1 = V_0 (1 + \alpha t)$.

La trasformazione isoterma è rappresentata da un ramo di iperbole equilatera e porta il gas nello stato $C(P, V, t)$.

Per la legge di Boyle-Mariotte si ha

$$PV = P_0 V_1 \quad \text{ma} \quad V_1 = V_0 \left(1 + \frac{t}{273,15}\right); \quad \text{sostituendo si ha}$$

$$PV = P_0 V_0 \left(1 + \frac{t}{273,15}\right) \quad \text{infine la} \quad (1) \quad PV = \frac{P_0 V_0}{273,15} T,$$

come già avevamo dimostrato.

Se ora ci riferiamo ad una mole di gas e ricordiamo che una mole di gas qualsiasi, in condizioni normali, ha il volume di 22,414 litri (in generale, nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione il volume molare è uguale per tutti i gas) si ottiene

$$PV = \frac{1 \cdot 22,414}{273,15} T \quad \text{quindi il rapporto} \quad \frac{P_0 V_0}{273,15} \quad \text{è costante per tutti i gas.}$$

Questo rapporto costante si indica con la lettera R e si dice “costante universale dei gas”. Sostituendo R nella (1) possiamo scrivere

$$(2) \quad PV = RT$$

Possiamo rappresentare graficamente le due trasformazioni subite dal gas nel piano di Clapeyron.

Lo stato iniziale del gas è rappresentato dal punto $A(P_0, V_0, 0^\circ)$.

La trasformazione isobara è rappresentata da un segmento parallelo all'asse V e porta il gas nello stato $B(P_0,$

Nel sistema tecnico il valore di R è $R = \frac{22,414}{273,15} = 0,0821$.

Le sue unità di misura, tenendo presente che $R = \frac{PV}{T}$, sono

$$R = \frac{\text{litri} \cdot \text{atm}}{^{\circ}\text{K} \cdot \text{mole}} .$$

Dobbiamo scrivere *mole* perché ci siamo riferiti ad una sola mole di gas.
Quindi

$$(3) \quad R = 0,0821 \frac{\text{litri} \cdot \text{atm}}{^{\circ}\text{K} \cdot \text{mole}} .$$

Ovviamente, se usiamo un altro sistema di misure il valore di R sarà diverso.

Se ci riferiamo ad n moli e indichiamo con V il loro volume, si avrà il volume molare

$$V_m = \frac{V}{n}$$

e l'equazione di stato dei gas si scrive

$$PV_m = RT \quad \text{ossia} \quad P \frac{V}{n} = RT$$

$$\text{infine} \quad (4) \quad PV = nRT .$$

In generale consideriamo una massa a di gas e sia M la massa di una mole. Per vedere quante moli abbiamo facciamo la proposizione

$$M : 1 = a : n \quad \text{da cui} \quad n = \frac{a}{M} .$$

Sostituendo nella (3) abbiamo

$$(5) \quad PV = \frac{a}{M} RT \quad . \quad \text{Da essa si ricava} \quad \frac{PV}{T} = \frac{a}{M} R \quad .$$

Questa relazione ci dice che per una massa qualsiasi di un gas il rapporto $\frac{PV}{T}$ è costante; e quindi facendo variare pressione, volume e temperatura si ottiene “l’equazione degli stati corrispondenti”:

$$(6) \quad \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} = \frac{P_3 V_3}{T_3} = \text{cost} \quad .$$

Questo nuovo modo di scrivere l’equazione di stato dei gas perfetti è molto utile perché esso riassume le leggi di Boyle e di Volta-Gay Lussac e ci permette di risolvere facilmente molti problemi di fisica e di chimica.

Dalla (5) si ricava una formula che esprime la densità assoluta d_a di un gas, cioè la massa dell’unità di volume.

Infatti, indicando con a la massa di un volume V di gas di peso molecolare M si ha

$$d_a = \frac{a}{V} \frac{\text{grm}}{\text{litro}}$$

Poiché il volume del gas dipende dalla temperatura e dalla pressione, anche la sua densità dipende da questi parametri.

Precisamente dalla (5) si ricava:

$$d_a = \frac{a}{V} = \frac{PM}{RT}$$

N.B. Questa formula della densità assoluta esprime anche la massa di un litro di gas alla pressione P e alla temperatura T .

Torniamo all’equazione di stato di un gas perfetto scritta per n moli

$$PV = nRT \quad .$$

Ora, il numero delle n moli può essere espresso mediante il rapporto

$$n = \frac{N}{N_A} \quad (\text{proporzione } N_A : 1 = N : n)$$

tra il numero di molecole del gas considerato e il numero N_A di molecole contenute in una mole (numero di Avogadro); ne segue che l'equazione di stato può essere anche scritta nella forma

$$(7) \quad PV = \frac{N}{N_A} RT .$$

Il rapporto $K = R/N_A$ è una costante universale, cioè uguale per tutti i gas, chiamata costante di Boltzmann il suo valore è:

$$K = \frac{8,317 \text{ J/}^\circ\text{K mole}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ mole}^{-1}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{^\circ\text{K}} .$$

introducendo la costante di Boltzmann, l'equazione di stato dei gas perfetti diventa:

$$(8) \quad PV = N \cdot KT ,$$

dove N è il numero di molecole della massa di gas considerato.

Illustriamo la (8) con un piccolo esempio.

- Calcolare il numero di molecole di una massa gassosa che occupa il volume di 90 m^3 , sapendo che la temperatura è $T = 27^\circ\text{C}$ e che la pressione è $P = 1 \text{ atm}$.

Poiché $P = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ N/m}^2$, dalla (8) si ha:

$$N = \frac{101325 \cdot 90}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 30} = 2,2 \cdot 10^5 \cdot 10^{23} = 2,2 \cdot 10^{28} \text{ molecole.}$$

N. 6 – Valori di R nei vari sistemi di misura e significato fisico di R

Vogliamo ricavare il valore di R nel sistema MKS e nel Sistema termico sapendo già che:

$$R = 0,0821 \frac{\text{litri} \cdot \text{atm}}{^{\circ}\text{K} \cdot \text{mole}}.$$

Nel sistema MKS si ha $1 \text{ litro} = 10^{-3} \text{ m}^3$.

Ricaviamo ora il valore normale di 1 atm in questo sistema. A tale scopo partiamo dalla formula della pressione idrostatica di Stevin

$$(7) \quad P = \rho g h$$

Ricordando poi che 1 atm è la pressione esercitata su una base da una colonnina di mercurio alta 76 cm , alla temperatura di 0°C , al livello del mare e alla latitudine di 45° , si hanno i valori

$$\rho_{\text{Hg}} = 13,596 \frac{\text{gr m}}{\text{cm}^3}, \quad g = 980,6 \frac{\text{cm}}{\text{s}^2}, \quad \text{e} \quad h = 76 \text{ cm}.$$

Sostituendo questi valori nella formula (7) si ha

$$\begin{aligned} P = 1 \text{ atm} &= 13,596 \cdot \frac{\text{gr m}}{\text{cm}^3} \cdot 76 \text{ cm} \cdot 980,6 \frac{\text{cm}}{\text{s}^2} = 10,1325 \cdot 10^5 \frac{\text{dine}}{\text{cm}^2} = \\ &= 10,1325 \frac{\text{Newton}}{\text{cm}^2} = 101325 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}. \end{aligned}$$

Quindi per il valore normale di 1 atm si ha :

$$1 \text{ atm} = 101325 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \approx 10,13 \cdot 10^4 \text{ Pa};$$

abbiamo tenuto presente che la pressione di 1 N/m^2 si dice Pascal; simbolo Pa.

Possiamo ora trovare il valore di R in unità meccaniche o in unità termiche. Riprendendo la formula (3) si ha:

$$R = 0,0821 \frac{\text{litri} \cdot \text{atm}}{^{\circ}\text{K} \cdot \text{mole}} = 0,0821 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot 10,13 \cdot 10^4 \frac{\text{Newton}}{\text{m}^2} \frac{1}{^{\circ}\text{K} \cdot \text{mole}}$$

ossia (8)
$$R = 8,317 \frac{\text{Joule}}{^{\circ}\text{K} \cdot \text{mole}}$$

o anche
$$R = 8317 \frac{\text{Joule}}{^{\circ}\text{K} \cdot \text{K mole}} .$$

Se usiamo unità termiche e ricordiamo che quando si ha una completa trasformazione di calore in lavoro $1 \text{ cal} = 4,186 \text{ Joule}$, dalla (8) si ottiene

$$R = 8,317 \cdot \frac{1}{4,186} \cdot \frac{\text{cal}}{^{\circ}\text{K} \cdot \text{mole}} \quad \text{ossia} \quad (9) \quad R = 1,98 \cdot \frac{\text{cal}}{^{\circ}\text{K} \cdot \text{mole}} .$$

Vediamo ora il significato fisico della costante universale R dei gas. Consideriamo l'equazione di stato dei gas perfetti riferita ad una mole di gas; si ha :

$$pV = RT .$$

Se ora riscaldiamo questa mole a pressione costante, il suo volume aumenta e si ha $p \Delta V = R \Delta T$. In particolare se l'aumento di temperatura ΔT è di un grado si ottiene

$$p \Delta V = R .$$

Poiché $p \Delta V$ è il lavoro di espansione compiuto dal gas , si ricava il significato fisico della costante R :

“La costante universale dei gas R è uguale al lavoro di dilatazione di 1 mole di gas perfetto quando la sua temperatura aumenta di 1 grado, rimanendo costante la pressione “.

Illustriamo l'equazione di stato dei gas perfetti con due problemi.

Problema n. 1. Si calcoli la massa di ossigeno contenuto alla pressione $p = 30 \text{ atm}$ e alla temperatura $t = 27^{\circ} \text{ C}$ in un recipiente di volume $V = 0,05 \text{ m}^3$. Dall'equazione di stato dei gas perfetti si ricava il numero delle moli della massa gassosa

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{30 \text{ atm} \cdot 50 \text{ litri}}{300^{\circ}\text{K} \cdot 0,0821 \text{ litri} \cdot \text{atmosfera} \cdot (\text{K} \cdot \text{mole})^{-1}} = 60,9 \text{ moli}$$

Poiché ogni mole di ossigeno ha una massa di 32 g, si ottiene

$$m = 60,9 \text{ moli} \cdot 32 \text{ g/mole} = 1948 \text{ g} = 1,948 \text{ Kg}$$

Problema n. 2. Un recipiente cilindrico contiene $n = 10$ moli di un gas perfetto alla temperatura $t = 27^\circ \text{C}$; il recipiente è chiuso superiormente da un pistone scorrevole verticalmente con attrito trascurabile. Il pistone è a contatto con l'atmosfera esterna, ha la massa $m = 20 \text{ kg}$ e superficie $S = 1 \text{ dm}^2$. Si calcoli il volume V del gas.

La pressione p del gas è uguale a quella esercitata dall'esterno, che è la somma della pressione atmosferica $P_a = 101\,325 \text{ N/m}^2$ e della pressione p' dovuta al peso del pistone. Per la pressione p' si ha

$$p' = mg/S = 20 \cdot 9,81/0,01 = 196,2/0,01 = 19.620 \text{ N/m}^2$$

La pressione totale esterna ha quindi il valore

$$p = (101.325 + 19.620) \text{ N/m}^2 = 120.945 \text{ N/m}^2$$

Dall'equazione di stato dei gas perfetti si ricava che il volume occupato dal gas è

$$V = \frac{nRT}{p} = 10 \text{ moli} \cdot 8,317 \frac{\text{J}}{\text{mole}^\circ \text{K}} \cdot \frac{300^\circ \text{K}}{120.945 \text{ N/m}^2} = 0,206 \text{ m}^3$$

PROBLEMA N. 3. Un recipiente avente la capacità di 10^{-2} m^3 contiene 10^{-3} Kg di idrogeno alla temperatura di 300°K . Calcolare la pressione esercitata dal gas sulle pareti del recipiente.

Dall'equazione di Clapeyron $pV = (M/\mu) RT$ si ricava

$$p = \frac{mRT}{MV}$$

Per le grandezze che figurano nella formula si ha:

$$M = 10^{-3} \text{ Kg}, \quad R = 8,317 \cdot 10^3 \text{ Joule/(K mole} \cdot ^\circ \text{K)}, \quad T = 300^\circ \text{K},$$

$V = 10^{-2} \text{ m}^3$, mentre per una K mole di idrogeno (H_2) si ha $\mu = 2 \text{ Kg/K mole}$.

Sostituendo i dati si ha:

$$p = \frac{10^{-3} \cdot 8,317 \cdot 10^3 \cdot 300}{2 \cdot 10^{-2}} \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = 1,25 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$$

N. 7 - Miscele gassose: legge di Dalton delle pressioni parziali

Consideriamo una miscela gassosa costituita da s gas perfetti, siano $n_1, n_2, n_3 \dots, n_s$ il numero di moli dei singoli componenti e supponiamo inizialmente che tutti i gas si trovino nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione.

Poiché una mole di qualsiasi sostanza allo stato gassoso, a pressione e temperatura determinate, occupa un volume determinato uguale per tutti i gas, possiamo per tale ragione considerare la somma N di tutte le moli

$\sum_{i=1}^s n_i$ e applicare a tale miscela l'equazione di stato dei gas perfetti. Si ha

$$(1) \quad pV = RT \sum_{i=1}^s n_i = RTN$$

Se ora ogni componente, conservando la temperatura T , occupasse da solo tutto il volume V a disposizione della miscela, la sua p_i , detta pressione parziale, sarebbe data dall'equazione

$$(2) \quad p_i V = n_i RT \quad \text{ove} \quad i = 1, 2, 3 \dots s$$

Sommando membro a membro tutte queste equazioni si ha

$$(3) \quad (p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_s) V = RT \sum_{i=1}^s n_i$$

Confrontando le (1), (3) si ha

$$(4) \quad p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_s$$

La (4) esprime la legge di Dalton, cioè

"La pressione totale di una miscela gassosa è uguale alla somma delle pressioni parziali dei singoli componenti; ricordiamo che la pressione parziale di un gas è la pressione che esso eserciterebbe se occupasse da solo tutto lo spazio a disposizione della miscela gassosa".

Supponiamo ora che ogni componente gassosa subisca una compressione isoterma, e precisamente supponiamo che essa sia portata alla pressione totale p della miscela mantenendo costante la sua temperatura T . Possiamo trovare il volume della componente gassosa applicando l'equazione di stato dei gas perfetti si ha

$$(5) \quad pV_1 = n_1RT, \quad pV_2 = n_2RT, \quad pV_s = n_sRT$$

Sommando membro a membro tutte le equazioni si ha

$$(6) \quad p(V_1 + V_2 + V_3 + \dots + V_s) = RT \sum_{i=1}^s n_i$$

Confrontando la (6) con la (1) si ricava

$$(7) \quad V = V_1 + V_2 + V_3 + \dots + V_s$$

La (7) esprime la legge dei volumi additivi. Essa dice:

"Il volume occupato da una miscela gassosa è uguale alla somma dei volumi occupati dai singoli gas, nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione".

Infine, dividendo membro a membro la (2) per la (1) si ottiene

$$(8) \quad p_i = \frac{n_i}{N} p$$

Essa dice " La pressione parziale di ogni singolo gas è uguale al prodotto della frazione molare n_i/N di questo gas per la pressione totale della miscela gassosa".

N. 8 – Osmosi e legge di Van't Hoff.

Trattando delle soluzioni, chiameremo membrana semipermeabile una membrana permeabile al solvente e impermeabile ai soluti. In natura si

trovano facilmente membrane semipermeabili per soluzioni acquose. Per esempio, le membrane delle cellule degli organismi viventi sono molto spesso semipermeabili. Una membrana semipermeabile artificiale molto utile si può ottenere stendendo su una parete di materiale poroso un sottile strato di ferrocianuro di rame.

Per dare un esempio, se immergiamo nell'acqua una vescica animale contenente alcool, l'acqua attraversa la vescica e la gonfia fino a lacerarla. Il

fenomeno si dice **osmosi** (dalla parola greca $\acute{o}\sigma\mu\acute{o}\varsigma$ = spinta); essa si produce tra liquidi a diversa concentrazione quando siano separati da una membrana semipermeabile. Esistono perfino organismi osmotrofi, cioè che si nutrono per osmosi attraverso il loro tegumento.

Possiamo far vedere che sulla membrana che separa il solvente dal soluto, il solvente esercita una pressione, detta pressione osmotica. Questa pressione può essere misurata con un apparecchio ideato dal francese Dutrochet (1776-1847), che è stato uno dei primi fisici a studiare l'osmosi.

L'apparecchio (Fig. 2-7) è costituito da un recipiente di vetro A, chiuso sul fondo da una membrana semipermeabile B (vescica di maiale) e collegato in alto con un tubo manometrico T.

Mettiamo nel recipiente A una soluzione zuccherina e immergiamolo in un altro recipiente R contenente acqua pura. Inizialmente la superficie libera della soluzione e quella del solvente si trovano allo stesso livello. Subito dopo l'acqua del recipiente R attraversa la membrana semipermeabile; ciò fa aumentare il livello della soluzione nel tubo verticale T e nello stesso tempo fa diminuire la concentrazione della soluzione. Il

fenomeno si arresta quando la pressione idrostatica prodotta dalla colonna di fluido che sovrasta il solvente puro fa equilibrio alla pressione π esercitata dal solvente e che si dice pressione osmotica. In condizioni di equilibrio si ha:

$$(1) \quad \pi = \rho h g$$

ove

h è l'altezza della colonna liquida ,

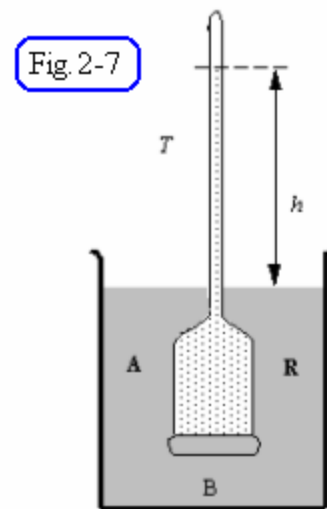


Fig. 2-7

ρ è la densità della soluzione ,
 g è l'accelerazione di gravità.

Dobbiamo tuttavia notare che l'osmometro di Dutrochet non misura esattamente la pressione osmotica della soluzione iniziale, di concentrazione C_0 . Infatti, man mano che il solvente attraversa la membrana semipermeabile, la concentrazione della soluzione diminuisce e passa dal valore iniziale C_0 ad un valore finale C_f . Quindi l'osmometro misura non la pressione osmotica della soluzione iniziale, ma la pressione osmotica della soluzione finale, che ha una minore concentrazione. Non vogliamo dare una dimostrazione rigorosa della formula che esprime la pressione osmotica; vogliamo però ricordare che, come è stato osservato per la prima volta da Van't Hoff, esiste per molti aspetti una analogia tra il comportamento delle soluzioni ideali e quello dei gas perfetti.

Da questa analogia si ricava che in una soluzione sufficientemente diluita, e il cui soluto non sia un elettrolita, la pressione osmotica π è proporzionale alla concentrazione C e alla temperatura T , espressa in gradi Kelvin. Ossia:

$$(2) \quad \pi = R C T ,$$

ove R è la costante universale dei gas perfetti.

La (2) è detta equazione di Van't Hoff.

Se esprimiamo la concentrazione C mediante il rapporto n/V fra il numero di moli del soluto e il volume del solvente, che per una soluzione diluita può ragionevolmente identificarsi con il volume della soluzione, dalla (2) si ha

$$(3) \quad \pi V = n R T ,$$

formalmente identica all'equazione di stato dei gas perfetti. Il numero delle moli n si può esprimere anche mediante il rapporto m/μ fra la massa m del soluto e il suo peso molecolare μ . Pertanto dalla (3) si ricava

$$(4) \quad \pi V = \frac{m}{\mu} R T .$$

La pressione osmotica viene espressa mediante le stesse unità di misura della pressione, cioè in atm. o in N/m^2 .

Vogliamo precisare che, per la ricordata analogia fra i gas perfetti e le

soluzioni ideali, dalla legge di Avogadro discende che

- una mole di soluto non elettrolita disciolta in 22,4 litri di soluzione alla temperatura di 273 °K deve esercitare una pressione osmotica di 1 atmosfera
- una mole di soluto non elettrolita disciolta in un litro di soluzione alla temperatura di 273 °K (soluzione osmolare) deve esercitare una pressione di 22,4 atm.

Ricordiamo infine che gli esperimenti ci dicono che soluzioni di sostanze diverse, ma aventi la stessa concentrazione di moli per un dato volume V e la stessa temperatura, hanno anche la stessa pressione osmotica. Le soluzioni si dicono allora isotoniche.

Se poi la soluzione si ottiene sciogliendo nel volume V soluti di diversa natura, l'equazione di Van't Hoff assume la forma

$$\pi V = (n_1 + n_2 + \dots + n_k) R T = n R T$$

ove n_1, n_2, \dots, n_k sono i numeri di moli dei diversi soluti

ed $n = n_1 + n_2 + \dots + n_k$ è il numero complessivo delle moli.

Per uno studio sulla struttura delle membrane semipermeabili e del loro comportamento nei riguardi del solvente si può consultare il testo di chimica del Prof. P. Silvestroni, pag. 243. Edizioni Veschi.

Spieghiamo con un problema l'uso delle formule trovate.

In un litro di acqua alla temperatura di 27 °C sono disciolti 36 g di zucchero di canna ($C_{12} H_{22} O_{11}$). Calcolare il valore della pressione osmotica.

Ricordiamo che il peso atomico del carbonio è p.a. $\cong 12$; ne segue che per una Kmole di zucchero si ha

$$\mu = (12 \times 12 + 22 + 16 \times 11) = 342 \text{ Kg/Kmole}$$

Per trovare la pressione osmotica della soluzione dobbiamo ora applicare la formula

$$(4) \quad \pi = \frac{m}{\mu V} RT$$

ove $m = 36\text{g} = 36 \cdot 10^{-3} \text{Kg}_m$, $V = 1\ell = 10^{-3} \text{m}^3$, $T = 300^\circ\text{K}$.

$$R = 8,317 \cdot 10^3 \frac{\text{Joule}}{\text{K mole}^\circ\text{K}}, \quad \mu = 342 \text{ Kg/Kmole}.$$

Sostituendo i dati nella (4) si ha

$$\pi = \frac{36 \cdot 10^{-3} \text{Kg} \cdot 8,317 \cdot 10^3 \text{J} \cdot \text{Kmole}^{-1} \cdot 300^\circ\text{K}}{342 \text{Kg} \cdot \text{Kmole}^{-1} \cdot 10^{-3} \text{m}^3}$$

$$\pi = \frac{36 \cdot 8,317 \cdot 3}{342} \cdot 10^5 \frac{\text{Nm}}{\text{m}^3} = 2,62 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$$

N. 9 – Vapori e gas; punto critico di un gas

Sappiamo che i vapori si possono condensare o per compressione o per raffreddamento o meglio ancora mediante i due processi insieme. Infatti abbassando la temperatura diminuisce l'energia cinetica delle molecole e quindi la loro velocità; ne segue che se avviciniamo le molecole per mezzo di una compressione, la forza di coesione aumenta e determina il passaggio delle molecole stesse allo stato liquido.

Con questa certezza si cercò, in passato, di applicare le due operazioni dette per ottenere anche la liquefazione dei gas e si sottoposero questi a forti pressioni.

Senonché i tentativi fatti alle temperature più comuni riuscirono bene per alcuni gas, come l'anidride carbonica (CO_2), l'anidride solforosa (SO_2) e l'ammoniaca (NH_3), mentre furono vani per gli altri gas come l'ossigeno, l'azoto e l'aria, che furono detti *gas incoercibili*.

Poi si è visto che anche questi ultimi gas, portati al di sotto di una certa temperatura dipendente dalla loro natura, passano allo stato liquido.

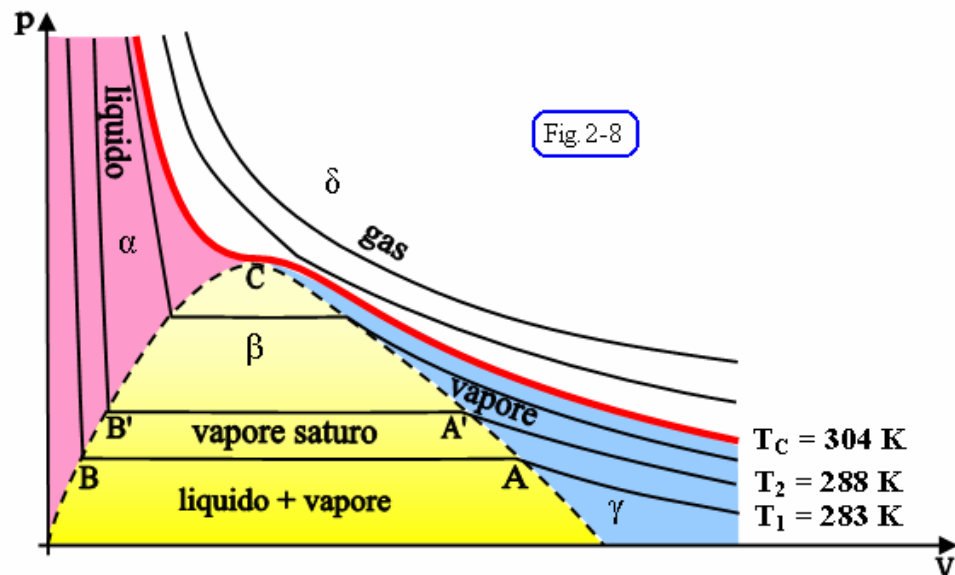
Verso il 1870 il fisico irlandese Thomas Andrews, studiando la liquefazione dell'anidride carbonica scoprì il ruolo che svolge la temperatura: precisamente se questa non è sufficientemente bassa, l'energia cinetica delle molecole può essere tale da rendere impossibile ogni attrazione quando esse

vengono avvicinate.

Possiamo dimostrare ciò ripetendo le esperienze di Andrews.

Consideriamo un cilindro contenente anidride carbonica alla temperatura t_1 di 10°C ; esso è munito di un pistone sul quale possiamo esercitare una pressione variabile. Conviene che il cilindro sia tarato e collegato con un manometro in modo che durante l'esperienza si possa conoscere, istante per istante, la pressione e il volume del gas.

Mantenendo costante la temperatura t_1 comprimiamo lentamente il gas e riportiamo i valori della pressione e del volume nel piano pV di Clapeyron. Si ottiene in tal modo l'isoterma corrispondente alla temperatura considerata (fig. 2-8).



Dall'esame della figura si nota che fino al punto A l'andamento è analogo a quello di un gas perfetto; da A a B la pressione rimane costante pur diminuendo il volume. Al di là di B si ha un tratto molto ripido, quasi parallelo all'asse della pressione: ciò significa che per ottenere una piccola contrazione di volume occorre un notevole aumento di pressione.

Si conclude che alla temperatura di 10°C l'anidride carbonica inizialmente si comporta come un gas perfetto; nel punto A essa comincia a condensarsi, cioè a passare allo stato liquido. Dal punto A al punto B ogni diminuzione di volume provoca una ulteriore condensazione di anidride carbonica; la pressione, invece, rimane costante e il suo valore indica la tensione di vapore saturo corrispondente alla temperatura di 10°C . In B tutto l'aeriforme passa allo stato liquido; il tratto oltre B è quasi

parallelo all'asse delle pressioni perché i liquidi sono poco comprimibili.

Se ora ripetiamo l'esperimento ad una temperatura $t_2 > t_1$, per esempio di 15 °C, il tratto orizzontale $A'B'$ relativo alla coesistenza liquido-vapore si accorcia, sia a destra che a sinistra, e l'ordinata dei suoi punti diventa più grande: ciò significa che la tensione di vapore saturo aumenta con la temperatura.

Per temperature via via crescenti il pianerottolo orizzontale si restringe sempre più, finché alla temperatura t_c di 31 °C, detta *temperatura critica*, il segmento si riduce ad un punto C , detto *punto critico*. In corrispondenza alle coordinate di tale punto la condensazione avviene istantaneamente. La corrispondente pressione p_c è detta *pressione critica*; essa è il valore limite della pressione di vapore saturo. Nel caso dell'anidride carbonica la pressione p_c ha il valore di 75 Kg_p/cm².

La curva corrispondente alla temperatura critica è detta *isoterma critica*; sul punto C essa presenta una tangente di flesso orizzontale.

Man mano che si considerano temperature sempre più elevate di t_c , le isoterme sperimentali tendono ad assumere la forma tipica delle iperboli equilateri dei gas perfetti e il sistema termodinamico può presentarsi solo allo stato aeriforme; cioè nessuna pressione, per quanto elevata essa sia, ci consente di far passare il gas allo stato liquido.

Congiungendo gli estremi della linea tratteggiata $BB'CA'A$ (detta *curva di saturazione*) si ha che:

- i punti del piano compresi fra il tratto dell'isoterma critica superiore al punto C e la linea $BB'C$ rappresentano stati di liquido (regione α);
- i punti del piano compresi fra la linea $BB'CA'A$ e l'asse dei volumi (regione β) rappresentano stati di vapore saturo;
- i punti compresi fra il tratto dell'isoterma critica al di sotto del punto C e la linea $CA'A$ rappresentano stati di "vapore" non saturo (regione γ);
- i punti posti al di sopra dell'isoterma critica rappresentano stati di gas (regione δ).

Come suggerito da Andrews, un aeriforme si dice vapore se a temperatura ordinaria si trova al di sotto della temperatura critica; con una opportuna pressione esso passa allo stato liquido e il passaggio si dice *condensazione*. L'aeriforme, invece, si dice gas se si trova al di sopra della temperatura critica. Per ridurlo allo stato liquido dobbiamo prima portarlo al di sotto della temperatura critica e poi si procede alla necessaria compressione. In tal caso il passaggio gas \rightarrow liquido si dice *liquefazione*.

Concludiamo l'argomento con un breve riassunto.

I gas reali si comportano con buona approssimazione come gas perfetti per

temperature superiori alla temperatura critica.

Per temperature inferiori alla temperatura critica si comportano come gas perfetti solo nella regione del vapore non saturo.

N. 10 – Equazione di Van der Waals

L'equazione di stato dei gas perfetti $pV = nRT$ rappresenta abbastanza bene anche il comportamento dei gas reali per alte temperature e basse pressioni. Quando però la pressione e la temperatura sono tali che il gas è prossimo alla condensazione, il comportamento dei gas devia dalla legge. Se si vuole che l'equazione descriva il comportamento di questi gas dobbiamo operare due correzioni.

Con la prima correzione si tiene conto che le molecole occupano un volume particolare, detto covolume, che a pressioni elevate risulta non trascurabile rispetto al resto del volume e che risulta inaccessibile al moto delle molecole stesse. Questo covolume è dato dalle sfere di azione di tutte le molecole. Se indichiamo con b il covolume di una mole di gas e con V il volume del recipiente che la contiene, il volume a disposizione delle molecole di questa mole, cioè il volume in cui esse possono liberamente muoversi è

$$V_d = V - b$$

Il covolume b è pari a circa quattro volte il volume proprio delle molecole. Naturalmente, se ci riferiamo ad n moli di gas e indichiamo ancora con V il volume del gas, il volume a disposizione delle molecole è

$$(1) \quad V_d = V - nb$$

Con la seconda correzione dobbiamo tener conto delle forze attrattive fra le molecole, perché la loro azione è trascurabile quando esse sono a grandi distanze, ma non è più tale quando le molecole sono vicine, vale a dire quando la pressione del gas è considerevole, come nel caso dei gas reali.

Secondo il fisico olandese Van der Waals l'azione delle forze intermolecolari determina un effetto del tutto simile a quello che sarebbe prodotto da una pressione aggiuntiva che agisce sul gas dall'esterno. Seguiamo il ragionamento di Van der Waals. Un gas esercita una pressione sulle pareti del recipiente che lo contiene: essa è dovuta agli urti delle

molecole del gas sulle pareti del recipiente. Maggiore è la temperatura del gas, maggiore per conseguenza è la velocità con cui le molecole colpiscono le pareti e maggiore, infine, è la pressione da esso esercitata. Quando noi misuriamo, ad esempio con un manometro, la pressione di un gas, ciò che misuriamo è proprio la pressione esercitata dal gas sulle pareti del recipiente in cui esso è contenuto. Ma, come osserva Van der Waals, tale pressione è minore di quella interna al gas.

Consideriamo ora la molecola A (fig. 2-9).

Essa è immersa, con la sua sfera di azione, nella massa gassosa e su di essa agiscono le forze di attrazione dovute alle molecole circostanti; ma il risultante di queste forze attrattive è nullo per ragioni di simmetria. Pertanto la molecola si muove liberamente con una certa velocità \bar{v} finché non ne urta un'altra.

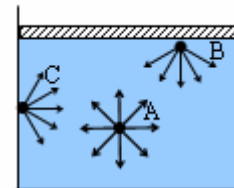


Fig. 2-9

Quando invece una molecola si avvicina ad una parete, la simmetria viene a mancare e le forze attrattive acquistano un risultante non nullo diretto verso l'interno del gas, perpendicolare alla superficie nel punto in cui si trova la molecola e che ha l'effetto di rallentare il moto della molecola stessa. Quindi due molecole vicine alle pareti, del recipiente, come B e C, urtano queste pareti con una velocità, in modulo, $v' < v$. Ne segue che la pressione p che noi misuriamo con un manometro è minore della pressione p_i interna al gas.

Questa pressione p è la stessa che compare nell'equazione di stato dei gas perfetti. Per calcolare la pressione p_i interna al gas dobbiamo aggiungere a p un termine correttivo p' in modo che si abbia

$$p_i = p + p'$$

Per valutare p' possiamo fare il seguente ragionamento. Prendiamo in esame le molecole attorno a B, disposte sull'unità di superficie del recipiente che racchiude il gas. Come abbiamo visto tali molecole sono sottoposte a forze che danno luogo, per ognuna di esse, ad una forza totale diretta verso l'interno del gas e perpendicolare alla superficie. Questa forza è proporzionale al numero di molecole presenti nella unità di volume, cioè alla concentrazione del gas. Questa concentrazione è

$$C = \frac{N}{V} \frac{\text{molecole}}{\text{cm}^3}$$

se indichiamo con N il numero totale delle molecole di massa gassosa e con V il volume del gas.

Se preferiamo riferirci al numero delle moli della massa gassosa, la concentrazione è

$$C' = \frac{n}{V} \frac{\text{moli}}{\text{m}^3}.$$

Ma anche il numero complessivo delle molecole situate sulla superficie periferica attorno al punto B è proporzionale alla concentrazione molare n/V del gas; pertanto la forza totale F che agisce sull'unità di superficie è proporzionale a $(n/V)^2$. Ma questa forza che agisce sull'unità di superficie è la pressione p' . Possiamo quindi dire che il suo valore è

$$p' = a \left(\frac{n}{V} \right)^2,$$

dove a è una costante caratteristica del gas considerato. La pressione totale alla quale è sottoposta il gas è pertanto

$$(2) \quad p_i = p + a \left(\frac{n}{V} \right)^2.$$

Apportando le correzioni (1), (2), l'equazione di stato dei gas reali è

$$(3) \quad \left[p + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right] [V - nb] = nRT$$

Se poi ci si riferisce ad una sola mole di gas, si ha $n = 1$ e l'equazione (3) diventa

$$(4) \quad \left(p + \frac{a}{V^2} \right) \cdot (V - b) = RT,$$

dove V è il volume di una mole di gas alla pressione p e alla temperatura T . La (3) è detta equazione di Van der Waals; essa rappresenta con discreta

approssimazione il comportamento di un gas reale, sia nello stato di aeriforme che di vapore.

Torniamo a considerare un vapore saturo e la sua equazione di Van der Waals, che per semplicità riferiamo ad una sola mole della sostanza gassosa. Vogliamo far vedere che le costanti a , b , R che figurano nell'equazione possono essere espresse per mezzo dei valori critici T_c, p_c, V_c , ove V_c è il volume critico di una mole di sostanza. Procediamo nel ragionamento.

Fissati p e T , l'equazione di Van der Waals (3) è una equazione di 3° grado nell'incognita V . Riducendola a forma interna si ha

$$(pV^2 + a) \cdot (V - b) - V^2 RT = 0,$$

da cui

$$(5) \quad pV^3 - (pb + RT)V^2 + aV - ab = 0$$

Per valori generali di p e T , questa equazione ha come radici tre valori distinti di V .

Teniamo ora presente che l'isoterma critica $T = T_c$ ha un flesso orizzontale nel punto di coordinate $p = p_c$ e $V = V_c$; cioè la retta $p = p_c$, parallela all'asse V , ha con l'isoterma critica tre punti di intersezione coincidenti di ascissa $V = V_c$. Ne segue che l'equazione cubica in V che si ottiene dalla (5) ponendo $p = p_c$ e $T = T_c$ ha una radice tripla $V = V_c$. Scriviamo questa equazione di 3° grado:

$$(6) \quad p_c V^3 - (p_c b + RT_c)V^2 + aV - ab = 0.$$

Poiché questa equazione ha una radice tripla $V = V_c$, essa può essere scritta nella forma

$$(7) \quad p_c (V - V_c)^3 = 0$$

Eguagliando i primi membri delle equazioni (6), (7), si ha

$$(8) \quad \cancel{p_c V^3} - (p_c b + RT_c) V^2 + aV - ab = \\ = \cancel{p_c V^3} - 3p_c V_c V^2 + 3p_c V_c^2 V - p_c V_c^3 .$$

Poiché questa equazione deve essere verificata per qualsiasi valore di V , i polinomi ai due membri debbono avere coefficienti uguali, quindi si ha

$$(9) \quad p_c V_c^3 = ab \qquad 3p_c V_c^2 = a \qquad 3p_c V_c = p_c b + RT_c .$$

Dalla seconda equazione subito si ha (10) $a = 3p_c V_c^2$.
Dalle prime due equazioni si ha

$$(*) \quad V_c \cdot \cancel{p_c V_c^2} = 3 \cdot \cancel{p_c V_c^2} \cdot b , \text{ da cui } b = V_c/3$$

Sostituendo la (11) nella terza delle tre relazioni (9) si ha

$$RT_c = 3p_c V_c - \frac{p_c V_c}{3} \quad \text{da cui} \quad (12) \quad R = \frac{8}{3} \frac{p_c V_c}{T_c} .$$

La (10), (11), (12) esprimono le costanti a , b , R , mediante i valori critici p_c, V_c, T_c e questi valori possono essere conosciuti perché sono determinabili sperimentalmente. E' importante notare che se si prendono come unità di volume, di pressione e di temperatura rispettivamente V_c, p_c, T_c , l'equazione di Van der Waals assume la stessa forma per tutti gli aeriformi. Infatti poniamo

$$(13) \quad \bar{p} = \frac{p}{p_c} , \quad \bar{v} = \frac{V}{V_c} ; \quad \Theta = \frac{T}{T_c}$$

Come primo passo sostituiamo le espressioni delle costanti a , b , R , date dalle (10), (11), (12) nell'equazione di Van der Waals. Si ha

$$\left(p + \frac{3p_c V_c^2}{V^2} \right) \cdot \left(V - \frac{V_c}{3} \right) = \frac{8}{3} \frac{p_c V_c}{T_c} \cdot T$$

Ricordando la (13) si ha

$$(*) \quad \cancel{p_c} \left(\frac{p}{\cancel{p_c}} + 3 \frac{V_c^2}{V^2} \right) \cdot \cancel{V_c} \cdot \left(\frac{V}{\cancel{V_c}} - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} \cancel{p_c} \cancel{V_c} \cdot \frac{T}{T_c}$$

$$(14) \quad \left(\bar{p} + \frac{3}{\bar{v}^2} \right) \left(\bar{v} - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} \Theta$$

Questa equazione contiene soltanto costanti numeriche ed è quindi la stessa per tutte le sostanze gassose. Essa si dice equazione ridotta di Van der Waals.

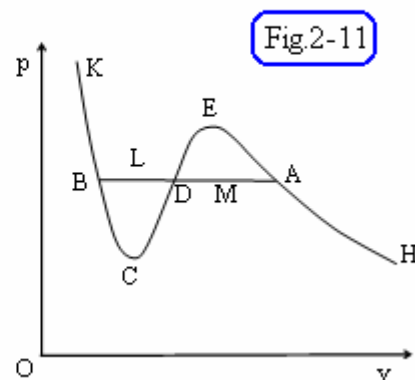
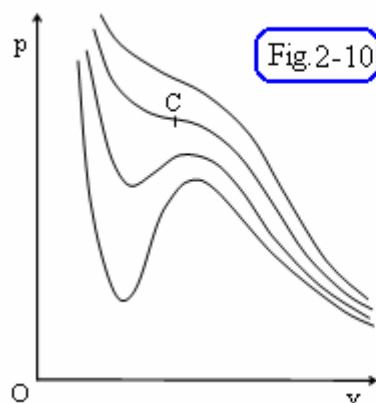
Per avere un'idea del grafico della funzione (14), si trovi, con l'aiuto di un computer, il grafico della funzione

$$\left(p + \frac{3}{v^2} \right) \left(v - \frac{1}{3} \right) = c, \quad \text{ove} \quad c = 2,4 \quad \text{o} \quad c = 2,5$$

N. 11 – Considerazioni sull'equazione di Van der Waals

Riprendiamo, nel piano di Clapeyron, i diagrammi delle trasformazioni isoterme di un vapore non saturo (fig. 2-8) e precisamente dell'anidride carbonica; siamo pervenuti ad essi seguendo i procedimenti del fisico Thomas Andrews (1863).

Vediamo anche le isoterme di un gas calcolate sulla base dell'equazione di Van der Waals (figg. 2-10 e 2-11) (vedi E. Fermi, Termodinamica pp. 41, 42; Boringhieri)



Prima di fare un confronto e rilevare le caratteristiche comuni alle due specie di isoterme, osserviamo i tratti HAE e CBK della curva di Van der Waals: notiamo che al crescere della pressione il volume del gas diminuisce, e ciò è d'accordo con le nostre esperienze. Ma nel tratto EDC vediamo che al diminuire della pressione diminuisce anche il volume, e ciò è in contrasto con quanto ci dice l'esperienza.

L'anomalia si spiega semplicemente con la considerazione che l'equazione di Van der Waals dei gas reali è una curva teorica e non sperimentale, la quale è più corretta dell'equazione di stato dei gas ideali, ma non è ancora esatta.

Vediamo ora fra le isoterme di Andrews e quelle di Van der Waals ci sono alcune caratteristiche comuni e alcune differenze.

In entrambi i casi esiste un'isoterma che ha un punto di flesso C a tangente orizzontale; questa è l'isoterma critica e il punto C è il punto critico.

Le isoterme al di sopra della temperatura critica hanno un andamento praticamente uguale per le isoterme di entrambe i tipi.

Invece le isoterme al di sotto della temperatura critica mostrano delle differenze. Infatti le isoterme di Van der Waals sono curve continue con un minimo e un massimo; mentre ogni isoterma di Andrews al di sotto della temperatura critica ha due punti angolosi A e B, ed ha un andamento rettilineo fra questi due punti. La ragione di questa differenza sta nel fatto che i punti del tratto orizzontale AB delle isoterme di Andrews non corrispondono a stati omogenei del fluido, poiché lungo questo tratto il fluido che esegue la trasformazione si compone di due fasi, una liquida e l'altra gassosa. Nel punto A il vapore raggiunge la pressione di saturazione e, se si continua a ridurre il volume, il vapore comincia a condensarsi

gradualmente senza richiedere un incremento di pressione. Nel punto B il vapore raggiunge la completa condensazione e si trova tutto allo stato liquido. Tuttavia, se la compressione è fatta molto delicatamente e nel vapore non vi sono particelle di pulviscolo, si può raggiungere una pressione molto più alta di quella di condensazione prima che questa abbia inizio. Quando ci si trova in queste condizioni si dice che il vapore è soprassaturo.

Gli stati di vapore soprassaturo sono instabili: la più piccola perturbazione può produrre una condensazione che fa passare il sistema in uno stato stabile caratterizzato dalla presenza di una parte liquida e di una gassosa. Nella fase di vapore soprassaturo, un gas reale può seguire per un breve tratto la curva di Van der Waals. Data un'isoterma di V. d. W. ci si può chiedere quale sia la pressione di vapore saturo, cioè a quale altezza sopra l'asse V dei volumi si debba tracciare il tratto orizzontale AB che corrisponde allo stato liquido vapore. Dimosteremo che tale altezza deve essere tale che le aree dei cicli BCDLB e DEAMD siano uguali in valore assoluto. A tale scopo dimostriamo, anzitutto, che il lavoro compiuto da un sistema termodinamico durante un ciclo isotermico reversibile è sempre nullo. Infatti, dal 1° principio della termodinamica, vediamo che per un generico ciclo chiuso si ha: $\Delta U = 0$ e quindi

$$(1) \quad Q = L$$

cioè il lavoro compiuto durante un ciclo è uguale al calore complessivamente scambiato dal sistema. Ora per un generico ciclo reversibile si ha:

$$(2) \quad \oint \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}} = 0 .$$

Poiché il ciclo è anche isotermico, possiamo portare T fuori del segno di integrale e si ha

$$(*) \quad \frac{1}{T} \oint (\delta Q)_{\text{rev}} = 0 \quad \text{e quindi} \quad (3) \quad \oint (\delta Q)_{\text{rev}} = Q_{\text{rev}} = 0 .$$

La relazione (3) ci dice che il calore scambiato da un fluido durante una trasformazione isotermica reversibile è nullo e quindi, per la (1), anche il lavoro compiuto durante un ciclo isotermico reversibile è nullo.

Consideriamo ora (fg.11) il ciclo isotermico reversibile $\gamma \equiv \text{BCDEAMD}\text{LB}$. Il lavoro compiuto durante questo ciclo è misurato dall'area racchiusa dal ciclo, e poiché il lavoro è nullo anche l'area deve essere nulla. Ora il ciclo γ è costituito dal ciclo $\gamma_1 \equiv \text{DEAMD}$ e dal ciclo $\gamma_2 \equiv \text{BCDLB}$. Il ciclo γ_1 è percorso in senso orario e quindi la sua area è positiva; γ_2 , invece, è percorso in senso antiorario e quindi ha un'area negativa. Poiché l'area totale del ciclo γ è nulla, i valori assoluti delle aree dei due cicli γ_1 e γ_2 debbono essere uguali. E ciò è quanto volevamo dimostrare.

A questa dimostrazione si potrebbe obiettare che l'area del ciclo isotermico BCDLB è ovviamente non nulla e quindi non è vero che il lavoro compiuto durante un ciclo isotermico reversibile è sempre zero. La risposta a questa obiezione sta nel fatto che il ciclo BCDLB non è reversibile.

Per rendersi conto di ciò dobbiamo osservare che il punto D del diagramma rappresenta due stati diversi a seconda che lo si consideri come un punto dell'isoterma BCDEA di Van der Waals oppure come un punto dell'isoterma liquido-vapore data dal segmento AB. Benché al punto D corrispondano, nelle due isoterme, gli stessi valori del volume e della pressione, dobbiamo fare comunque una precisazione: nel caso dell'isoterma di Van der Waals il punto D rappresenta uno stato omogeneo ma instabile, mentre nel caso della isoterma liquido-vapore D rappresenta uno stato non omogeneo stabile, composto sia dal liquido che da vapore. Quando si compie il ciclo $\gamma_2 \equiv \text{BCDLB}$ si passa dallo stato D sull'isoterma di Van der Waals allo stato D sull'isoterma liquido-vapore. Poiché lo stato D dell'isoterma liquido-vapore AB è più stabile dello stato D dell'isoterma di Van der Waals, il passaggio attraverso questo stato D è irreversibile, perché esso non può avvenire spontaneamente dallo stato liquido-vapore allo stato di vapore. Ne deriva che il ciclo $\gamma_2 \equiv \text{BCDLB}$ non è reversibile e quindi la sua area non deve necessariamente essere zero.

N. 12 – Sistemi termodinamici e trasformazioni termodinamiche

Si dice “sistema termodinamico” qualsiasi corpo o sistema di corpi di cui possiamo studiare il comportamento quando dobbiamo esaminare gli scambi di calore e di lavoro fra il corpo e l'ambiente esterno che lo circonda. Evidentemente un sistema termodinamico è un sistema macroscopico, cioè costituito da un grandissimo numero di atomi o molecole di cui non è

possibile specificare singolarmente lo stato di moto. Possiamo però descrivere un sistema termodinamico ricorrendo opportunamente a parametri macroscopici che descrivono le caratteristiche del sistema nel suo complesso. Tali parametri sono detti “variabili termodinamiche o parametri di stato”. Esempi di questi parametri sono: il volume, la pressione, la temperatura, la massa, la densità, la concentrazione di un particolare sale in soluzione, ecc.

Alcune volte il valore di un parametro di stato, es. la pressione, è riconducibile a proprietà microscopiche mediate o sommate su porzioni macroscopiche del sistema. Per quanto abbiamo detto, un sistema termodinamico è un sistema macroscopico descritto attraverso parametri di stato. Le variabili di stato che definiscono un sistema termodinamico sono di due tipi:

- a) variabili estensive: esse dipendono dalle dimensioni del sistema e sono additive. Sono tali la massa e il volume.
- b) Variabili intensive: esse sono indipendenti dalle dimensioni del sistema e non sono additive. Sono tali la temperatura e la pressione.

Sistemi termodinamici chiusi ed isolati.

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

Un sistema è detto isolato se non scambia né materia né energia o calore con l'esterno. La terra, ad esempio, è un sistema sostanzialmente chiuso poiché possiamo trascurare l'apporto di materia dovuto ai meteoriti, ma non è un sistema isolato. Essa, infatti, riceve energia dal sole e disperde energia verso lo spazio cosmico sotto forma di raggi infrarossi.

Un sistema e le sorgenti con cui esso scambia calore costituiscono, nel loro insieme, un sistema isolato solo se queste sorgenti scambiano calore unicamente con quel sistema.

Stati di equilibrio termodinamico

Lo stato di un sistema termodinamico è noto quando sono noti i valori che i parametri di stato assumono in ogni punto del sistema. Se questi valori sono costanti nel tempo, lo stato del sistema si dice “stazionario”.

Infine, si dice che un sistema termodinamico chiuso è in uno “stato di equilibrio termodinamico” quando si sia realizzato:

- a) l'equilibrio meccanico tra le forze che il sistema esercita sull'ambiente esterno e le forze che dall'esterno agiscono sul sistema;
- b) l'equilibrio termico fra le varie parti del sistema e fra il sistema e

- l'ambiente esterno;
- c) l'equilibrio chimico, il quale garantisce che non vi sono in corso reazioni chimiche che possono alterare la composizione del sistema.
- È ovvio che un sistema termodinamico, se lasciato isolato per un tempo sufficientemente lungo, raggiunge uno stato di equilibrio termodinamico.

Trasformazioni termodinamiche

Quando un sistema termodinamico cambia stato, cioè quando cambiano i valori dei suoi parametri di stato, si dice che il sistema subisce una “trasformazione termodinamica”.

Prima di parlare dei vari tipi di trasformazioni termodinamiche vogliamo parlare della loro rappresentazione sul piano pV di Clapeyron.

Anzitutto, tra i sistemi termodinamici dobbiamo ricordare i fluidi omogenei. In generale si dice “fluido omogeneo” un qualsiasi corpo il cui comportamento è regolato da una equazione di stato

$$f(p, V, T) = 0,$$

ossia da una relazione che lega fra loro i parametri p , V , T che fissano lo stato di ogni elemento del sistema (in alternativa possiamo usare altre variabili come la densità, la concentrazione di un particolare sale in soluzione, ecc).

ma il sistema termodinamico più semplice è il gas. in condizioni di equilibrio, lo stato di un gas è perfettamente individuato dai tre parametri pressione, volume e temperatura che fissano lo stato del sistema. Questi parametri, però, non sono indipendenti fra di loro; infatti solo due di essi possono variare liberamente: il valore del terzo parametro si ricava dalla “equazione di stato” dei gas, che, come sappiamo, è

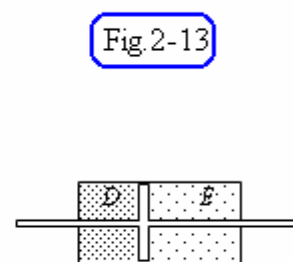
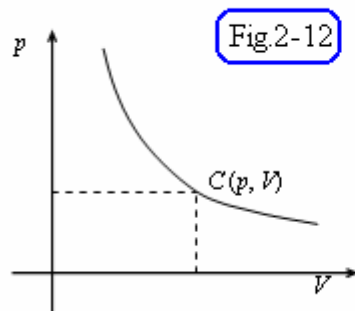
$$pV = nRT \text{ se i gas sono perfetti,}$$

mentre è un'equazione del tipo $f(p, V, T) = 0$ se i gas sono reali. In conclusione, per individuare lo stato termodinamico di un gas in equilibrio con sé e con l'ambiente che lo circonda sono sufficienti due parametri.

Riferiamoci ora al piano di Clapeyron riportando i volumi in ascisse e le pressioni in ordinate (fig. 2-12) e consideriamo un certo numero n di moli di un gas.

Ogni punto $C(p, V)$ del piano rappresenta uno stato in cui i parametri p , V , T sono esattamente determinati, cioè rappresenta uno stato di equilibrio termodinamico e quindi, da un certo punto di vista macroscopico, in ogni punto del gas tutto è fermo al variare del tempo.

Se ora facciamo variare i tre parametri p , V , T , o soltanto due di essi, il gas subisce una trasformazione termodinamica. Per esempio, se $pV = \text{cost}$ abbiamo una trasformazione isoterma.



Possiamo rappresentare queste trasformazioni sul piano di Clapeyron solo a certe condizioni:

- 1) il fluido che esegue la trasformazione deve essere uno solo perché, in caso contrario avremmo due o più punti per ogni stato intermedio (vedi fig. 2-13);
- 2) la trasformazione deve essere “quasi statica”, cioè infinitamente lenta. In tal caso possiamo pensare che essa sia data da una successione di infiniti stati di equilibrio che sul piano di Clapeyron si rappresentano con altrettanti punti e quindi la trasformazione termodinamica è rappresentata da una linea continua che si deve intendere come una successione di stati di equilibrio attraverso i quali passa il gas. In fig. 8 è rappresentata, come esempio, una trasformazione isoterma.

Possiamo ora parlare delle “trasformazioni reversibili”.

Quando un gas, o un sistema, passa da uno stato di equilibrio iniziale ad uno stato di finale attraverso una serie di stati di equilibrio intermedi, esso reagisce in vario modo con l'ambiente esterno. Per esempio esso può scambiare calore o lavoro.

Orbene, la trasformazione si dice reversibile se è possibile eseguire un'altra trasformazione che riporti il sistema allo stato iniziale, eseguendo a ritroso la stessa sequenza di stati intermedi che il sistema ha eseguito nella trasformazione diretta e si debbono realizzare le seguenti condizioni:

- a) le sorgenti di calore recuperano le quantità di calore scambiate nella trasformazione diretta;

- b) i dispositivi meccanici esterni, lavorando all'inverso, recuperano o cedono l'energia scambiata nella trasformazione diretta;
- c) non si deve verificare altro.

In altre parole il sistema termodinamico e l'ambiente esterno possono essere ricondotti alle situazioni iniziali con una semplice inversione delle interazioni che si sono verificate nella prima fase della trasformazione senza che avvenga alcun cambiamento nell'ambiente esterno.

Come vedremo in seguito, il secondo principio della termodinamica ci informa che le trasformazioni materiali implicano sempre qualche grado di irreversibilità. Quindi quando si pensa ad una trasformazione reversibile si deve sempre fare qualche concessione.

Parliamo ora delle “trasformazioni irreversibili”: sono tali le trasformazioni che non sono successioni di stati di equilibrio o durante le quali si verificano fenomeni di attrito.

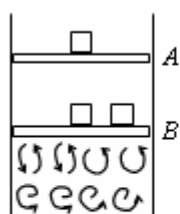
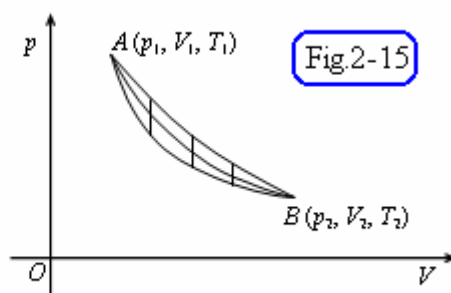


Fig.2-14



Se per es. comprimiamo bruscamente un gas (Fig. 2-14) otteniamo una trasformazione che non è una successione di stati di equilibrio.

Immediatamente si generano delle turbolenze fra gli strati vicini al pistone e le altre parti del gas. la densità non varia uniformemente in tutta la massa, ma ci saranno zone in cui la densità subisce una variazione trascurabile e altre zone in cui la densità aumenta rapidamente in maniera non ben precisata e con essa variano pressione e temperatura; i parametri p e T variano da punto a punto del gas e in uno stesso punto variano al variare del tempo. Pertanto lo stato del gas sul piano di Clapeyron non si può più rappresentare con un solo punto e la trasformazione non è rappresentabile con una linea; solo lo stato finale, quando il gas si trova in equilibrio, si può rappresentare con un punto B . Ogni altro stato, corrispondente ad un certo volume V del gas, non si può rappresentare con un punto ma con un segmento parallelo all'asse p ; ciò dipende dal fatto che la pressione p del gas varia nel tempo e varia da punto a punto della massa gassosa e quindi non ha un valore univocamente determinato.

Per tale motivo la trasformazione termodinamica non può essere

rappresentata nel piano di Clapeyron da una linea continua ma da una specie di striscia affusolata (fig. 2-15) .

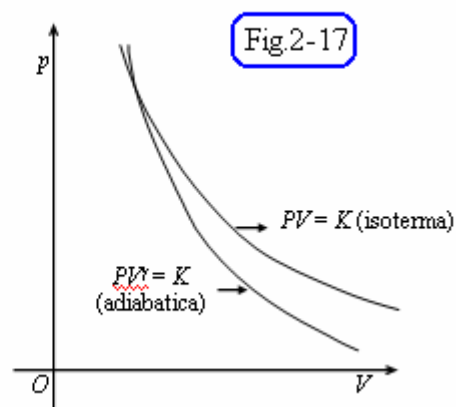
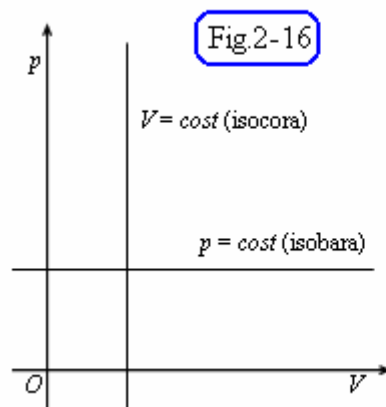
Se la trasformazione è rapida il fuso è spesso, quando essa diventa più lenta il fuso si assottiglia. Al limite quando la trasformazione è infinitamente lenta, essa diventa una successione di infiniti stati di equilibrio per ognuno dei quali le grandezze p , V , T sono perfettamente determinabili. In tal caso ogni stato del gas si può rappresentare con un punto del piano di Clapeyron e tutta la trasformazione termodinamica si può rappresentare con una linea.

Tra le varie trasformazioni termodinamiche le più semplici sono quattro e sono dette trasformazioni fondamentali.

Esse sono:

- 1) le trasformazioni isobare, cioè a pressione costante (fig. 2-16);
- 2) le trasformazioni isocore, cioè a volume costante (fig. 2-16) ;
- 3) le trasformazioni isoterme, cioè a temperatura costante;
- 4) le trasformazioni adiabatiche, cioè senza scambi di calore con l'ambiente esterno. Durante una trasformazione adiabatica nessuna delle tre grandezze p , V , T resta costante.

Precisamente, quando si ha una compressione il lavoro compiuto dall'esterno si trasforma in energia cinetica delle molecole e quindi la temperatura del gas aumenta; quando invece si ha una espansione adiabatica il gas compie un lavoro esterno a spese della propria energia cinetica e la temperatura diminuisce.



Nel piano di Clapeyron una trasformazione a pressione costante si rappresenta con una retta parallela all'asse V ; una trasformazione a volume costante si rappresenta con una retta

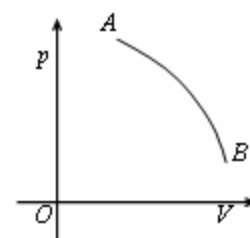


Fig.2-18

perpendicolare all'asse V ; una trasformazione isoterma, per la legge di Boyle $pV = k$, si rappresenta con un ramo di iperbole equilatera; una trasformazione adiabatica si rappresenta con una curva che ha una pendenza maggiore rispetto all'isoterma (fig 2-17).

Nella fig. 2-18 la curva \widehat{AB} non rappresenta né una isoterma, né una isobara, né una isocora né una adiabatica. Ciò significa che durante la trasformazione nessuna delle grandezze p, V, T, Q rimane costante; in particolare il calore Q scambiato con l'ambiente esterno non è nullo.

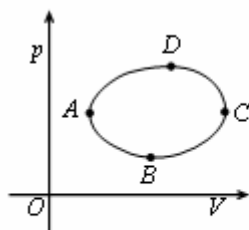


Fig. 2-19

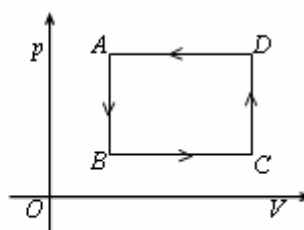


Fig. 2-20

Se la curva che rappresenta la trasformazione è chiusa (fig. 2-19 e fig. 2-20) dobbiamo pensare che il sistema parte da uno stato A e dopo essere passato attraverso alcuni stati intermedi B, C, D torna allo stato iniziale A . In tal caso si dice che “la trasformazione è ciclica” e la curva che la rappresenta si dice “ciclo”.

Le trasformazioni cicliche sono importanti nello studio dei motori termici.

CAPITOLO TERZO

TEORIA CINETICO MOLECOLARE DEI GAS

N. 1 – Cammino libero medio delle molecole

Si dice cammino libero la distanza che una molecola percorre tra due urti successivi, mentre si dice cammino libero medio, e si indica con la lettera l_m , la media di tali distanze.

Teniamo ben presente che si ha un urto, cioè una brusca variazione di velocità, quando una molecola entra nella sfera di azione di un'altra molecola. Il raggio di queste sfere dipende dai campi di forze che circondano le molecole stesse.

Per questo motivo possiamo assimilare le molecole a tante sferette elastiche di raggio r , piccolissimo ma non trascurabile.

Per semplificare i calcoli supporremo che tutte le molecole siano ferme tranne una (vedi G. Bernardini - *Fisica*, vol. I, pag. 549 - VESCHI). (In figura 3-2 è rappresentato il cammino libero di una molecola).



Fig. 3-1

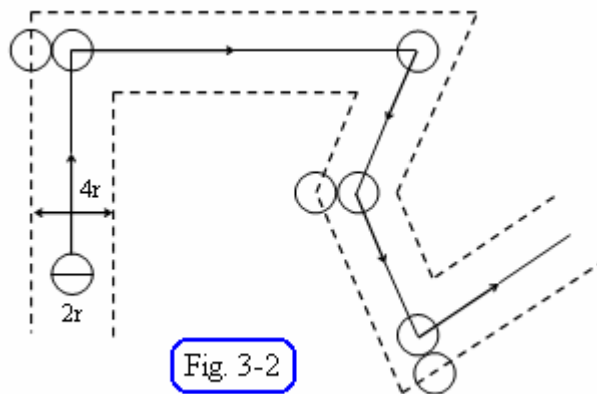


Fig. 3-2

Vogliamo calcolare il numero di urti che la molecola mobile P subisce in un secondo.

Tra la molecola mobile P e una qualsiasi molecola fissa si avrà un urto tutte le volte che la distanza fra i loro centri è $\leq 2r$.

La molecola mobile si deve allora considerare come una sfera di raggio $2r$, perché essa produce un'azione ogni volta che il suo centro giunge ad una distanza $\leq 2r$ dal centro di un'altra molecola. In altre parole, possiamo pensare che la molecola mobile sia una sfera di raggio $2r$ e

tutte le altre molecole siano particelle fisse puntiformi, coincidenti con i loro centri. L'area $S = 4\pi r^2$ del cerchio massimo della sfera mobile ci dà la “sezione efficace d'urto”.

La molecola mobile, spostandosi, urta contro i centri materiali detti e descrive così un cilindro spezzato in tante parti quanti sono gli urti che la molecola subisce. I tratti rettilinei di questo cilindro non sono tutti uguali ed hanno una lunghezza media ℓ_m .

Se indichiamo con v_m , la velocità media aritmetica della molecola mobile, il volume V del cilindro descritto dalla sua sezione efficace in un secondo è

$$V = 4\pi r^2 v_m.$$

Se allora il gas contiene n molecole per unità di volume il volume V del cilindro spezzato contiene $n \cdot 4\pi r^2 v_m$ centri molecolari. Questo è anche il numero delle molecole urtate in media dalla molecola P in un secondo.

Il cammino libero medio di questa molecola è il rapporto ℓ_m tra lo spazio percorso in media in un secondo e il numero $n \cdot 4\pi r^2 v_m$ degli urti che essa subisce. Ma lo spazio percorso in media in un secondo è dato dalla velocità v_m , dimensioni a parte. E quindi il cammino libero medio della molecola sarà

$$l_m = \frac{v_m}{4\pi r^2 v_m n} \quad \text{infine} \quad l_m = \frac{1}{4\pi r^2 n}.$$

Questo calcolo è approssimato perché abbiamo supposto che tutte le molecole siano ferme, tranne una.

In realtà le molecole si muovono una rispetto all'altra e non hanno tutte la stessa velocità. Nel fare il calcolo si dovrebbe quindi considerare la velocità relativa media delle molecole tra di loro e non la velocità media rispetto alle pareti del recipiente.

Ripetendo il calcolo con questa precisazione e tenendo conto anche della legge di Maxwell sulla distribuzione delle velocità, si trova che il numero di urti al secondo fra le molecole è $\sqrt{2}$ volte più grande di quello calcolato in precedenza, cioè

$$N = \sqrt{2} \cdot 4\pi r^2 v_m n.$$

Risulta quindi

$$(1) \quad \ell_m = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot 4\pi r^2 n} .$$

Il cammino libero medio risulta quindi inversamente proporzionale alla sezione delle molecole e alla loro densità cioè alla pressione del gas e ciò era da prevedersi (cfr D. SETTE, vol. II, pag 149).

Ordini di grandezza

Raggio delle molecole $r = 1 \div 3 \cdot 10^{-10} m$

In condizioni normali di temperatura e di pressione il numero n di molecole contenute in 1 litro di gas è:

$$n = 6,02 \cdot 10^{23} \frac{\text{molecole}}{22,414 \text{ litri}} \approx 0,27 \cdot 10^{23} \frac{\text{molecole}}{\text{litro}} = 2,7 \cdot 10^{22} \frac{\text{molecole}}{\text{litro}}$$

Nelle stesse condizioni, il numero di molecole contenute in 1 cm^3 è:

$$n_1 = 2,7 \cdot 10^{22} \frac{\text{molecole}}{10^3 \text{ cm}^3} ; \quad n_1 \approx 2,7 \cdot 10^{19} \frac{\text{molecole}}{\text{cm}^3} .$$

Il numero di molecole contenuto in 1 m^3 di gas in condizioni normali sarà quindi

$$n_2 \approx 2,7 \cdot 10^{19} \frac{\text{molecole}}{10^{-6} \text{ m}^3} \quad \text{ossia} \quad n_2 \approx 2,7 \cdot 10^{25} \frac{\text{molecole}}{\text{m}^3}$$

Trovato questo valore di n_2 , dalla 1) si ricava che il cammino libero medio delle molecole in condizioni normali è

$$\ell_m = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot 4 \cdot 3,14 \cdot 10^{-20} \cdot 2,7 \cdot 10^{25}} = \frac{1}{4,8 \cdot 10^5} \approx 10^{-5} \text{ m} \approx 0,02 \cdot 10^{-5} \text{ m}$$

La corrispondente frequenza d'urto si ricava dalla formula

$$(2) \quad f = v / \ell_m .$$

Per comodità, possiamo riferirci alla velocità quadratica media \bar{v}_q , dato che di essa conosciamo la formula

$$\bar{v}_q = \sqrt{\frac{3RT}{mM}}$$

Nel caso dell'aria in condizioni normali si ricava, nel sistema MKS,

$$\bar{v}_q = \sqrt{\frac{3 \cdot 8,314 \cdot 273}{0,029}} \approx \sqrt{0,23 \cdot 10^6} \approx 0,48 \cdot 10^3 \frac{m}{s}.$$

Sostituendo i valori di \bar{v}_q e di l_m nella (2) si ha

$$f = \frac{0,48 \cdot 10^3}{0,029 \cdot 10^{-5}} \approx 2 \cdot 10^9 \frac{1}{s}.$$

Cioè, in media, ogni molecola subisce 2 miliardi di urti al secondo. Questo valore è in accordo con i calcoli indicativi che si leggono su Reznick-Halliday, pag. 555, Casa Editrice Ambrosiana.

Calcoliamo ora la densità delle molecole alla pressione di $10^{-6} mmHg$ (vuoto che si raggiunge facilmente con le moderne pompe a diffusione e che nell'atmosfera corrisponde all'altezza di 300Km). Teniamo presente che

$$1 mmHg = \frac{1}{760} atm \quad \text{quindi} \quad 10^{-6} mmHg = \frac{10^{-6}}{760} atm$$

Ricordiamo che la pressione di 1 mmHg è detta anche tor .
Ne segue che il numero di molecole presenti in $1 m^3$ di aria alla pressione di $10^{-6} mmHg$ è

$$n \approx 2,7 \cdot 10^{25} \cdot \frac{10^{-6}}{760} = \frac{27}{760} 10^{24} \cdot 10^{-6} = 0,03 \cdot 10^{18} = 3 \cdot 10^{16} \frac{molecole}{m^3}$$

Con questo dato sulla densità molecolare, il cammino libero medio delle molecole di un gas alla pressione di 10^{-6} tor si ricava facilmente applicando la (1). La sua misura in metri è

$$\ell_m = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot 4 \cdot 3,14 \cdot 10^{-20} \cdot 3 \cdot 10^{16}} = \frac{1}{53 \cdot 10^{-4}} = \frac{1}{53} 10^4 = 0,02 \cdot 10^4 \approx 200 \text{ m}$$

In queste condizioni una molecola può rimbalzare qualche centinaio di volte sulle pareti del recipiente in cui è contenuta prima di incontrare un'altra molecola di gas.

Si osservi che queste notevoli distanze superate da una molecola senza che essa urti contro altre sono dovute essenzialmente alla piccolezza dei diametri delle molecole e non al fatto che esse siano poche. Infatti abbiamo visto che alla pressione di 10^{-6} tor il numero delle molecole presenti in 1 m^3 di gas è $3 \cdot 10^{16}$.

N. 2 - Impulso di una forza

In questo paragrafo vogliamo ricordare il concetto di impulso di una forza in relazione alla variazione della quantità di moto subita dal corpo a cui la forza è applicata. Ciò ci permetterà di farci una giusta idea della pressione esercitata dagli urti delle molecole di un gas contro le pareti del recipiente in cui il gas è contenuto.

Sia \vec{f} una forza qualunque applicata ad un elemento ε di materia, tenendo presente che \vec{f} può essere tanto una forza effettiva quanto una forza fittizia e che sull'elemento ε possono agire altre forze oltre alla \vec{f} . Considerato un intervallo di tempo $(t, t + \Delta t)$ con $\Delta t > 0$, chiameremo impulso elementare della forza \vec{f} nel tempuscolo Δt il vettore infinitesimo

$$(1) \quad \Delta \vec{I} = \vec{f} \cdot \Delta t.$$

Se la forza \vec{f} è costante, si dice impulso della forza \vec{f} nell'intervallo finito di tempo $t = t_2 - t_1$ il prodotto della forza per l'intervallo di tempo durante il quale essa agisce; indicando l'impulso con la lettera \vec{I} si avrà

$$(2) \quad \vec{I} = \vec{f} \cdot (t_2 - t_1) \quad \text{o} \quad \vec{I} = \vec{f} \cdot t.$$

Impulso e quantità di moto

Consideriamo un punto materiale di massa m e sia \vec{F} la forza totale che agisce su di esso, cioè il risultante delle forze effettive e delle eventuali forze apparenti se il riferimento non è inerziale. Per la II legge della dinamica si ha:

$$\vec{F} = m \cdot \vec{a}.$$

Se la forza \vec{F} è costante si ha $\vec{a} = \frac{\vec{v}_2 - \vec{v}_1}{t_2 - t_1} = \overline{\text{cost}}$. Onde

$$\vec{F} = m \frac{\vec{v}_2 - \vec{v}_1}{t_2 - t_1} \quad \text{da cui} \quad \vec{F} \cdot (t_2 - t_1) = m\vec{v}_2 - m\vec{v}_1.$$

Ricordando le definizioni di impulso e di quantità di moto si ha

$$(3) \quad \vec{I} = \vec{q}_2 - \vec{q}_1$$

cioè l'impulso di una forza continua e costante in un certo intervallo di tempo è uguale alla variazione della quantità di moto subita dal corpo.

Se la forza \vec{F} non è costante potremo dire

$$\vec{F} = \frac{\Delta(m\vec{v})}{\Delta t} \quad \text{da cui} \quad \vec{F} \cdot \Delta t = \Delta(m\vec{v})$$

dove il primo membro rappresenta l'impulso della forza \vec{F} nell'intervallo elementare di tempo Δt , mentre il secondo membro rappresenta la variazione della quantità di moto. Pertanto

$$(4) \quad \Delta \vec{I} = \Delta \vec{q}.$$

Se ora ci riferiamo ad un intervallo finito di tempo $t_2 - t_1$, possiamo dividere questo intervallo in tanti tempuscoli $\Delta t_1, \Delta t_2, \dots, \Delta t_n$ in ognuno dei quali la forza rimanga praticamente costante. Sommando gli impulsi che si hanno nei vari intervalli di tempo si ottiene:

$$\vec{I} = \vec{F}_1 \cdot \Delta t_1 + \vec{F}_2 \cdot \Delta t_2 + \dots + \vec{F}_n \cdot \Delta t_n$$

dove

$$\vec{F}_1 \cdot \Delta t_1 = m \vec{a}_m \Delta t_1 = m \frac{(\vec{v}_2 - \vec{v}_1)}{\Delta t_1} \Delta t_1 = m \vec{v}_2 - m \vec{v}_1 \quad \text{ecc.}$$

Sommando tutti gli impulsi si ottiene

$$\vec{I} = m \vec{v}_2 - m \vec{v}_1 + m \vec{v}_3 - m \vec{v}_2 + m \vec{v}_4 - m \vec{v}_3 + \dots + m \vec{v}_n - m \vec{v}_{n-1}$$

cioè

$$\vec{I} = m \vec{v}_n - m \vec{v}_1$$

ponendo

$$\begin{array}{ll} \vec{v}_1 = \vec{v}_i & \text{velocità iniziale della massa } m \\ \vec{v}_n = \vec{v}_f & \text{velocità finale, cioè al tempo } t_2 \end{array}$$

si ottiene

$$(3) \quad \vec{I}(t_1, t_2) = m \vec{v}_f - m \vec{v}_i = \vec{q}(t_2) - \vec{q}(t_1)$$

e quindi anche per una forza variabile si ricava la (3).

Dalle (3), (4) si ricava la seguente regola:

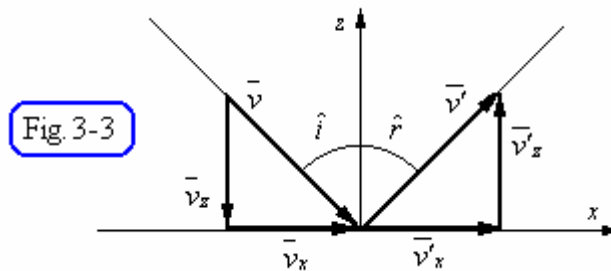
dato un punto materiale di massa m , l'impulso della forza totale \vec{F} (risultante delle forze e delle eventuali forze apparenti del moto relativo) si traduce nella variazione della quantità di moto subita dal corpo, e ciò in un qualunque intervallo di tempo, infinitesimo o finito, e rispetto ad un qualsiasi riferimento.

N. 3 – Equazione di Joule-Clausius

Consideriamo un volume V di gas. Vogliamo trovare la relazione che intercede tra la velocità delle molecole e la pressione esercitata sulle pareti del recipiente in cui il gas è contenuto.

Supponiamo che il gas sia perfetto. Possiamo allora pensare che le molecole siano minuscole sfere perfettamente elastiche e che esse si riflettano elasticamente quando urtano contro le pareti del recipiente secondo le leggi seguenti:

- 1) raggio incidente, raggio riflesso e normale alla superficie riflettente nel punto di incidenza sono complanari;
- 2) l'angolo di incidenza è uguale all'angolo di riflessione;
- 3) il modulo della velocità rimane costante; il componente della velocità parallelo alla parete rimane costante mentre il componente normale delle velocità cambia verso.



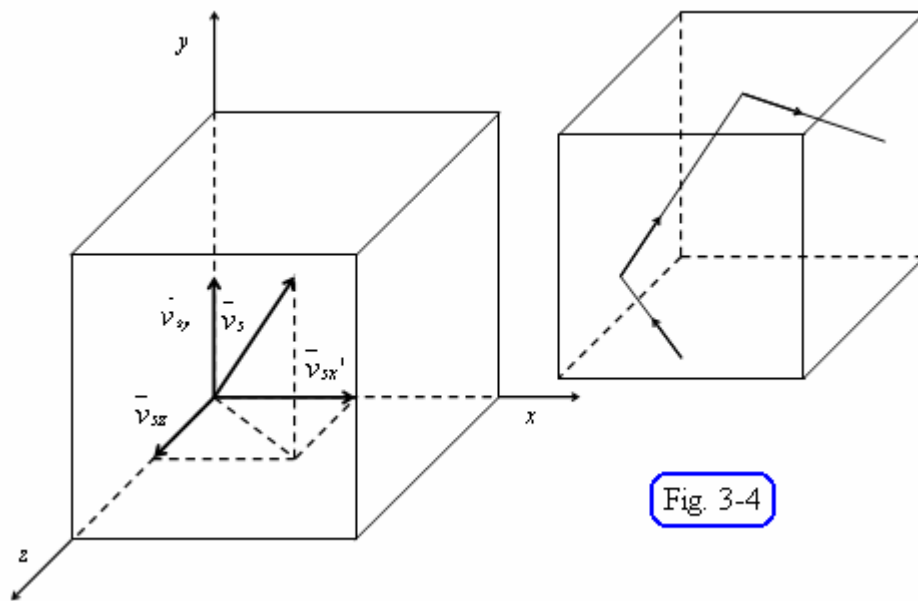
$$(1) \quad \vec{v}_x = \vec{v}'_x \quad ; \quad \vec{v}_z = -\vec{v}'_z .$$

La relazione che stiamo cercando, come vedremo, è data dalla formula di Joule-Clausius

$$pV = \frac{1}{3} N m \bar{v}^2$$

ove N è il numero delle molecole del gas; m è la massa di una singola molecola mentre \bar{v}^2 è il quadrato della velocità quadratica media delle molecole, cioè

$$\overline{v^2} = \frac{v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2}{N} \quad \text{o} \quad \overline{v^2} = \frac{\sum_{s=1}^N v_s^2}{N}.$$



Supponiamo che il recipiente che contiene il gas sia un cubo di lato l . Consideriamo un riferimento cartesiano come è indicato in figura e consideriamo gli urti delle molecole contro la faccia S_x del cubo. Naturalmente, prima di urtare contro la faccia S_x , una molecola può urtare anche contro le pareti laterali del cubo. Indichiamo con \vec{v}_s la velocità vettoriale della generica molecola e con $\vec{v}_{sx}, \vec{v}_{sy}, \vec{v}_{sz}$ i suoi componenti secondo gli assi cartesiani. Siccome abbiamo supposto che gli urti siano elastici, quando questa molecola urta contro la faccia S_x del cubo i componenti \vec{v}_{sy} e \vec{v}_{sz} della velocità rimangono invariati mentre il componente normale \vec{v}_{sx} cambia verso. La variazione della quantità di moto subita dalla molecola sarà

$$\Delta \vec{q} = m\vec{v}'_s - m\vec{v}_s = m(\vec{v}'_{sx} + \vec{v}'_{sy} + \vec{v}'_{sz}) - m(\vec{v}_{sx} + \vec{v}_{sy} + \vec{v}_{sz});$$

da cui

$$\Delta \vec{q} = m\vec{v}'_{sx} - m\vec{v}_{sx} .$$

Poiché $\vec{v}'_{sx} = -\vec{v}_{sx}$ si ricava

$$\Delta \vec{q} = -2m\vec{v}_{sx} ;$$

in modulo si ha

$$(2) \quad \Delta q = 2m \cdot v_{sx} .$$

Ricordando il teorema dell'impulso $\vec{F}\Delta t = m\vec{v}' - m\vec{v}$ possiamo dire che $2mv_{sx}$ è non solo la variazione della quantità di moto subita da una molecola, ma è anche l'impulso che la molecola trasmette alla parete in un urto.

Ora mentre la molecola rimbalza dalla parete S_x alla parete opposta essa urta contro altre particelle e a seguito di questi urti essa rallenta o devia acquistando una diversa velocità vettoriale \vec{v}_s^* .

Ma noi possiamo ignorare che ciò avvenga perché, dato il grandissimo numero di particelle presenti in un piccolo volume, per ogni molecola che rallenta o devia ve ne sarà un'altra che si sostituisce alla prima assumendone la stessa velocità \vec{v}_s . In altre parole la molecola che si muove con questa velocità non è sempre la stessa.

Possiamo quindi pensare che la molecola rimbalzi fra la parete S_x e la parete opposta con velocità \vec{v}_{sx} di modulo costante (anzi, poiché i componenti \vec{v}_{sy} e \vec{v}_{sz} non contano agli effetti della variazione della quantità di moto che stiamo calcolando, possiamo addirittura pensare che la molecola rimbalzi perpendicolarmente sulla faccia S_x senza incontrare le pareti laterali del cubo).

L'intervallo di tempo fra due urti consecutivi contro la stessa faccia S_x sarà

$$\Delta t = \frac{2\ell}{v_{sx}} .$$

Nell'unità di tempo, il numero x di urti di una singola molecola contro la faccia S_x sarà

$$\frac{2\ell}{v_{sx}} : 1_{\text{urto}} = 1_{\text{sec}} : x_{\text{urti}} \quad \rightarrow \quad x = 1 : \frac{2\ell}{v_{sx}}$$

ovvero

$$(3) \quad x = \frac{v_{sx}}{2\ell} .$$

Ne segue che l'impulso trasmesso alla parete S_x dagli urti di una molecola in un secondo sarà

$$(4) \quad I = 2mv_{sx} \frac{v_{sx}}{2\ell} \quad \rightarrow \quad I = m \frac{v_{sx}^2}{\ell} .$$

Poiché per definizione $I = F(t_2 - t_1)$, questa espressione sarà anche la forza media f_m esercitata perpendicolarmente dalla molecola considerata contro la faccia S_x , cioè

$$(5) \quad f_m = m \frac{v_{sx}^2}{\ell} .$$

La forza globale F_m che agisce normalmente contro la faccia S_x è dovuta a tutte le N molecole presenti nel cubo e sarà la somma di N addendi del tipo precedente, ma non tutti esattamente uguali giacché v_{sx} non ha lo stesso valore per tutte le molecole. Possiamo quindi scrivere

$$F_m = \frac{m}{\ell} (v_{1x}^2 + v_{2x}^2 + \dots + v_{Nx}^2) \quad \text{cioè} \quad F_m = \frac{m}{\ell} \sum_{s=1}^N v_{sx}^2$$

Introducendo la velocità quadratica media $\overline{v_x^2} = \frac{\sum_{s=1}^N v_{sx}^2}{N}$ si ha

$$F_m = \frac{Nm}{\ell} \frac{\sum_{s=1}^N v_{sx}^2}{N} \quad \text{ossia} \quad F_m = N \frac{m \overline{v_x^2}}{\ell} .$$

Di conseguenza la pressione p esercitata dal gas contro la faccia S_x del cubo sarà

$$p = \frac{F_m}{\ell^2} = N \frac{m \bar{v}_x^2}{\ell^3} = N \frac{m \bar{v}_x^2}{V}$$

da cui

$$(8) \quad pV = Nm \bar{v}_x^2 = Nm \frac{\sum_{s=1}^N v_{sx}^2}{N}$$

Per il principio di azione e reazione, p è anche la pressione che la parete del recipiente deve esercitare contro il gas per resistere alla pressione degli urti.

Se ora consideriamo gli urti delle molecole contro le pareti ortogonali all'asse y e all'asse z si ritrovano due risultati analoghi:

$$(9) \quad pV = Nm \bar{v}_y^2$$

$$(10) \quad pV = Nm \bar{v}_z^2 .$$

Naturalmente la pressione p ha sempre lo stesso valore perché in un gas in quiete macroscopica p deve essere uguale su tutte le pareti del cubo. Sommando membro a membro le tre relazioni si ottiene

$$pV = \frac{1}{3} Nm \left(\bar{v}_x^2 + \bar{v}_y^2 + \bar{v}_z^2 \right),$$

$$pV = \frac{1}{3} Nm \left(\frac{\sum_{s=1}^N v_{sx}^2}{N} + \frac{\sum_{s=1}^N v_{sy}^2}{N} + \frac{\sum_{s=1}^N v_{sz}^2}{N} \right) ;$$

$$pV = \frac{1}{3} Nm \frac{\sum_{s=1}^N (v_{sx}^2 + v_{sy}^2 + v_{sz}^2)}{N} . \quad \text{Poiché} \quad v_{sx}^2 + v_{sy}^2 + v_{sz}^2 = v_s^2$$

$$\text{si ricava} \quad pV = \frac{1}{3} Nm \frac{\sum_{s=1}^N v_s^2}{N} , \quad \text{infine} \quad pV = \frac{1}{3} Nm \bar{v}^2 .$$

L'espressione $\bar{v}^2 = \frac{v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + \dots + v_N^2}{N}$ è il valor medio dei quadrati delle velocità; la sua radice quadrata v_{qm} si dice velocità quadratica media.

$$\text{Quindi} \quad v_{qm} = \sqrt{\left(\sum_{s=1}^N v_s^2 \right) / N} .$$

La relazione (11) $pV = \frac{1}{3} Nm \bar{v}^2$ è detta formula di Joule-Clausius.

Mettiamo ora a confronto le tre relazioni

$$pV = Nm \bar{v}_x^2, \quad pV = Nm \bar{v}_y^2, \quad pV = Nm \bar{v}_z^2 .$$

Se teniamo presente che la pressione p ha sempre lo stesso valore perché è uguale su tutte le pareti del cubo si ricava

$$\bar{v}_x^2 = \bar{v}_y^2 = \bar{v}_z^2 .$$

La completa casualità del moto delle molecole portava a prevedere a priori questo risultato.

E poiché la velocità quadratica media è data dalla formula

$$\bar{v}^2 = \bar{v}_x^2 + \bar{v}_y^2 + \bar{v}_z^2 \quad \text{si ricava} \quad \bar{v}_x^2 = \bar{v}_y^2 = \bar{v}_z^2 = \frac{1}{3} \bar{v}^2 .$$

OSSERVAZIONE 1

L'equazione di Joule-Clausius stabilisce una relazione tra la grandezza macroscopica p , misurabile sperimentalmente con un opportuno strumento detto manometro, e una grandezza microscopica \bar{v}^2 , definita

astrattamente come opportuna media.

In pratica lo strumento con il quale misuriamo macroscopicamente la pressione segnala automaticamente, istante per istante, la forza media che le molecole esercitano sull'unità di superficie con i loro urti.

OSSERVAZIONE 2

Se ci riferiamo ad una mole di gas, allora il numero N delle molecole coincide con il numero N di Avogadro. D'ora in poi quando ci riferiremo a una mole di gas indicheremo con N il numero di Avogadro. Quindi per una mole di gas perfetto sussiste l'equazione di Joule-Clausius

$$(11) \quad pV = \frac{1}{3} Nm \bar{v}^2.$$

OSSERVAZIONE 3

Consideriamo l'equazione di Joule-Clausius per una mole di gas:

$$pV = \frac{1}{3} Nm \bar{v}^2.$$

Ricordando che Nm è la massa M di questa mole si ottiene

$$p = \frac{1}{3} \frac{M}{V} \bar{v}^2.$$

Poichè $\frac{M}{V}$ è la densità d del gas, si ricava

$$(12) \quad p = \frac{1}{3} d \bar{v}^2$$

Risolvendo si ottiene la velocità quadratica media, che abbiamo indicato con v_{qm} ; quindi

$$v_{qm} = \sqrt{\frac{3p}{d}}.$$

Esempio. Alla temperatura di 0°C e alla pressione di 1 atmosfera la densità dell'idrogeno è $d = 8,99 \cdot 10^{-2} \text{ Kg}_m/\text{m}^3$. Calcolare la velocità quadratica media delle molecole.

Anzitutto esprimiamo la pressione di 1 atmosfera in $P_a = N/m^2$. Si ha

$$\begin{aligned} 1 \text{ atm} &= 13,59 \cdot 76 \frac{\text{g}_p}{\text{cm}^2} = 1033 \frac{\text{g}_p}{\text{cm}^2} = 1,033 \frac{\text{Kg}_p}{\text{cm}^2} = \\ &= 1,033 \cdot 9,81 \frac{\text{N}}{\text{cm}^2} = 10,13 \frac{\text{N}}{\text{cm}^2} = 10,13 \frac{\text{N}}{10^{-4} \text{ m}^2} ; \end{aligned}$$

$$\text{da cui} \quad 1 \text{ atm} = 10,13 \cdot 10^4 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} .$$

Possiamo ora trovare v_{qm} :

$$v_{qm} = \sqrt{\frac{3p}{d}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 10,13 \cdot 10^4}{8,99 \cdot 10^{-2}}} = 1838 \text{ m/s}$$

Si noti che la velocità quadratica media v_{mq} non va confusa con la velocità media \bar{v} , che è la media dei moduli delle velocità molecolari. Infatti riferendosi a due sole molecole si ha:

$$v_{qm} = \sqrt{\frac{v_1^2 + v_2^2}{2}} \quad \text{mentre} \quad \bar{v} = \frac{v_1 + v_2}{2}$$

Possiamo anche vedere che $v_{qm} \geq \bar{v}$. Infatti si ha

$$(13) \quad v_{qm} = \sqrt{\frac{v_1^2 + v_2^2}{2}} = \sqrt{\frac{v_1^2 + v_2^2}{4} + \frac{v_1^2 + v_2^2}{4}} .$$

Ora, poiché è $(v_1 - v_2)^2 \geq 0$, si ricava $v_1^2 + v_2^2 - 2v_1v_2 \geq 0$; da cui $v_1^2 + v_2^2 \geq 2v_1v_2$. Sostituendo nella (13) si ottiene

$$v_{qm} = \sqrt{\frac{v_1^2 + v_2^2}{4} + \frac{v_1^2 + v_2^2}{4}} \geq \sqrt{\frac{v_1^2 + v_2^2}{4} + \frac{2v_1v_2}{4}} = \sqrt{\frac{v_1^2 + v_2^2 + 2v_1v_2}{4}} = \frac{v_1 + v_2}{2}$$

Cioè $v_{qm} > \bar{v}$. Si ha questa relazione nel caso di due sole molecole. Nel caso di un numero enorme di molecole si trova la relazione

$$\bar{v} = v_{qm} \cdot \sqrt{\frac{8}{3\pi}} = 0,92 \cdot v_{qm}.$$

N. 4 – Significato cinetico della temperatura

Consideriamo un gas perfetto costituito da molecole monoatomiche o poliatomiche.

Per una mole di gas l'equazione di Joule-Clausius è:

$$(1) \quad pV = \frac{1}{3} N m \bar{v}^2 \quad \text{ove } N \text{ è il numero di Avogadro}$$

Scriviamo anche l'equazione di stato dei gas perfetti riferita ad una mole

$$pV = RT$$

Confrontando le due equazioni si ottiene

$$\frac{1}{3} N m \bar{v}^2 = RT ; \quad \text{da cui} \quad m \bar{v}^2 = 3 \frac{RT}{N}.$$

Infine

$$(2) \quad \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} \frac{RT}{N}.$$

Ma $\frac{1}{2} m \bar{v}^2$ è l'energia cinetica media di traslazione delle molecole.

Infatti, ricordando che $\overline{v^2} = \frac{v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + \dots + v_N^2}{N} = \frac{\sum_{s=1}^N v_s^2}{N}$ si ha

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{1}{2} m \frac{(v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2)}{N} = \frac{\frac{1}{2} m v_1^2 + \frac{1}{2} m v_2^2 + \dots + \frac{1}{2} m v_N^2}{N}.$$

Cioè $\frac{1}{2} m \overline{v^2}$ è l'energia cinetica media di traslazione delle molecole e la indicheremo con la lettera E_c . Sostituendo nella (2) si ottiene

$$E_c = \frac{3}{2} \frac{R}{N} T$$

da cui (3)
$$T = \frac{2N}{3R} E_c$$

Essa ci dice che la temperatura di un gas perfetto è proporzionale all'energia cinetica media di traslazione delle molecole del gas. Torniamo infine alla relazione

$$(2) \quad \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} \frac{RT}{N}.$$

Poiché $\overline{v^2} = 3\overline{v_x^2} = 3\overline{v_y^2} = 3\overline{v_z^2}$ si ottiene

$$\frac{1}{2} m 3\overline{v_x^2} = \frac{3}{2} \frac{RT}{N}.$$

Semplificando si ottiene
$$\frac{1}{2} m \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} \frac{RT}{N}$$

e analoghe
$$\frac{1}{2} m \overline{v_y^2} = \frac{1}{2} \frac{RT}{N} \quad \frac{1}{2} m \overline{v_z^2} = \frac{1}{2} \frac{RT}{N}.$$

Queste tre equazioni più la (2) racchiudono il principio di equipartizione dell'energia:

“A ciascun grado di libertà compete l'energia cinetica media $\frac{1}{2} \frac{RT}{N}$ delle molecole”.

Infine, ricordando la $pV = \frac{1}{3} Nm \bar{v}^2$ si ha

$$pV = \frac{2}{3} N \cdot \frac{1}{2} m \bar{v}^2 \qquad pV = \frac{2}{3} NE_c$$

da cui

$$p = \frac{2}{3} \frac{N}{V} E_c .$$

Essa mette in evidenza che anche la pressione che le molecole del gas esercitano sulle pareti del recipiente è proporzionale all'energia cinetica media di traslazione delle molecole e inversamente proporzionale al volume V del recipiente.

Consideriamo una mole di gas perfetto; le sue molecole, per definizione, si possono assimilare a minuscole sfere perfettamente elastiche.

Come sappiamo, l'energia cinetica media di traslazione delle molecole è legata alla temperatura assoluta T del gas dalla formula

$$(2) \qquad \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} \frac{RT}{N}$$

ove \bar{v}^2 è il quadrato della velocità quadratica media delle molecole, cioè

$$\bar{v}^2 = \frac{v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + \dots + v_N^2}{N} .$$

Dalla (2) possiamo ricavare la velocità quadratica media delle molecole.

Si ha
$$m\overline{v^2} = 3 \frac{RT}{N}$$

da cui (3)
$$v_{qm} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{Nm}}$$

questa formula, ricavata dallo studio della termodinamica, ci permette anche di calcolare la velocità di agitazione termica v_τ degli elettroni liberi di un conduttore metallico.

Infatti in un conduttore neutro o in equilibrio elettrostatico, gli elettroni liberi si muovono nel metallo all'incirca come le molecole di un gas in un recipiente: questi elettroni urtano contro gli ioni del reticolo cristallino e sono in equilibrio termico con il metallo stesso. Possiamo applicare i risultati della teoria cinetico-molecolare del calore al moto degli elettroni: basta sostituire la massa dell'elettrone alla massa della molecola. Per la velocità di agitazione termica si avrà

$$v_\tau = \sqrt{\frac{3RT}{Nm_e}} .$$

Supponendo che la temperatura del conduttore sia di $300^\circ K$ si ottiene

$$v_\tau = \sqrt{\frac{3 \cdot 8,314 \cdot 300}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 9,11 \cdot 10^{-31}}} = \sqrt{\frac{7482,6}{54,8422}} 10^8 ;$$

$$v_\tau = \sqrt{136,44 \cdot 10^8} = 11,68 \cdot 10^4 \text{ m/s} .$$

Infine $v_\tau = 1,17 \cdot 10^5 \frac{\text{m}}{\text{s}}$: questo è il valore della velocità di agitazione termica degli elettroni liberi.

Vogliamo ora calcolare la velocità quadratica media delle molecole di idrogeno: naturalmente si tratta della velocità di traslazione delle molecole stesse.

Conviene riferirci ad una mole di gas. L'energia cinetica media di traslazione delle molecole è data dalla formula

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} \frac{RT}{N} \quad ; \quad \text{si ricava} \quad \overline{v^2} = 3 \frac{RT}{Nm},$$

e da questa $v_{qm} = \sqrt{\frac{3RT}{Nm}}$ dove $Nm = 2g_m = 0,002 \text{ Kg}_m$.

Supponendo che il gas si trovi alla temperatura di $27^\circ\text{C} = 300^\circ\text{K}$ si ha

$$v_{qm} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8,314 \cdot 300}{2 \cdot 10^{-3}}} = \sqrt{\frac{900 \cdot 8,314}{2 \cdot 10^{-3}}} = \sqrt{450 \cdot 8,314 \cdot 10^3}$$

infine $v_{qm} = 1934 \text{ m/s}$.

N. 5 – Energia cinetica ed energia interna di una mole di gas perfetto

Ricordiamo che l'energia cinetica media di traslazione di un gas perfetto è data dalla formula

$$(1) \quad \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} \frac{R}{N} T.$$

Se ricordiamo che $\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$ e che le velocità quadratiche medie relative ai tre assi sono uguali fra loro possiamo scrivere

$$\overline{v^2} = 3\overline{v_x^2} = 3\overline{v_y^2} = 3\overline{v_z^2} \quad \text{e sostituendo nella (1) si ottiene} \quad \frac{1}{2} m 3\overline{v_x^2} = \frac{3}{2} \frac{R}{N} T$$

cioè

$$E_{CX} = \frac{1}{2} m \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} \frac{R}{N} T$$

$$E_{CY} = \frac{1}{2} m \overline{v_y^2} = \frac{1}{2} \frac{R}{N} T$$

$$E_{CZ} = \frac{1}{2} m \overline{v_z^2} = \frac{1}{2} \frac{R}{N} T .$$

Si ricava il seguente “principio di equipartizione dell’energia”:

“Ad ogni grado di libertà delle molecole corrisponde l’energia cinetica media $E^* = \frac{1}{2} \frac{R}{N} T$ ”.

In base a questo principio, se consideriamo un gas perfetto monoatomico, il quale ha tre gradi di libertà, l’energia cinetica media delle molecole sarà

$$E_C = \frac{3}{2} \frac{R}{N} T .$$

Se consideriamo un gas perfetto biatomico, che ha cinque gradi di libertà, l’energia cinetica media sarà $E_C = \frac{5}{2} \frac{R}{N} T$.

Precisamente l’energia cinetica media di traslazione è $\frac{3}{2} \frac{R}{N} T$ mentre all’energia cinetica media di rotazione corrisponde il valore $\frac{2}{2} \frac{R}{N} T$.

In generale se consideriamo un gas perfetto che ha f gradi di libertà l’energia cinetica media sarà $E_C = \frac{f}{2} \frac{R}{N} T$.

Se consideriamo una mole di gas perfetto e ricordiamo che una mole di gas, qualunque sia la sua natura, contiene N molecole, possiamo ricavare facilmente la sua energia cinetica. Si ottiene rispettivamente

Mole di gas monoatomico	$W = NE_C = \frac{3}{2} RT$
-------------------------	-----------------------------

Mole di gas biatomico	$W = NE_C = \frac{5}{2} RT$
-----------------------	-----------------------------

Mole di gas con f gradi di libertà	$W = NE_C = \frac{f}{2} RT$.
--------------------------------------	-------------------------------

Dal punto di vista della teoria cinetico molecolare del calore, l'energia interna U di un gas perfetto coincide con la somma delle energie cinetiche di tutte le molecole. Infatti l'energia potenziale è nulla perché le molecole sono così distanti fra loro che la forza di coesione molecolare è nulla; ne segue che anche il lavoro compiuto per allontanarle è nullo e così anche la variazione di energia potenziale.

Fatta questa considerazione possiamo dire che l'energia interna di una mole di gas perfetto ha l'espressione

gas monoatomico	$U = \frac{3}{2} RT$
-----------------	----------------------

gas biatomico	$U = \frac{5}{2} RT$
---------------	----------------------

gas con f gradi di libertà	$U = \frac{f}{2} RT$.
------------------------------	------------------------

N. 6 – Variazione della pressione atmosferica con l'altezza.

Vogliamo calcolare la variazione della pressione atmosferica con l'altezza: supponiamo che l'aria sia in equilibrio, che la sua temperatura si mantenga costante fino a una certa altezza h dal suolo e che nella regione considerata la variazione dell'accelerazione di gravità g con la quota sia trascurabile. Fissiamo un riferimento cartesiano $O x y z$ con l'asse z rivolto verso l'alto e l'origine O sulla superficie terrestre e consideriamo una colonna d'aria verticale di sezione unitaria. Per la legge fondamentale dell'idrostatica, valida anche per l'equilibrio dei gas, si ha :

$$(1) \quad \frac{dp}{dz} = -\rho \cdot g$$

dove ρ è la densità dell'aria e il segno $-$ indica che la forza di gravità ha segno opposto all'asse z .

Notiamo che la (1) ci dà la rapidità di variazione della pressione con l'altezza. Dalla (1) si ha:

$$(2) \quad dz = -\frac{1}{\rho g} dp \quad .$$

Integrando dalla quota $z_0 = 0$, dove si ha la pressione p_0 , fino alla quota $z = h$, alla quale corrisponde la pressione p_h , si ha :

$$(3) \quad z - z_0 = -\frac{1}{g} \int_{p_0}^{p_h} \frac{1}{\rho} \cdot dp \quad ,$$

dove la densità ρ non è costante, ma diminuisce con l'altezza.
 Consideriamo ora due straterelli della colonna d'aria aventi la stessa massa M , ma situati a diverse altezze. Essi, per ipotesi, hanno la stessa temperatura, ma lo strato d'aria inferiore è più compresso e quindi esso ha minore volume e maggiore densità.
 Applicando ai due straterelli la legge di Boyle possiamo scrivere:

$$(4) \quad pV = p_0 V_0 \quad .$$

Indicando con ρ e ρ_0 le densità dei due straterelli si ha:

$$M = \rho V \quad \text{ed} \quad M = \rho_0 V_0$$

$$\text{da cui (5)} \quad V = M/\rho \quad \text{e} \quad V_0 = M/\rho_0 \quad .$$

Sostituendo nella (4) la legge di Boyle assume la forma:

$$p = \frac{M}{\rho} = p_0 \frac{M}{\rho_0}$$

$$\text{da cui (6)} \quad \rho_0 : \rho = p_0 : p \quad .$$

La (6) ci dice che negli strati dell'atmosfera terrestre che hanno la stessa temperatura, la densità è proporzionale alla pressione.
 Dalla (6) si ricava:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{p_0}{\rho_0 p} .$$

Sostituendo questa espressione nell'integrale (3) si ha:

$$z - z_0 = -\frac{1}{g} \int_{p_0}^{p_h} \frac{p_0}{\rho_0} \frac{dp}{p} .$$

Tenendo conto che p_0 e ρ_0 sono due costanti si ha:

$$z - z_0 = -\frac{p_0}{\rho_0 g} \ln \frac{p_h}{p_0} , \quad \ln \frac{p_h}{p_0} = -\frac{\rho_0 g}{p_0} (z - z_0) .$$

Ponendo $z - z_0 = h$ si ricava infine:

$$(7) \quad p_h = p_0 \cdot e^{-\frac{\rho_0 g h}{p_0}} .$$

La (7), detta *formula barometrica*, ci dice che la pressione decresce esponenzialmente con l'altezza.

Le ipotesi introdotte, fanno capire che la formula trovata è sufficientemente approssimata entro alcune centinaia di metri; per dislivelli superiori, l'ipotesi isoterma non è più ammissibile e la (7) viene sostituita da formule più o meno empiriche.

Facciamo un esempio di applicazione della (7). Alla temperatura di 0°C e a livello del mare la densità dell'aria è $\rho_0 = 1,293 \text{ kg/m}^3$ e la pressione atmosferica se si assume per g il valore $g = 9,806 \text{ m/s}^2$, è $p_0 = 101.325 \text{ N/m}^2$. trovare il valore della pressione atmosferica alla quota h . Si ha:

$$p_h = 101.325 \exp\left(-\frac{1,293 \cdot 9,806}{101.325} h\right) = 101.325 \cdot e^{-0,000125 \cdot h} .$$

Con una semplice calcolatrice si ha che, nelle condizioni suddette, la pressione atmosferica alla quota di un metro è:

$$p' = 101.312,33 \text{ Pa} \quad (\text{ricordo che } \text{Pa} = 1 \text{ Pascal} = 1 \text{ N/m}^2) .$$

Ricordando che a livello del suolo la pressione atmosferica è $p = 101.325$ Pa, si ricava la differenza $p - p' = 16,67$ Pa;
cioè, per dislivelli non troppo grandi e nelle condizioni supposte, la
pressione atmosferica diminuisce di $12,67 \text{ N/m}^2$ per ogni metro di altezza.

Abbiamo dimostrato la (7) solo perché essa viene richiamata nella
dimostrazione della legge sulla distribuzione maxwelliana delle velocità
molecolari di un gas. E' questo un argomento che tratteremo nel prossimo
paragrafo.

N. 7 – Nozioni preliminari per il calcolo della distribuzione maxwelliana delle velocità delle molecole di un gas.

Vogliamo svolgere alcuni esercizi che, in un altro momento, ci aiuteranno a capire meglio la legge della distribuzione maxwelliana delle velocità delle molecole di un gas perfetto.

- 1) Le velocità di dieci particelle, espresse in m/s, sono:
0; 1,0 ; 2,0 ; 3,0 ; 3,0 ; 3,0 ; 4,0 ; 4,0 ; 5,0 ; 6,0 . Trovare (a) la velocità media; (b) la velocità quadratica media; (c) la velocità più probabile di queste particelle.

- (a) La velocità media è:

$$\bar{v} = \left(\frac{0 + 1,0 + 2,0 + 3,0 + 3,0 + 3,0 + 4,0 + 4,0 + 5,0 + 6,0}{10} \right) \frac{\text{m}}{\text{s}} = 3,10 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

- (b) Il valor medio dei quadrati delle velocità è:

$$\overline{v^2} = \left(\frac{0 + (1,0)^2 + (2,0)^2 + (3,0)^2 + (3,0)^2 + (3,0)^2 + (4,0)^2 + (4,0)^2 + (5,0)^2 + (6,0)^2}{10} \right) = 12,5 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}$$

- (c) abbiamo poi la velocità quadratica media; essa è:

$$v_{\text{qm}} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{\sum_i v_i^2}{10}} = \sqrt{12,50 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}} \quad v_{\text{qm}} = 3,53 \frac{\text{m}}{\text{s}} .$$

- (d) Fra le dieci particelle, quelle che hanno la velocità di 3,0 m/s sono le più numerose; quindi la velocità più probabile di una particella è:

$$v_p = 3,0 \text{ m/s}$$

- 2) Ricordiamo i valori di quattro notevoli integrali definiti, supponendo che

sia $\lambda > 0$:

$$\int_0^{+\infty} e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \quad (\text{int. di Gauss}), \quad \int_0^{+\infty} v^2 \cdot e^{\lambda v^2} dv = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^3}} \quad \text{ove } \lambda > 0 ,$$

$$\int_0^{+\infty} v^3 \cdot e^{-\lambda v^2} dv = \frac{1}{2\lambda^2} , \quad \int_0^{+\infty} v^4 \cdot e^{-\lambda v^2} dv = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^5}} .$$

L'integrale di Gauss è fin troppo noto e quindi non è il caso di darne la dimostrazione. Gli altri tre integrali, nei quali figura la costante $\lambda > 0$ sono quasi analoghi e quindi basta calcolare l'integrale:

$$(1) \quad I = \int_0^{+\infty} v^2 \cdot e^{-\lambda v^2} dv .$$

Poniamo $\sqrt{\lambda} = \mu$ e $\sqrt{\lambda} \cdot v = \mu \cdot v = x$. Si ricava:

$$v = \frac{x}{\mu} \quad \text{e quindi} \quad dv = \frac{1}{\mu} dx .$$

Inoltre, quando $v \rightarrow 0$ anche $x \rightarrow 0$

e quando $v \rightarrow +\infty$ anche $x \rightarrow +\infty$.

L'integrale si trasforma allora come segue:

$$(2) \quad I = \int_0^{+\infty} \frac{x^2}{\mu^2} \cdot e^{-x^2} \frac{1}{\mu} dx = \frac{1}{\mu^3} \int_0^{+\infty} x^2 e^{-x^2} dx .$$

$$\text{Ora} \quad d e^{-x^2} = e^{-x^2} \cdot d(-x^2) = -2x \cdot e^{-x^2} dx ,$$

da cui
$$e^{-x^2} dx = -\frac{1}{2x} d e^{-x^2} .$$

Sostituendo nella (1) si ha un integrale che possiamo risolvere per parti. Precisamente si ha

$$I = -\frac{1}{\mu^3} \int_0^{+\infty} x^2 \frac{1}{2x} \cdot d e^{-x^2} = -\frac{1}{2\mu^3} \int_0^{+\infty} x d e^{-x^2}$$

quindi
$$I = -\frac{1}{2\mu^3} \cdot \left[x e^{-x^2} \right]_0^{+\infty} + \frac{1}{2\mu^3} \int_0^{+\infty} e^{-x^2} dx$$

Tenendo presente che al secondo membro dell'eguaglianza figura l'integrale di Gauss si ottiene:

$$I = -\frac{1}{2\mu^3} \lim_{x \rightarrow +\infty} \frac{x}{e^{x^2}} + \frac{1}{2\mu^3} \lim_{x \rightarrow 0} \frac{x}{e^{x^2}} + \frac{1}{2\mu^3} \frac{\sqrt{\pi}}{2} = \frac{1}{2\mu^3} \frac{\sqrt{\pi}}{2} .$$

Ricordando che $\mu = \sqrt{\lambda}$, riprendendo la (1) si ha

$$(3) \quad I = \int_0^{+\infty} v^2 \cdot e^{-\lambda v^2} dv = \frac{1}{4} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{\lambda^3}} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^3}} .$$

N. 8 – Legge della distribuzione maxwelliana delle velocità delle molecole di un gas.

(Per l'argomento si può consultare Resnick – Halliday Fisica I, pag. 556, Casa Ed. Ambrosiana). Nel paragrafo N. 3 abbiamo trovato una formula che dà la velocità quadratica media delle molecole di un gas perfetto. In particolare per l'idrogeno alla temperatura di 273° K e alla pressione di 1 atm abbiamo trovato $v_{qm} = 1838$ m/s; nel paragrafo N. 5 abbiamo trovato anche un'altra formula, che porta, naturalmente, agli stessi risultati.

Ma la velocità delle molecole variano su un esteso intervallo di valori; per ogni determinato gas, vi è una distribuzione caratteristica delle velocità delle molecole che dipende dalla temperatura. Se tutte le molecole del gas avessero la stessa velocità v , questa condizione non durerebbe molto a lungo, dato che le velocità molecolari cambierebbero in seguito agli urti. Non dobbiamo però aspettarci che molte molecole abbiano velocità $\ll v_{qm}$ (cioè velocità vicino a zero), oppure velocità $\gg v_{qm}$, perché tali valori estremi richiederebbero un seguito di urti preferenziali, e ciò non è verosimile. Clerk Maxwell fu il primo a risolvere il problema della distribuzione più probabile nel caso di un gas costituito da un gran numero di molecole.

La legge di distribuzione delle velocità molecolari nel caso di un gas perfetto contenente N molecole (trovata da Maxwell) è la seguente:

$$(1) \quad N(v) = 4\pi \cdot N \left(\frac{m}{2\pi \cdot KT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot v^2 \cdot e^{-\left(mv^2/2KT\right)} ;$$

Ne daremo la dimostrazione al paragrafo N. 10.

In questa equazione T è la temperatura assoluta del gas, K è la costante di Boltzmann ed m è la massa di una singola molecola. $N(v)$ rappresenta il numero di molecole del gas che hanno la velocità v , quando esso ha la temperatura T ; $N(v)dv$ rappresenta il numero di molecole del gas aventi velocità di modulo compresa tra v e $v + dv$; Per la dimostrazione della legge vedi il testo citato Resnick – Halliday a pag. 609.

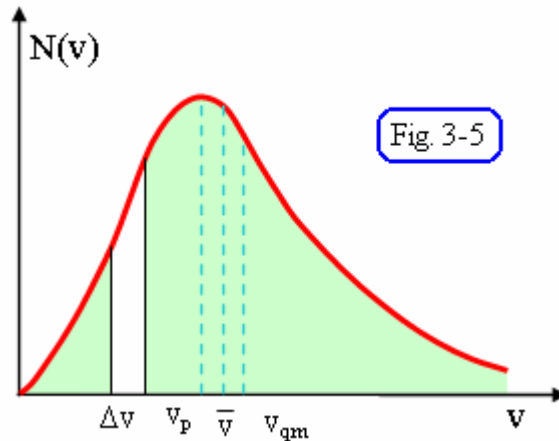
Notiamo che, per un dato gas, la distribuzione delle velocità dipende solamente dalla temperatura. Il numero totale N di molecole contenute nel gas si ricava sommando (cioè integrando) i numeri di molecole che hanno velocità comprese, nei singoli intervalli infinitesimi, dal valore $v = 0$ al valore $v = \infty$, cioè:

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

$N(v)$ è espresso, per esempio in $\frac{\text{molecole}}{\text{m/s}}$.

Nella fig. (3-5) è tracciata la curva di distribuzione maxwelliana delle velocità per un certo numero N di molecole di un gas perfetto.

Il numero di molecole aventi velocità comprese fra v_1 e v_2 è uguale all'area sotto il grafico compresa fra le rette di ascisse v_1 e v_2 . L'area sotto la curva di distribuzione delle velocità è l'integrale dell'equazione della curva data dalla formula (1) ed è uguale al numero totale N delle molecole di gas.

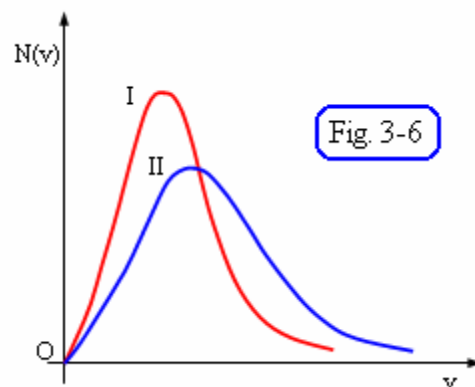


La curva di distribuzione non risulta simmetrica rispetto al suo massimo, la cui ascissa dà il valore delle velocità più probabili v_p . Ciò deriva dal fatto che la velocità più bassa può essere anche uguale a zero, mentre non esiste alcun limite classico per la velocità che qualche molecola può raggiungere. La curva di distribuzione ci dice anche che il numero $N(v)$ di molecole aventi una certa velocità v prima cresce con la velocità delle molecole, raggiunge un massimo in corrispondenza della velocità più probabile v_p e poi diminuisce.

La curva ci dice inoltre che la velocità più probabile v_p è minore della velocità media \bar{v} e questa è minore della velocità quadratica media delle molecole. Per quanto riguarda le molecole, invece, il numero delle molecole che hanno velocità v_p è maggiore del numero di molecole che hanno velocità \bar{v} e questo è maggiore del numero di molecole che si muovono con la velocità quadratica media v_{qm} . In accordo con l'interpretazione molecolare della temperatura, all'aumentare di questa devono pure aumentare le velocità v_p , \bar{v} e v_{qm} . L'intervallo di velocità

tipiche diviene più esteso, cosicché la distribuzione si allarga.

Di conseguenza, per $T_2 > T_1$, mentre l'area compresa sotto la



curva di distribuzione delle velocità rimane costante perché il numero delle molecole rimane sempre lo stesso, la curva deve invece appiattirsi (fig. 3-6). quindi il numero di molecole aventi velocità maggiori di un determinato valore aumenta con l'aumentare della temperatura. Per farsi convinti basta tracciare la retta di equazione $x = v$, dove v è un valore arbitrario; si vedrà allora che l'area della curva posta a destra della retta (e quindi il numero di molecole) è grande quando la temperatura ha il valore $T_1 = T_2$; è più piccola quando la temperatura ha il valore $T_1 < T_2$. Ciò spiega molti fenomeni, come l'incremento del numero di reazioni chimiche quando la temperatura aumenta.

La distribuzione delle velocità molecolari, come mostra la legge di Maxwell, dipende non solo dalla temperatura ma anche dalla massa della molecola. Ad una data temperatura, più piccola è la massa e maggiore è la percentuale di molecole ad alta velocità. Quindi a grandi altitudini è più probabile che sfugga dall'atmosfera terrestre l'idrogeno che non l'ossigeno o l'azoto.

Diamo un'altra informazione sul grafico della distribuzione delle velocità molecolari. Se in ordinate riportiamo non il numero $N(v)$ di molecole che hanno una certa velocità v , ma il rapporto $N(v)/N$ (dove N è il numero totale delle molecole del gas), allora l'area totale sotto la curva fornisce la probabilità che una molecola abbia una velocità compresa fra zero e infinito e vediamo che tutte le velocità sono possibili. Da un punto di vista probabilistico ciò equivale ad una certezza e quindi l'area della superficie sotto la curva è uguale a 1.

Infine, la distribuzione maxwelliana delle velocità delle molecole di un gas va notevolmente d'accordo con i risultati sperimentali se i gas sono in condizioni ordinarie; l'accordo diventa approssimativo se i gas hanno notevoli densità perché, per essi non sono più valide le ipotesi fondamentali della teoria cinetica classica. In tal caso, per la distribuzione delle velocità delle molecole si debbono usare le leggi di Fermi - Dirac o Bose-Einstein, le quali sono dedotte in base ai principi della fisica quantistica. Queste distribuzioni quantistiche vanno ottimamente d'accordo con i dati sperimentali quando le distribuzioni classiche non sono più valide.

Concludendo, per la legge di Maxwell sulla distribuzione delle velocità molecolari vi sono limiti di validità che possono essere superate solo con una impostazione quantistica del fenomeno.

N.9 – Formule delle velocità v_p , \bar{v} , v_{qm} nella distribuzione maxwelliana delle velocità molecolari di un gas.

a) Supponiamo che si voglia trovare la velocità media \bar{v} di un piccolo numero N di molecole, sapendo che n_1 hanno velocità v_1 , n_2 velocità v_2 , ed n_p velocità v_p , con $n_1 + n_2 + \dots + n_p = N$. Basta applicare la formula:

$$(1) \quad \bar{v} = \frac{\sum_{s=1}^p n_s v_s}{N}$$

Una considerazione perfettamente analoga si fa se il numero N di molecole è molto grande. Si moltiplica il numero di particelle comprese in ogni intervallo di velocità per una velocità v , caratteristica di tale intervallo; si sommano i prodotti relativi a tutti gli intervalli e si divide per il numero N delle particelle. Sostituendo la somma con gli integrali si ottiene:

$$(*) \quad \bar{v} = \left(\int_0^{\infty} N(v) v \cdot dv \right) / N$$

$$\text{da cui} \quad (2) \quad N \cdot \bar{v} = \int_0^{\infty} N(v) v \cdot dv .$$

Se ora nella legge di Maxwell (pag. 93) si pone $m / 2KT = \lambda > 0$ si ottiene:

$$(3) \quad N(v) = 4\pi \cdot N \cdot \left(\frac{\lambda}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \cdot e^{-\lambda v^2} .$$

Sostituendo l'espressione di $N(v)$ nell'integrale della (2) si ha:

$$N \bar{v} = 4\pi \cdot N \left(\frac{\lambda}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \int_0^{\infty} v^2 \cdot e^{-\lambda v^2} \cdot v \cdot dv ,$$

ove si è tenuto conto del fattore costante. Semplificando si ha:

$$(4) \quad \bar{v} = 4\pi \cdot N \cdot \left(\frac{\lambda}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \int_0^{\infty} v^3 \cdot e^{-\lambda v^2} \cdot dv \quad .$$

Ma l'integrale I che figura a secondo membro della (3) è noto, precisamente:

$$I = \int_0^{+\infty} v^3 \cdot e^{-\lambda v^2} \cdot dv = \frac{1}{2\lambda^2} \quad ;$$

Sostituendo nella precedente relazione si ottiene:

$$\bar{v} = 4\pi \cdot N \cdot \left(\frac{\lambda}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{1}{2\lambda^2} = 2\pi \cdot \pi^{-\frac{3}{2}} \cdot \lambda^{\frac{3}{2}} \cdot \lambda^{-2} = 2\pi^{-\frac{1}{2}} \cdot \lambda^{-\frac{1}{2}} = \frac{2}{\sqrt{\pi\lambda}} \quad .$$

Ricordando che $\lambda = \frac{m}{2K \cdot T}$ si ha:

$$\bar{v} = 2 \cdot \sqrt{\frac{m\pi}{2K \cdot T}} = 2 \cdot \sqrt{\frac{2K \cdot T}{m\pi}} \quad ;$$

e quindi

$$(5) \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8}{\pi} \cdot \frac{KT}{m}} \cong 1,59 \cdot \sqrt{\frac{KT}{m}} \quad .$$

b) Calcoliamo ora la velocità quadratica media v_{qm} delle molecole.

Sappiamo che essa è uguale alla radice quadrata della media aritmetica $\overline{v^2}$ del quadrato della velocità. Per un piccolo numero N di molecole, se indichiamo con n_1, n_2, \dots, n_p le molecole che hanno rispettivamente le velocità v_1, v_2, \dots, v_p si ha:

$$v_{qm} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\left(\sum_{k=1}^p n_k \cdot v_k^2\right) / N} \quad .$$

Nel nostro caso, ripetendo il ragionamento fatto al punto (a), il valor medio del quadrato delle velocità è dato dalla formula:

$$\overline{v^2} = \left(\int_0^\infty N(v) \cdot v^2 \cdot dv \right) / N \quad \text{da cui} \quad N \overline{v^2} = \int_0^\infty N(v) \cdot v^2 \cdot dv .$$

Ricordando l'espressione di $N(v)$ data dalla (3), cioè

$$N(v) = 4\pi \cdot N \cdot \left(\frac{\lambda}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \cdot e^{-\lambda v^2} \quad \text{con} \quad \lambda = \frac{m}{2K \cdot T} ,$$

$$\text{si ha:} \quad (6) \quad N \overline{v^2} = 4\pi \cdot N \cdot \left(\frac{\lambda}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \int_0^\infty v^4 \cdot e^{-\lambda v^2} \cdot dv .$$

$$\text{Ricordiamo ora che:} \quad \int_0^\infty v^4 \cdot e^{-\lambda v^2} \cdot dv = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^5}} ;$$

sostituendo nella relazione (6) e semplificando la N si ha:

$$\overline{v^2} = 4\pi \cdot \left(\frac{\lambda}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^5}} \quad \overline{v^2} = \frac{3}{2} \pi \lambda^{\frac{3}{2}} \cdot \pi^{-\frac{3}{2}} \cdot \pi^{\frac{1}{2}} \cdot \lambda^{-\frac{5}{2}} ,$$

$$\text{da cui} \quad \overline{v^2} = \frac{3}{2} \lambda^{-1} \quad \rightarrow \quad \overline{v^2} = \frac{3}{2\lambda} .$$

Ricordando che $\lambda = \frac{m}{2K \cdot T}$ si ottiene:

$$\overline{v^2} = \frac{3}{2} \cdot \frac{2K \cdot T}{m} \quad \rightarrow \quad \overline{v^2} = 3 \frac{KT}{m} ;$$

$$\text{e quindi} \quad (7) \quad v_{qm} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{3} \cdot \sqrt{\frac{KT}{m}} \cong 1,73 \cdot \sqrt{\frac{KT}{m}} .$$

c) La velocità più probabile v_p è la velocità per la quale la funzione di distribuzione $N(v)$ assume il suo valore massimo. Dal momento che la curva non presenta punti di flesso orizzontali, tale velocità è determinata dalla condizione:

$$(8) \quad \frac{dN(v)}{dv} = 0 .$$

Calcoliamo questa derivata ricordando che:

$$N(v) = 4\pi \cdot N \cdot \left(\frac{\lambda}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 \cdot e^{-\lambda v^2} \quad \text{ove} \quad \lambda = \frac{m}{2K \cdot T} .$$

Scrivendo più semplicemente $N(v) = C \cdot v^2 \cdot e^{-\lambda v^2}$ si ha:

$$C \frac{d(v^2 \cdot e^{-\lambda v^2})}{dv} = 0 \quad \text{ossia} \quad (9) \quad \frac{d(v^2 \cdot e^{-\lambda v^2})}{dv} = 0 .$$

$$\text{Si ottiene:} \quad 2v \cdot e^{-\lambda v^2} + v^2 \cdot \frac{d}{dv}(e^{-\lambda v^2}) = 0$$

$$\text{da cui:} \quad 2v \cdot e^{-\lambda v^2} + v^2 \cdot e^{-\lambda v^2} \cdot (-2\lambda v) = 0 \rightarrow 2v - 2\lambda v \cdot v^2 = 0 ,$$

$$v^2 = \frac{1}{\lambda} \quad \text{cioè} \quad v^2 = \frac{2KT}{m} ,$$

$$\text{e quindi:} \quad (10) \quad v_p = \sqrt{2} \cdot \sqrt{\frac{KT}{m}} \cong 1,41 \sqrt{\frac{KT}{m}} .$$

Osservando le espressioni di v_p , \bar{v} , v_{qm} date rispettivamente dalle formule (10), (5), (7) si nota che:

$$v_p < \bar{v} < v_{qm} .$$

Dalle (5), (7) subito si ricava il rapporto tra le due velocità \bar{v} e v_{qm} .
Si ha:

$$\frac{\bar{v}}{v_{qm}} = \sqrt{\frac{8}{\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} \quad \text{e quindi} \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} \cdot v_{qm} = 0,92 \cdot v_{qm} .$$

Si trova così la formula accennata alla fine del paragrafo N. 3.

Per fare un'ultima considerazione, dobbiamo sottolineare come, per opera di Maxwell e di Boltzmann, le leggi statistiche, legate al concetto di probabilità, fanno per la prima volta il loro ingresso in fisica. Si tratta di leggi che permettono di prevedere lo stato di un sistema e il suo evolversi nel tempo non più con assoluta certezza, come per le leggi deterministiche, bensì con una certa probabilità.

Forse il massimo delle nostre conoscenze può essere espresso solo in termini di probabilità; diciamo forse in quanto questa probabilità potrebbe derivare dalla difficoltà di conoscere in modo puntuale tutti gli aspetti del complesso mondo della natura.

Oggi il calcolo delle probabilità viene sistematicamente applicato non solo alla Fisica, ma anche in molti problemi riguardanti la biologia, l'astronomia, la genetica, l'economia e le scienze sociali. (La considerazione è tratta dal testo PHISYCA 2 di Caforio – Ferilli; Le Monnier).

Nel 1926 il fisico Stern verificò sperimentalmente che la legge della distribuzione maxwelliana delle velocità molecolari di un gas è esatta e tutte le perplessità suscitate dalla legge vennero a cadere.

N. 10 - Legge di Maxwell sulla distribuzione delle velocità molecolari di un gas ad una data temperatura.

Possiamo ricavare la legge di Maxwell sulla distribuzione delle velocità molecolari di un gas ad una data temperatura seguendo il ragionamento di Boltzmann (1876) (vedi R. Resnick e D. Halliday – Fisica I pag. 609; Casa Ed. Ambrosiana).

Consideriamo un campo gravitazionale uniforme \vec{g} agente su un gas perfetto mantenuto a temperatura costante T . Il numero n di molecole per unità di volume diminuirà con l'altezza z secondo la legge della pressione atmosferica:

$$(1) \quad p_h = p_o \cdot e^{-\rho_o g h / p_o} .$$

Da quello che sappiamo sull'interpretazione cinetico-molecolare della temperatura, la legge di distribuzione delle velocità, che supponiamo di non conoscere ancora, deve essere la stessa a qualsiasi quota perché essa dipende solo dalla temperatura. Tuttavia tale legge deve essere anche strettamente connessa alla diminuzione di n con la quota z . Solo analizzando questo aspetto della distribuzione delle velocità possiamo ricavare la sua legge.

Supponiamo che l'unità di volume sia un cubetto avente base unitaria e compreso fra le quote z e $z + dz$. Il numero di molecole che esso contiene è n e il suo peso è $n \cdot m g \cdot dz$, dove m è la massa di una singola molecola. Per l'equilibrio il peso di questo cubetto di sezione unitaria deve eguagliare la differenza di pressione fra z e $z + dz$, cioè :

$$(2) \quad n \cdot m g \cdot dz = -dp ,$$

dove il segno $-$ indica che la pressione p diminuisce all'aumentare di z .

Ora l'equazione di stato dei gas perfetti per n_0 moli è $pV = n_0 RT$.

Se indichiamo con a la massa del gas e con N_1 il numero di molecole che essa contiene, l'equazione di stato si può scrivere nella forma:

$$(3) \quad pV = N_1 K T \quad \text{ove } K \text{ è la costante di Boltzmann.}$$

Nel nostro caso, si ha un volume unitario di gas per il quale è $V = 1$ ed $n = N_1$; ne segue che l'equazione di stato (3) per questo volume unitario è:

$$(4) \quad p = n \cdot K T .$$

Tenendo conto che la temperatura T del gas è costante mentre n varia con la quota z , differenziando la (4) si ha:

$$(5) \quad dp = K T \cdot dn .$$

ricavando dp dalla (2) e sostituendo nella (5), si ha:

$$KT \cdot dn = -n \cdot mg \cdot dz \quad \rightarrow \quad (6) \quad \frac{dn}{n} = -\frac{mg}{KT} dz .$$

Integrando la (6) si ottiene:

$$\ln \frac{n}{C} = -\frac{mg}{KT} z \quad \text{ove } C = \text{costante di integrazione.}$$

Prendendo le potenze di base e dei singoli membri dell'equazione ottenuta si ha:

$$(7) \quad n = C \cdot e^{-mg \cdot z / KT} .$$

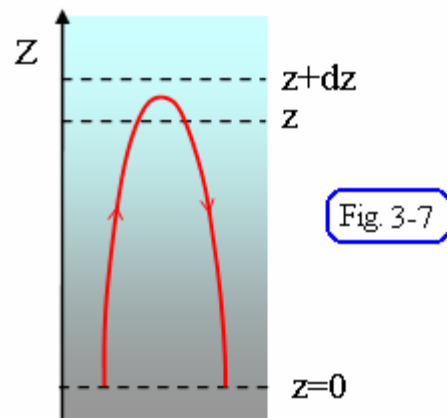
Possiamo calcolare la variazione di n nell'andare da z a $z + dz$ differenziando la (7); ricordando che T è costante si ha:

$$dn = C \cdot e^{-mg \cdot z / KT} d\left(-\frac{mg \cdot z}{KT}\right) = -\frac{mg}{KT} C \cdot e^{-mg \cdot z / KT} dz .$$

Introducendo una nuova costante C_1 possiamo scrivere:

$$(8) \quad dn = -C_1 \cdot e^{-mg \cdot z / KT} dz .$$

Ora, nel caso dell'atmosfera, questa variazione del numero di molecole per unità di volume è dovuta alla variazione di quota z , perché gli strati superiori dell'atmosfera sono meno compressi e quindi meno densi degli strati sottostanti. Ma nel caso di una massa gassosa contenuta in un recipiente, la variazione di quota non produce variazioni di densità. Dobbiamo allora pensare che la diminuzione del numero di molecole n nell'intervallo dz è dovuta al fatto che per $z = 0$ (che potrebbe essere una qualsiasi altra quota di riferimento) vi sono alcune molecole dirette verso l'alto che possono giungere a quota z , ma non a quota $z + dz$ e per le quali le componenti



verticali della velocità assumono valori compresi nell'intervallo $v_z, v_z + dv_z$. Per ora chiameremo queste particelle “molecole speciali”. In altre parole tali molecole superano appena la quota z diretta verso l'alto, poi cambiano direzione discendendo di nuovo sotto la quota z , come è indicato in fig. 3-7.

Se invece consideriamo le molecole che attraversano lo strato dz (dal basso in alto o in senso contrario) o le molecole che non arrivano mai a tale strato, esse non possono contribuire alla diminuzione dn data dall'equazione (8). Se ci riferiamo all'unità di superficie, la rapidità con la quale le molecole speciali lasciano la quota $z = 0$ per arrivare alla generica quota z è:

$$v_z \cdot n(v_z) \cdot dv_z ,$$

quindi $n(v_z)dv_z$ è il numero di molecole per unità di volume che hanno componenti verticali della velocità di valore compreso tra v_z e $v_z + dz$. Ora la rapidità per unità di superficie con la quale le molecole speciali raggiungono la quota z , ma non la quota $z + dz$ è proporzionale alla differenza dell'affollamento molecolare dn tra le quote z e $z + dz$, ossia è proporzionale a:

$$(9) \quad dn = v_z \cdot n(v_z) \cdot dv_z = C_1 \cdot e^{-mg \cdot z / KT} \cdot dz ,$$

dove la costante C_1 è indipendente da z .

L'equazione (9) è l'equazione che definisce $n(v_z)$; la sua variazione dn è prodotta dalle sole molecole speciali. Per queste molecole il principio di conservazione dell'energia fornisce:

$$(a) \quad \frac{1}{2} m \cdot v_z^2 = mg \cdot z$$

$$e \quad mv_z \cdot dz = mg \cdot dz , \quad \text{da cui} \quad (b) \quad g \cdot dz = v_z \cdot dv_z .$$

Sostituendo (a) e (b) nella (9) si ha:

$$v_z \cdot n(v_z) dv_z = -\frac{C_1}{g} \cdot e^{-mv_z^2 / 2KT} \cdot v_z dv_z$$

Semplificando e tenendo presente che la g è costante si ha

$$(10) \quad n(v_z) \cdot dv_z = C_0 \cdot e^{-mv_z^2/2KT} \cdot dv_z ,$$

dove $n(v_z)dv_z$, come abbiamo già detto, è il numero di molecole per unità di volume per le quali le componenti verticali della velocità variano fra v_z e v_z+dv_z .

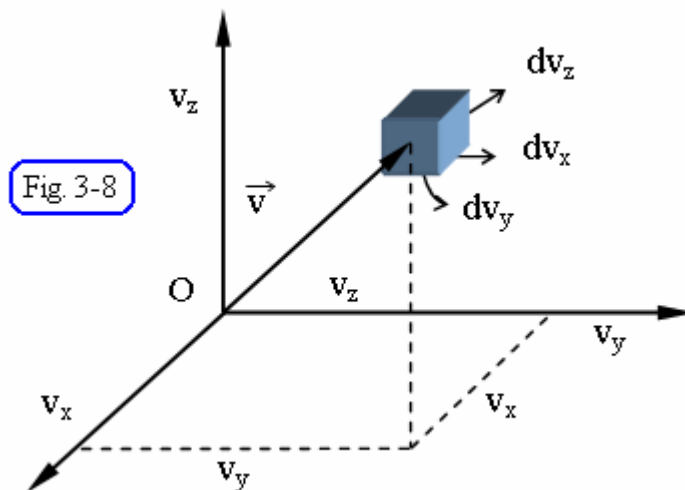
L'equazione (10) non contiene né g né z . Possiamo allora applicare l'equazione ad un gas per il quale sia $g = 0$ o per il quale sia trascurabile ogni effetto gravitazionale. In tal caso la direzione verticale, coincidente con quella dell'asse z , non ha più alcun significato particolare, cioè la distribuzione per una componente della velocità deve essere la stessa per qualsiasi altra componente, dato che non vi è alcuna direzione privilegiata per un gas in equilibrio sottratto ad azioni esterne. Così possiamo scrivere:

$$(11) \quad n(v_x) \cdot dv_x = \cos t \cdot e^{-mv_x^2/2KT} \cdot dv_x ,$$

$$(12) \quad n(v_y) \cdot dv_y = \cos t \cdot e^{-mv_y^2/2KT} \cdot dv_y .$$

Ora la formula della distribuzione delle velocità secondo Maxwell deve essere espressa in funzione di v anziché delle componenti separate v_x , v_y e v_z . Non abbiamo invece problemi sulla direzione di \vec{v} dato che la abbiamo assunta completamente casuale.

Possiamo rappresentare qualsiasi vettore velocità \vec{v} come un vettore spiccato dall'origine O di un riferimento cartesiano e le cui proiezioni sugli assi coordinati v_x , v_y , v_z siano rispettivamente v_x , v_y , v_z . Si dice comunemente che gli assi di questo riferimento definiscono uno spazio delle velocità, che ha una somiglianza formale con l'ordinario spazio dei tre assi



x , y , z ; ma le coordinate di un punto dello spazio delle velocità forniscono non la posizione spaziale di una molecola di gas, ma le componenti della velocità della molecola stessa. Rappresentiamo nella figura 3-8 un piccolo elemento di volume $dv_x dv_y dv_z$ nello spazio delle velocità. Un punto di questo elemento di volume corrisponde ad una particella le cui componenti della velocità sono comprese tra v_x e $v_x + dv_x$, v_y e $v_y + dv_y$, v_z e $v_z + dv_z$.

Possiamo considerare il numero $n(v_z)$ nell'equazione (10) come la probabilità che una data molecola abbia la componente della velocità parallela all'asse z compresa nell'intervallo v_z e $v_z + dv_z$; considerazioni analoghe possiamo fare per $n(v_x)$ ed $n(v_y)$. Allora la probabilità che una data molecola abbia tutte e tre le componenti della velocità comprese nei suddetti intervalli, cioè la probabilità che la punta del vettore \vec{v} giaccia all'interno dell'elemento di volume rappresentato in fig. (8) è uguale al prodotto delle tre probabilità (indipendenti fra di loro) date dalle equazioni (10), (11) e (12), cioè:

$$(13) \quad \text{cost} \cdot e^{-mv_x^2/2KT} \cdot e^{-mv_y^2/2KT} \cdot e^{-mv_z^2/2KT} \cdot dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z.$$

Essendo $v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = v^2$, la probabilità che la punta del vettore \vec{v} si trovi all'interno dell'elemento di volume considerato è:

$$(14) \quad \cos t \cdot e^{-mv^2/2KT} \cdot (dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z) .$$

La quantità entro le parentesi è un cubetto nello spazio delle velocità. Poiché nella legge di distribuzione delle velocità di Maxwell non ci interessa la direzione delle velocità delle molecole, ma solo il loro modulo, è conveniente sostituire a questo cubetto un altro elemento di volume corrispondente a tutte le molecole aventi velocità comprese fra v e $v + dv$, qualunque sia la direzione con cui le molecole si muovono. Questo nuovo elemento di volume non sarà più un cubetto, ma una scorza sferica compresa fra due superfici sferiche concentriche di raggi v e $v + dv$. Il volume di questa scorza, di spessore dv , sarà quindi $4\pi v^2 dv$.

Sostituendo ora l'elemento di volume $(dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z)$ con l'elemento equivalente $4\pi v^2 dv$, la (14) fornisce il numero di molecole per unità di volume aventi velocità comprese fra v e $v + dv$. Poiché questo numero non è altro che $n(v)dv$, possiamo scrivere:

$$(15) \quad n(v) \cdot dv = \cos t \cdot e^{-mv^2/2KT} \cdot 4\pi \cdot v^2 \cdot dv , \quad \text{da cui}$$

$$(16) \quad n(v) = C \cdot v^2 \cdot e^{-mv^2/2KT} \quad \text{ove } C = \text{costante}$$

Se integriamo la (16) con una integrazione estesa a tutte le possibili velocità con modulo compreso tra 0 e ∞ , otteniamo semplicemente il numero di molecole per unità di volume, dato che esse hanno tutte le possibili velocità. Si ha quindi:

$$\int_0^{\infty} n(v) \cdot dv = n \quad \text{ossia} \quad \int_0^{\infty} C \cdot v^2 \cdot e^{-mv^2/2KT} \cdot dv = n .$$

Ponendo l'integrale $m/2KT = \lambda$ possiamo scrivere:

$$C \int_0^{\infty} v^2 \cdot e^{-\lambda v^2} \cdot dv = n .$$

Ricordando il valore di questo integrale (vedi N. 7) e il significato di λ si ha:

$$C \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^3}} = n \quad \rightarrow \quad \frac{C}{4\pi} \sqrt{\frac{\pi^3}{\lambda^3}} = n \quad \rightarrow$$

$$C = 4\pi \left(\frac{\lambda}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot n \quad \text{infine} \quad C = 4\pi \cdot n \left(\frac{m}{2\pi \cdot KT} \right)^{\frac{3}{2}} .$$

Sostituendo l'espressione di C nella (16) si ottiene:

$$(17) \quad n(v) = 4\pi \cdot n \left(\frac{m}{2\pi \cdot KT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot v^2 \cdot e^{-mv^2/2KT} .$$

Consideriamo ora un numero finito N di molecole contenuto in un recipiente di volume V e moltiplichiamo entrambi i membri dell'equazione (17) per V . Evidentemente si ha che:

$nV = N$, cioè il prodotto nV è il numero totale N delle molecole di gas contenute nel volume V ,
mentre $n(v)V$ è il numero $N(v)$ di molecole che hanno velocità v .
Si ottiene così l'equazione di Maxwell:

$$N(v) = 4\pi \cdot N \left(\frac{m}{2\pi \cdot KT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot v^2 \cdot e^{-mv^2/2KT} .$$

CAPITOLO QUARTO

N. 1 – Rappresentazione grafica del lavoro compiuto da un gas.

Consideriamo un gas a pressione costante (fig. 4-1). Sia p_e la pressione esterna esercitata da una forza F applicata al pistone (ad esempio un peso poggiato su di esso): essa è data dalla formula $p_e = \frac{F}{S}$. Sia p_i la pressione interna esercitata dagli urti delle molecole del gas contro le pareti del recipiente e quindi sotto il pistone.

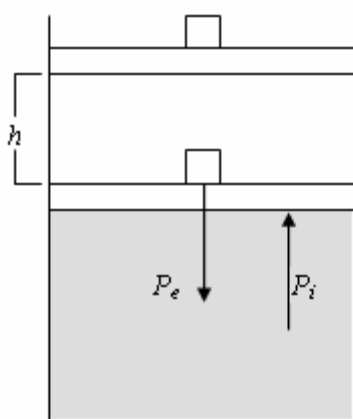


Fig. 4-1

In condizioni di equilibrio le due pressioni sono uguali:

$$(1) \quad p_e = p_i = p = \frac{F}{S}$$

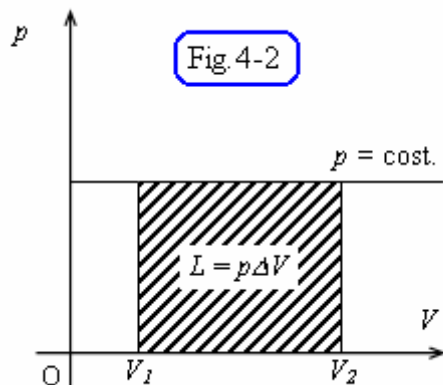
Se riscaldiamo il gas la pressione interna aumenta, e diventa maggiore della pressione esterna e il pistone si solleva fino a che le due pressioni non si facciano nuovamente equilibrio; ma, se il riscaldamento è molto lento, possiamo pensare che durante la trasformazione le due pressioni siano praticamente uguali. Ne segue che il lavoro compiuto dal gas per

sollevare il pistone sarà:

$$(2) \quad L = Fh \quad . \quad \text{Poiché} \quad F = p_i S, \quad \text{cioè} \quad F = pS,$$

sostituendo nella formula precedente si ha:

$$L = pSh = p\Delta V = p(V_2 - V_1)$$



Se ci riferiamo al piano di Clapeyron, riportando il volume in ascisse e la pressione in ordinate e indichiamo con V_1 il volume iniziale e con V_2 il volume finale, il lavoro compiuto dal gas è dato dall'area del rettangolo che ha per base $\Delta V = V_2 - V_1$ e per altezza $p = \text{cost.}$ (fig. 4-2).

Inoltre il lavoro sarà positivo se il gas si espande, cioè se $V_2 >$

V_1 (riscaldamento), sarà negativo se il gas si contrae, cioè se $V_2 < V_1$ (raffreddamento a pressione costante).

Consideriamo ora una trasformazione isoterma, data la formula $pV = K$ (Legge di Boyle). Indichiamo con p_e la pressione esterna esercitata dai pesi appoggiati sul pistone ossia dalla forza applicata ad esso, e con p_i la pressione interna dovuta agli urti delle molecole del gas contro le pareti del recipiente in cui esso è contenuto.

In condizioni di equilibrio le due pressioni sono uguali: $p_e = p_i = \frac{F}{S}$.

Se togliamo qualche pesetto la pressione esterna diminuisce e diventa minore della pressione interna e il gas si espande. Però, man mano che il gas si espande, la pressione interna diminuisce anch'essa e dopo un po' di tempo si ristabilisce l'equilibrio in cui le due pressioni sono di nuovo uguali:

$p_e = p_i$. Se l'espansione è infinitamente lenta, in ogni istante si ha che $p_e = p_i$ e quindi non è necessario fare distinzione fra le due pressioni.

Togliamo ora gradualmente alcuni pesetti e consideriamo l'espansione dal volume iniziale V_1 al volume finale V_2 .

Il lavoro compiuto dal gas non è $L = p\Delta V$, perché la pressione va man mano diminuendo.

Allora dobbiamo dividere il lavoro in tante fasi elementari, in ognuna delle quali la pressione rimanga

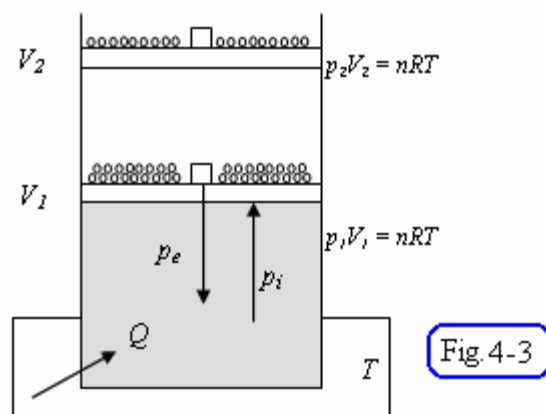
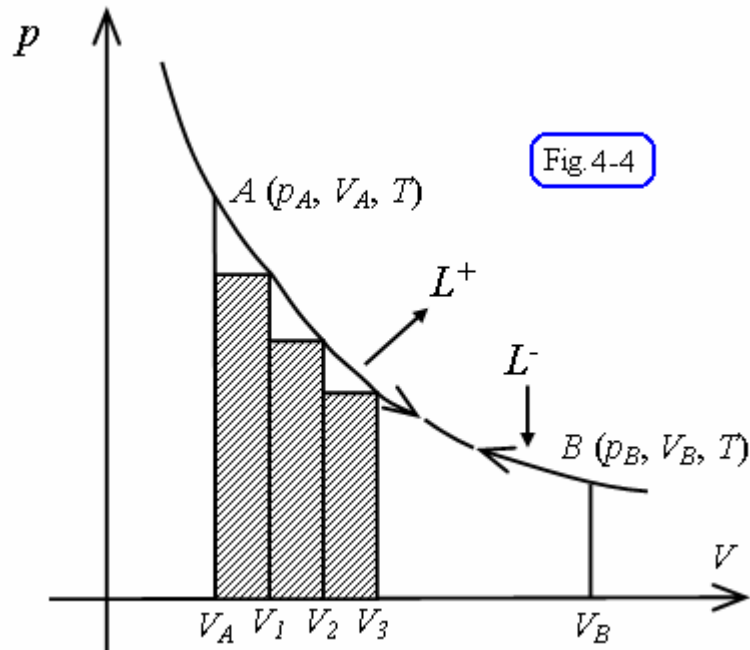


Fig 4-3

praticamente costante. Si ricade così nel caso precedente e si avrà

$$L_t = \Delta L_1 + \Delta L_2 + \Delta L_3 + \dots + \Delta L_n$$



ossia

$$L_t = p_1 \Delta V_1 + p_2 \Delta V_2 + p_3 \Delta V_3 + \dots + p_n \Delta V_n .$$

Se ci riferiamo al piano di Clapeyron, la trasformazione termodinamica dallo stato A allo stato B è data da un arco di iperbole equilatera. Ogni lavoro elementare è dato dall'area di una strisciolina e il lavoro totale è dato dall'area del plurirettangolo inscritto nella curva ed è tanto più approssimato quanto più piccole sono le variazioni di volume ΔV_i . Passando al limite, il lavoro compiuto dal gas è dato dall'area del trapezoide che ha come base maggiore la pressione iniziale p_A , come base minore la pressione finale p_B e come altezza la variazione di volume $\Delta V = V_B - V_A$.

Quindi

$$L = A_{\text{Trapezoide}} .$$

Inoltre il lavoro è positivo se il gas si espande, cioè se $V_2 - V_1 > 0$, è negativo se il gas viene compresso, cioè se $V_1 - V_2 < 0$. Una trasformazione si dice ciclica quando lo stato iniziale del gas coincide con quello finale.

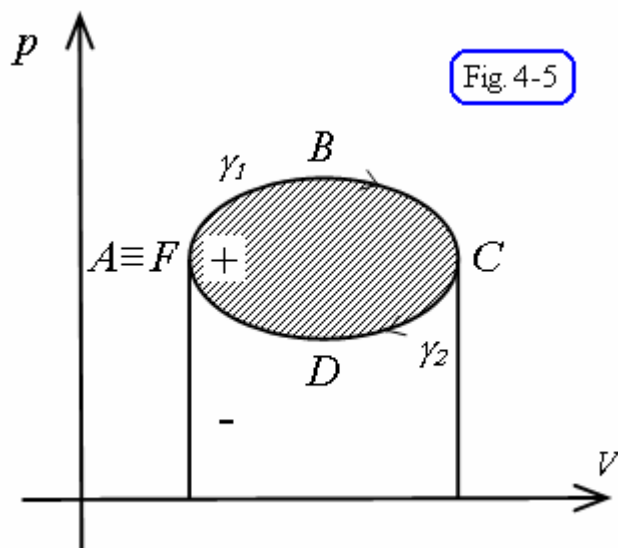


Fig. 4-5

In tal caso il gas passa attraverso alcuni stati intermedi. La curva che rappresenta la trasformazione ciclica si dice «ciclo». Consideriamo il lavoro dallo stato A allo stato C attraverso la trasformazione γ_1 ; esso è dato dall'area della superficie al di sotto della curva stessa ed è positivo

perché il gas si espande: $L_{AC(\gamma_1)} > 0$.

Il lavoro dallo stato C allo stato $A \equiv F$ attraverso la trasformazione γ_2 è dato dall'area della superficie al di sotto della curva γ_2 , ed è negativo perché il gas viene compresso: $L_{CA(\gamma_2)} < 0$.

Il lavoro del ciclo, infine, è dato dall'area della superficie racchiuso fra le due curve γ_1 e γ_2 , ed è positivo.

Altro esempio:
consideriamo una trasformazione isoterma, rappresentata da un arco di iperbole equilatera di estremi A e B . Poi, mantenendo costante la pressione, raffreddiamo il gas fino a riportarlo al volume iniziale V_A . Infine riscaldiamo il gas a volume costante fino a portarlo alla pressione iniziale p_A .
Il lavoro compiuto dal gas

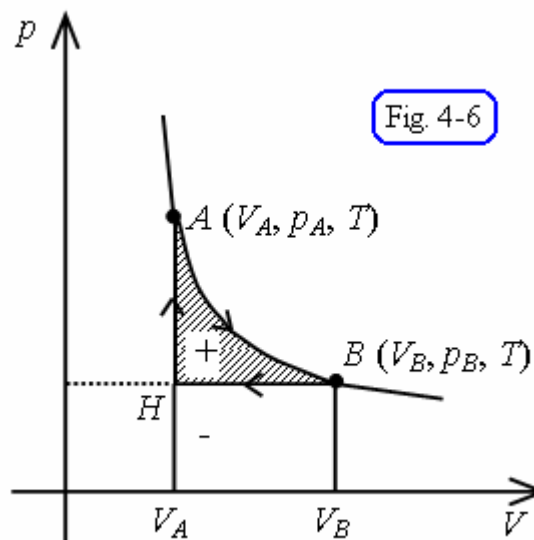


Fig. 4-6

è positivo ed è dato dall'area del triangolo mistilineo (ABH).

N. 2 – Il principio di equivalenza

In molti fenomeni fisici si ha trasformazione di lavoro in calore o, viceversa, di calore in lavoro, ma in generale queste trasformazioni sono accompagnate da altri fenomeni.

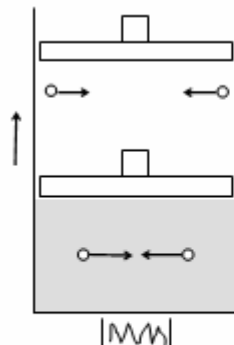


Fig. 4-7

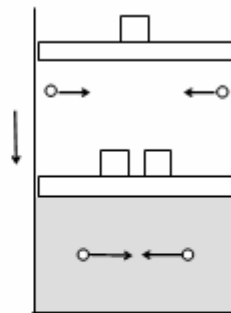


Fig. 4-8

Per es., se limiamo un pezzo di ferro esso si riscalda e quindi l'energia meccanica si trasforma in calore; ma una parte di essa è servita a sgretolare il metallo, ossia è servita a vincere le forze di coesione che tengono unite le molecole.

Viceversa se riscaldiamo un gas a pressione costante (fig. 4-7) il pistone si solleva. In questo caso il calore in parte serve a compiere il lavoro esterno.

$$L_e = p \Delta V$$

e in particolare serve a riscaldare il gas e ad allontanare le molecole, ossia a vincere le forze di coesione molecolare. Nel complesso il calore in parte si trasforma in lavoro esterno e in parte produce un aumento di energia cinetica e di energia potenziale delle molecole.

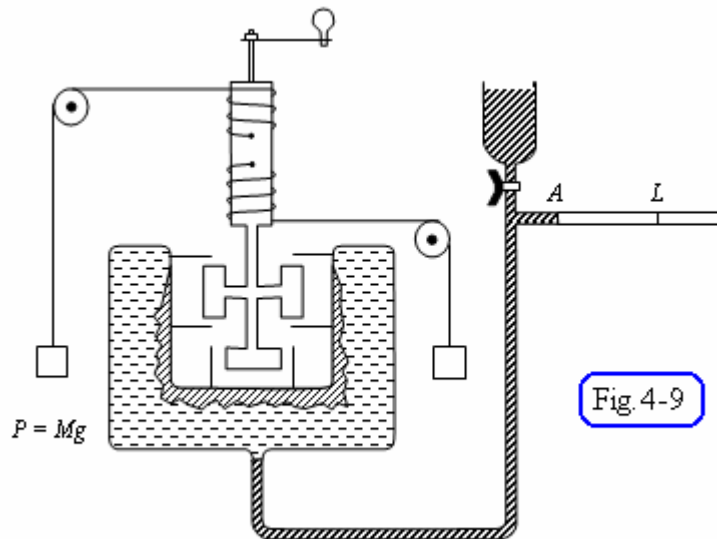
L'aumento di energia potenziale è nullo solo se il gas è perfetto, cioè solo se le molecole sono così distanti che le forze di coesione molecolare sono trascurabili e di conseguenza il lavoro compiuto per allontanare le molecole è nullo.

Analogamente se comprimiamo un gas (fig. 4-8) questo si riscalda, quindi abbiamo una trasformazione di lavoro in calore; ma una parte di lavoro serve ad avvicinare le molecole, cioè produce una variazione di energia potenziale.

Queste osservazioni ci dicono che lavoro e calore appaiono come due forme diverse di una stessa energia e quando diminuisce una aumenta l'altra.

Si potrebbe allora pensare che esista un rapporto costante tra energia meccanica impiegata e calore ottenuto, però per essere sicuri di ciò dobbiamo ricorrere ad una trasformazione in cui tutto il calore si trasformi in lavoro o tutto il lavoro si trasformi in calore. In questo caso possiamo ipotizzare che si abbia $\frac{L}{Q} = \text{cost.}$

In altre parole è necessario ricorrere ad una trasformazione termodinamica



in cui lo stato iniziale del sistema coincida con lo stato finale: una tale trasformazione si dice ciclica. Queste condizioni si verificano nella seguente esperienza di Joule.

Consideriamo un calorimetro di Bunsen. Nella provetta c'è un mulinello collegato con un cilindro che gira attorno al suo asse (fig. 4-9).

Sul cilindro sono avvolti due fili che scorrono su due carrucole e che portano all'estremità due pesi uguali $P = Mg$ in modo da far girare il mulinello.

Per evitare che l'acqua della provetta sia trascinata in rotazione, nel recipiente sono inserite delle pareti che interrompono il moto dell'acqua.

Se ora facciamo cadere i due pesi dall'altezza h , essi compiono il lavoro $L = 2Ph = 2Mgh$.

I sottili strati d'acqua, che si formano fra i tortuosi spazi liberi, scorrono uno

sull'altro con differenti velocità cosicché le loro molecole si riscaldano per attrito interno. In tal modo il lavoro che i pesi, cadendo, compiono sul liquido si trasforma tutto in calore e questo viene misurato direttamente dal calorimetro.

Però da questo lavoro dobbiamo togliere l'energia cinetica che i due corpi conservano quando giungono in basso perché essa, evidentemente, non si trasforma in calore. Questa energia è $E_C = 2 \cdot \frac{1}{2} MV^2$.

Inoltre una parte del lavoro serve a vincere la forza di attrito delle funi con le carrucole e quindi dobbiamo toglierlo. Per misurare questo lavoro L_a attacchiamo due piccoli pesi uguali P_1 e P_2 alle estremità delle due funi. Quando il mulinello comincia a muoversi otteniamo la forza peso necessaria a vincere la resistenza dovuta all'attrito. Il lavoro da essi prodotto è

$$L_a = 2L_1 = 2P_1h = 2mgh.$$

Dobbiamo fare qualche considerazione anche sull'energia cinetica di rotazione $E_{cin. rot}$ del mulinello. Essa cresce man mano che aumenta la velocità di rotazione del mulinello stesso, ma si ottiene sempre a spese dell'energia potenziale E_p dei pesi attaccati alle due funi. Quando i pesi giungono a terra il mulinello seguita a girare ancora per alcuni istanti, rimescolando l'acqua del calorimetro e la sua energia cinetica $E_{cin. rot}$ si trasforma in calore a causa dell'attrito interno delle molecole del liquido. Conclusione: l'energia cinetica di rotazione $E_{cin. rot}$ del mulinello non va sottratta dalla parte di energia potenziale che si trasforma in calore, perché anch'essa viene assorbita e misurata dal calorimetro. Anzi non è nemmeno necessario conoscere l'espressione matematica dell'energia $E_{cin. rot}$.

Tutto sommato, il lavoro meccanico che si trasforma in calore sarà

$$(1) \quad L = 2Mgh - 2 \cdot \frac{1}{2} MV^2 - 2mgh$$

In questa esperienza l'acqua della provetta rimane sempre nelle stesse condizioni: infatti rimangono costanti il volume, la pressione (che è sempre uguale alla pressione atmosferica) e la temperatura (man mano che l'acqua si riscalda cede calore al calorimetro).

Pertanto siamo certi che lo stato iniziale del fluido coincide con lo stato finale, cioè si ha una trasformazione ciclica.

Ripetendo l'esperienza in varie condizioni in ogni caso si ha

$$(2) \quad \frac{L}{Q} = J = 4,186 \frac{\text{Joule}}{\text{piccola caloria}}$$

cioè quando tutto il lavoro si trasforma in calore il rapporto tra le due forme di energia è costante.

J si dice *costante di Joule* ed è anch'essa una costante universale dei gas.

In particolare, quando $Q = 1$ caloria si ottiene

$$(3) \quad L = 4,186 \text{ Joule}$$

cioè 4,186 Joule è la quantità di lavoro necessaria a fornire una piccola caloria quando si ha una completa trasformazione di lavoro in calore.

Per questo motivo J si dice *equivalente meccanico della caloria*. In altre parole J è la quantità di lavoro che dobbiamo compiere sul sistema affinché essa, trasformandosi tutta in calore, ci dia una piccola caloria.

La stessa relazione si ottiene in ogni trasformazione termodinamica in cui il calore si trasforma completamente in lavoro.

Dalla formula (2) si ottiene $L = J Q$, dove il lavoro L è misurato in Joule, il calore Q in calorie e J è una costante espressa in $\frac{\text{Joule}}{\text{piccola caloria}}$.

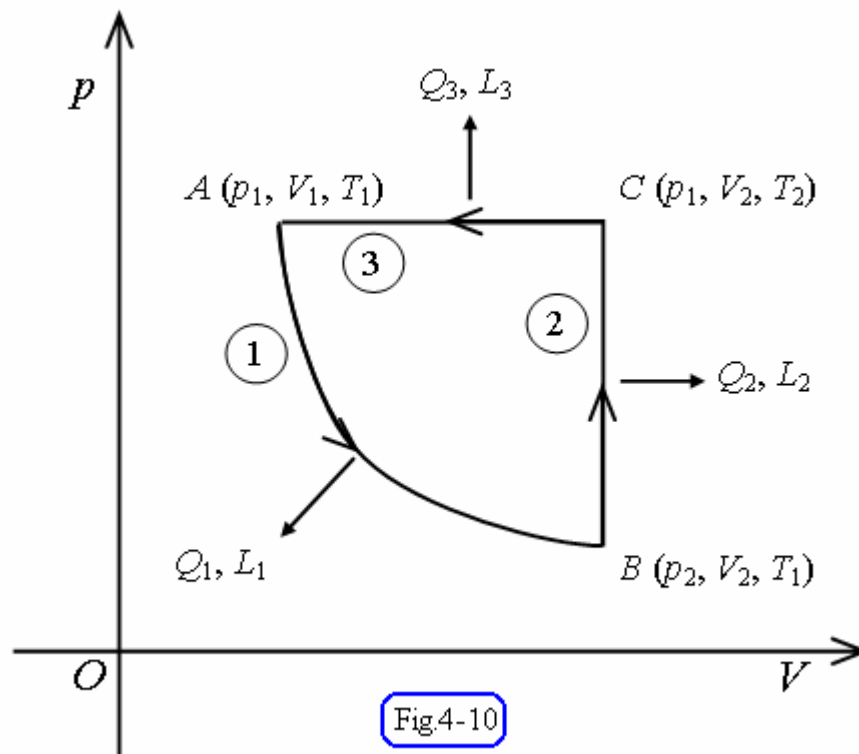
Ne segue che se moltiplichiamo la misura del calore per il valore della costante J otteniamo la misura del calore espressa in unità meccaniche.

Possiamo quindi dire

$$(4) \quad L = Q$$

dove la costante J è inglobata nella misura del calore.

La formula $L/Q = J$ rappresenta il noto *principio di equivalenza* o di *Mayer*. Vogliamo ancora illustrare questo principio con un'altra esperienza (fig. 4-10).



Consideriamo nel piano di Clapeyron la trasformazione ciclica data da una isoterma (1), da una isocora (volume costante) (2) e da una isobara (pressione costante) (3).

Se indichiamo con Q_1 ed L_1 il calore e il lavoro scambiati nella prima trasformazione e analogamente per le altre due trasformazioni, dai dati sperimentali si ottiene

$$\frac{L_1 + L_2 + L_3}{Q_1 + Q_2 + Q_3} = J = 4,186$$

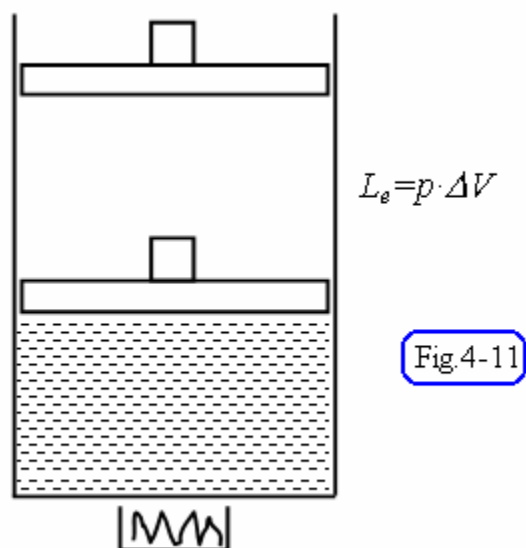
Indicando con L e Q rispettivamente la somma algebrica dei lavori e dei calori si ottiene ancora la legge

$$\frac{L}{Q} = J = 4,186$$

$\left\{ \begin{array}{ll} \text{Il lavoro } L, \delta L \\ \text{è } \textit{positivo} & \text{quando il sistema lavora (e quindi fornisce energia) verso l'esterno, cioè quando il sistema si espande} \\ \\ \text{è } \textit{negativo} & \text{quando l'esterno lavora sul sistema, cioè quando il sistema diminuisce di volume} \end{array} \right.$

$\left\{ \begin{array}{ll} \text{Il calore } Q, \delta Q \\ \text{è } \textit{positivo} & \text{quando è assorbito dal sistema termodinamico} \\ \\ \text{è } \textit{negativo} & \text{quando è ceduto dal sistema termodinamico all'esterno} \end{array} \right.$

N.3 – Il primo principio della termodinamica.



Il principio di equivalenza illustrato con l'esperienza di Joule vale, come abbiamo fatto notare, per una trasformazione ciclica. Un'altra interessante esperienza che ci permette di determinare l'equivalente meccanico del calore è l'esperienza di Callendar; essa è riportata in appendice al presente capitolo.

Se ora compiamo sul sistema una trasformazione aperta, cioè non ciclica, da uno stato A ad uno stato $B \neq A$, vediamo

che il calore fornito al sistema è diverso dal lavoro che otteniamo.

Per es., riscaldiamo lentamente un gas a pressione costante (fig. 4-11), bruciando una massa di petrolio che produce una quantità di calore Q di 100.000 p. calorie, equivalenti ad un lavoro L di 418.600 Joule.

Il gas si dilata sollevando il pistone del cilindro in cui è contenuto e compie così un lavoro esterno $L_e = p \Delta V$, che possiamo misurare in modo

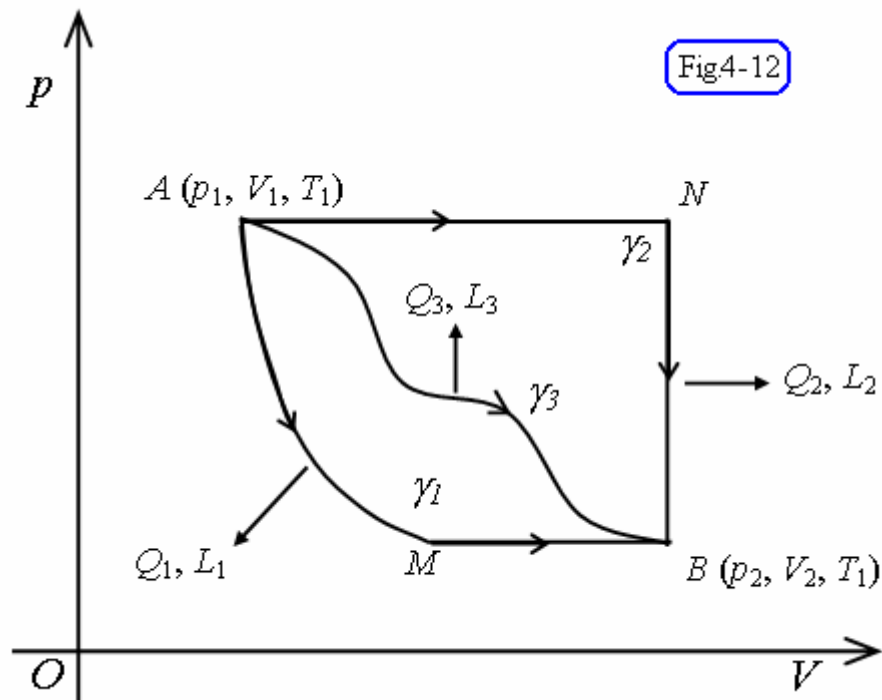
accurato. Ora anche se teniamo conto del calore assorbito dal recipiente, vediamo che questo lavoro è minore di Q , cioè

$$L_e < Q.$$

Questa esperienza ci fa pensare che il calore ceduto al sistema durante una espansione isobara in parte si trasformi in lavoro e che il resto, cioè la differenza

$$Q - L = \Delta U,$$

venga assorbito dal sistema producendo un aumento di energia cinetica e di energia potenziale delle molecole.



In generale consideriamo una trasformazione termodinamica dallo stato iniziale $A (p_A, V_A, T_A)$ allo stato finale $B (p_B, V_B, T_B)$ e facciamo vedere che ΔU non dipende dalla particolare trasformazione seguita. Infatti, immaginiamo di passare dallo stato A allo stato B attraverso due o tre diverse trasformazioni termodinamiche: per es., prima una isoterma più una isobara (la chiameremo complessivamente γ_1) e poi una isobara seguita da una isocora (la chiameremo γ_2) (vedi fig. 4-12).

Indichiamo con Q_1 il calore fornito globalmente al sistema durante la prima trasformazione γ_1 e con L_1 il lavoro ottenuto e analogamente per le altre trasformazioni.

Tutti gli esperimenti fatti ci dicono che le differenze tra calore e lavoro nelle trasformazioni da A a B sono sempre costanti; cioè

$$Q_1 - L_1 = Q_2 - L_2 = Q_3 - L_3 = \text{cost.}$$

In altre parole, sebbene Q ed L dipendano separatamente dalla trasformazione seguita, la differenza $Q - L$ risulta indipendente da essa e dipende invece unicamente dallo stato iniziale A e dallo stato finale B del sistema.

Cioè esiste una funzione $U = U(p, V, T)$, definita a meno di una costante additiva arbitraria e che dipende unicamente dai parametri p, V, T che fissano lo stato interno del sistema, per cui si ha

$$(5) \quad Q - L = U_B - U_A = \Delta U.$$

Questa funzione U è detta “energia interna del sistema”.

La sua variazione $\Delta U = U_B - U_A$ tra lo stato finale del fluido e lo stato iniziale rappresenta la differenza fra il calore Q e il lavoro L scambiati dal sistema durante la trasformazione; inoltre, questa variazione di energia interna ΔU non dipende affatto dalla particolare trasformazione che collega i due stati termodinamici estremi A e B , ma dipende solo da questi.

Ovviamente (è implicito in ciò che abbiamo detto) l’energia interna $U(p, V, T)$ è una funzione di stato, ossia è una funzione che riprende gli stessi valori ogni volta che il sistema ritorna nelle stesse condizioni di pressione, di volume e di temperatura e quindi non dipende affatto dalle vicende che il gas o fluido ha subito in precedenza. Tutte le volte che il corpo o il sistema riprende un ben determinato stato interno, U deve riprendere il suo valore (cfr. Perucca, vol. 1° pag. 690).

Dalla (5) si ricava la legge

$$(6) \quad Q = L + \Delta U$$

che riassume il *primo principio della Termodinamica*.

Essa dice che:

il calore assorbito da un sistema termodinamico (o ceduto dal sistema verso l'esterno, se $Q < 0$) in parte si trasforma in lavoro meccanico (positivo se il sistema si espande, negativo se il sistema si contrae) e in parte determina la variazione di energia interna $\Delta U = U_B - U_A$ che il sistema subisce nel passare dallo stato iniziale A allo stato finale B . Ovviamente anche ΔU può risultare > 0 o < 0 .

Quando si considera una trasformazione ciclica risulta $\Delta U = 0$ e dal 1° principio della termodinamica si ottiene

$$Q = L$$

cioè ricaviamo come caso particolare il principio di equivalenza di Mayer.

CONSEGUENZE DEL PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA.

Il primo principio della termodinamica non pone nessuna limitazione alla trasformazione di calore in lavoro, ciò lo farà il secondo principio della termodinamica. Esso, però, ci permette di affermare l'impossibilità di costruire una macchina che funzioni ciclicamente producendo lavoro senza assorbire calore dall'esterno: è questa *l'impossibilità del moto perpetuo di prima specie*.

Infatti, consideriamo l'equazione che esprime il primo principio della termodinamica

$$(6) \quad Q = L + \Delta U$$

Alla fine del ciclo si ha $\Delta U = 0$ poiché l'energia interna $U(p, V, T)$ riprende il valore iniziale. Se ora la macchina non assorbe calore si ha $Q = 0$ e dalla (6) si ricava

$$L = 0,$$

cioè il lavoro complessivo prodotto dalla macchina in un ciclo è nullo.

OSSERVAZIONI SULLA FUNZIONE $U = U(p, V, T)$.

Se teniamo presente che i tre parametri p, V, T che fissano lo stato di un fluido omogeneo non sono liberamente variabili, cioè non sono indipendenti uno dall'altro, ma sono legati dall'equazione di stato del fluido

$$f(p, V, T) = 0 \quad (\text{per un gas perfetto essa è } pV = nRT)$$

possiamo allora dire più esattamente che l'energia interna U di un corpo è funzione di due dei tre parametri scelti a piacere

$$U = U(p, V), \quad U = U(p, T), \quad U = U(V, T)$$

Inoltre l'energia interna $U = U(p, V, T)$ non è definita univocamente ma è definita a meno di una costante additiva arbitraria K , così come avviene per l'energia potenziale nei campi conservativi. Tutto dipende dallo stato U_0 che assumiamo come riferimento.

Questa costante arbitraria K non porta comunque nessuna complicazione di calcoli perché nei casi concreti interessano solo le differenze di energia interna $\Delta U = U_B - U_A$ e in queste differenze la costante K si elimina.

Il 1° principio della Termodinamica per una trasformazione infinitesima.

Se ci riferiamo ad una trasformazione aperta infinitesima le quantità di calore e di lavoro δQ e δL scambiate sono infinitesime e quindi anche la variazione di energia interna sarà infinitesima. In tal caso il primo principio della Termodinamica può essere scritto in forma differenziale, cioè

$$\delta Q - \delta L = dU$$

Si può dimostrare con le necessarie conoscenze di analisi matematica che dU è un differenziale esatto, mentre non lo sono le quantità δQ e δL perché esse dipendono dalla particolare trasformazione che il sistema subisce (e per ricordarcene usiamo per esse il simbolo “d storto”); cfr. Perucca vol. 1° pag. 662.

OSSERVAZIONE CRITICA SUL 1° PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA.

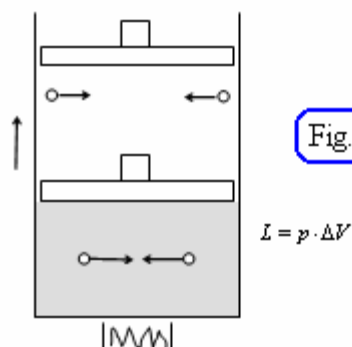
Praticamente il primo principio della Termodinamica estende all'energia termica il teorema di conservazione dell'energia introducendo opportunamente una variazione di energia interna ΔU che rappresenta il saldo fra energia termica ed energia meccanica.

Tuttavia l'introduzione dell'energia interna $U = U(p, V, T)$ non è un meschino ripiego formale introdotto per far quadrare i conti. Infatti l'energia interna U , come abbiamo spiegato chiaramente, ha un significato fisico concreto essendo una funzione di stato, ossia una funzione che riprende il suo valore ogni volta che il sistema termodinamico torna ad uno stato precedente (cfr. Perucca, vol. 1° pag. 690).

Il primo principio della Termodinamica è valido anche per le trasformazioni IRREVERSIBILI, purché gli stati estremi A e B siano stati di equilibrio; in tal caso, infatti, la variazione di energia interna $\Delta U = U_B - U_A$ risulta perfettamente definita, essendo U una funzione di stato.

Il primo principio risulta valido anche se le trasformazioni interessano non un solo corpo termodinamico, ma un sistema di corpi: in tal caso, però, il numero dei parametri che individuano lo stato interno del sistema aumenta.

N. 4 – Interpretazione cinetico molecolare del 1° principio della Termodinamica



Se interpretiamo le trasformazioni termodinamiche da un punto di vista cinetico molecolare (come spesso abbiamo fatto di volta in volta) possiamo subito renderci conto che la variazione di energia interna ΔU è uguale alla variazione di energia cinetica e di energia potenziale delle molecole, cioè

$$\Delta U = \Delta E_C + \Delta E_P$$

Per fare un esempio, quando riscaldiamo un gas a pressione costante il calore ceduto in parte si trasforma in lavoro esterno $L_e = p\Delta V$ e in parte serve a riscaldare il gas e ad allontanare le molecole, cioè serve a produrre un aumento di energia cinetica e di energia potenziale delle molecole.

Ne segue che si ha

$$Q = L_e + \Delta E_C + \Delta E_P$$

Ma poiché $Q = L_e + \Delta U$, come afferma il 1° principio, per confronto si

ottiene $\Delta U = \Delta E_C + \Delta E_P$

Questo è ciò che volevamo dimostrare.

Il 1° principio della Termodinamica assume quindi la forma

$$Q = L_e + \Delta E_C + \Delta E_P$$

Naturalmente nel caso di un gas perfetto si ha

$$\Delta E_P = 0$$

Infatti nel caso di un gas perfetto le forze di coesione molecolare sono trascurabili e di conseguenza il lavoro compiuto per allontanare le molecole è nullo e così anche la variazione di energia potenziale.

Infine la variazione di energia interna ΔU può essere positiva, negativa o nulla: ciò dipende dalla particolare trasformazione termodinamica che si considera.

N. 5 – Espansione di Joule per un gas perfetto

Vogliamo illustrare un'esperienza per dimostrare che l'espansione di un gas perfetto senza lavoro esterno (espansione di Joule) è isoterma e adiabatica.

Entro un calorimetro di Régnault si ha un recipiente costituito da due palloni di vetro A e B collegati per mezzo di un tubo chiuso da un rubinetto R .

Il pallone B è vuoto; il pallone A è pieno di un gas perfetto e contiene un termometro C che consente di stabilire quando si è raggiunto l'equilibrio termico tra il liquido del calorimetro e il gas del recipiente A .

Ottenuto l'equilibrio, se si apre il rubinetto R il gas fluisce in B finché nei due palloni non si raggiunge la stessa pressione.

Si vede allora che la temperatura T segnata dal termometro rimane praticamente invariata, tanto più quanto più il gas è rigorosamente perfetto.

Ciò vuol dire che non vi sono stati scambi di calore tra il gas e il liquido del calorimetro, cioè l'espansione del gas è isoterma e adiabatica.

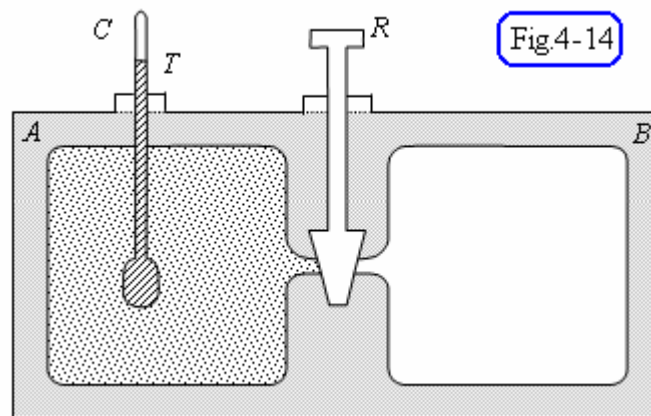
Applichiamo ora il primo principio della termodinamica

$$Q = L + \Delta U$$

Poiché la trasformazione è adiabatica il calore scambiato $Q = 0$ e si ha

$$L + \Delta U = 0$$

Ma anche il lavoro $L = 0$, perché durante l'espansione il gas ha premuto contro pareti ferme.



Si ricava quindi

$$\Delta U = 0 \quad \text{cioè} \quad U_{\text{iniziale}} = U_{\text{finale}} .$$

Ricordando che possiamo esprimere l'energia interna di un gas come funzione del volume e della temperatura assoluta si ha

$$U(V, T) = U(2V, T) .$$

Ciò vuol dire che l'energia interna del gas non subisce variazioni durante questa espansione in cui la temperatura rimane costante e varia solo il volume. In altre parole l'energia interna U di un gas perfetto non dipende dal volume V ma solo dall'altra variabile indipendente T . Quindi per un gas ideale si ha

$$U = U(T)$$

Per determinare la forma dell'energia interna $U(T)$ di un gas perfetto possiamo partire dalla formula del calore specifico del gas a volume costante

$$(1) \quad c_v = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{V=\text{cost}}$$

Poiché $\delta Q = dV + pdV$, per una trasformazione a volume costante si ha

$$\delta Q = dU$$

Sostituendo nella (1) si ha (2) $c_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_{V=\text{cost}}$.

Integrando si ha

$$(2) \quad U(T) = c_v T + W_0$$

ove W_0 è una costante che evidentemente rappresenta l'energia interna del gas alla temperatura dello zero assoluto.

N. 6 – Applicazioni del primo principio della termodinamica ad un corpo solido.

Nel caso di un corpo rigido l'unico parametro termodinamico che caratterizza gli stati del sistema è la temperatura T ; questa sarà quindi l'unico parametro da cui dipende l'energia interna U . Si ha pertanto

$$(1) \quad U = U(T)$$

Ne segue che se riscaldiamo il corpo dalla temperatura T_A alla generica temperatura T , per il primo principio della termodinamica si ha

$$(2) \quad Q = L + U(T) - U(T_A)$$

Poiché $L = 0$ si ricava (3) $Q = U(T) - U(T_A)$.

Derivando la (3) rispetto alla temperatura e dividendo per la massa m del corpo si ottiene

$$c = \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{dT} = \frac{1}{m} \frac{dU}{dT} \quad \text{da cui} \quad (4) \quad c = \frac{1}{m} \frac{dU}{dT}$$

La quantità c si dice “calore specifico” del corpo: essa rappresenta la quantità di calore che deve essere fornita all’unità di massa per innalzare di un grado la sua temperatura.

I calori specifici saranno espressi in $\frac{\text{cal}}{\text{gr} \cdot ^\circ\text{C}}$ o $\frac{\text{Joule}}{\text{Kg} \cdot ^\circ\text{C}}$.

La quantità $C = mc$ si dice invece “capacità termica” del corpo considerato e rappresenta la quantità di calore necessaria a riscaldare di un grado la sua massa m .

Sperimentalmente si riscontra che per molte sostanze, e particolarmente per i metalli, il calore specifico rimane praticamente costante al variare entro larghi intervalli. Quando ci si riferisce alla massa di una mole il calore specifico è detto “calore molare”; esso ha un valore che è praticamente uguale per tutte le sostanze.

Si ha precisamente la seguente legge di Dulong e Petit:

“A temperatura e pressione ordinaria, il prodotto del calore specifico di quasi tutti gli elementi per il loro peso atomico è costante; si dice anche che il calore atomico degli elementi è costante”.

Ciò vuol dire che la quantità di calore necessario a riscaldare di 1 grado la massa M_A di un grammo-atomo di un elemento è costante.

E come si hanno due calori specifici c_p (a pressione costante) e c_v (a volume costante), così si hanno pure due calori atomici: $c_p M_A$ (a pressione costante) e $c_v M_A$ (a volume costante).

Precisamente essi oscillano attorno ai seguenti valori:

$$c_p M_A = 6,3 \frac{\text{calorie}}{\text{grado } ^\circ\text{C} \cdot \text{gr at}} \quad ; \quad c_v M_A = 6 \frac{\text{calorie}}{\text{grado } ^\circ\text{C} \cdot \text{gr at}} .$$

N. 7 – Relazioni tra i calori molari C_p e C_v di un gas perfetto.

Consideriamo una trasformazione termodinamica reversibile Γ di un gas qualsiasi e sia n il numero delle moli. Essa si può considerare come una successione di infiniti stati di equilibrio per ognuno dei quali possiamo determinare, a meno di una costante, l’energia interna U del gas. Ne segue che se consideriamo una generica trasformazione elementare di Γ possiamo applicare ad essa il 1° principio della termodinamica e si ha

$$(1) \quad \delta Q = p dV + dU ,$$

ove δQ è la quantità di calore che il gas scambia alla temperatura T e dT è la variazione di temperatura corrispondente.

Si dice capacità termica di una mole di gas alla temperatura T l'espressione

$$(2) \quad C(T) = \frac{1}{n} \frac{\delta Q}{dT}$$

Essa rappresenta la quantità di calore necessaria a riscaldare di 1°C una mole del gas alla temperatura T .

Dobbiamo però fare una importante precisazione.

La variazione infinitesima di calore δQ , che produce la variazione di temperatura dT , dipende dalla particolare trasformazione elementare eseguita e quindi δQ non è un differenziale esatto; viceversa, una stessa quantità di calore δQ fornita attraverso diverse trasformazioni elementari produce diverse variazioni di temperatura dT . *Di conseguenza, quando si definisce la capacità termica molare di un gas bisogna precisare la trasformazione termodinamica secondo la quale il calore viene scambiato.* Sono particolarmente interessanti le capacità termiche relative alle trasformazioni termodinamiche a volume costante o a pressione costante; esse sono date rispettivamente dalle formule

$$(3) \quad C_p(T) = \frac{1}{n} \frac{(\delta Q)_p}{dT} \quad (4) \quad C_v(T) = \frac{1}{n} \frac{(\delta Q)_v}{dT} .$$

C_v e C_p si dicono anche “calori molari” a volume costante e a pressione costante. I valori dei calori molari sono espressi in $\frac{\text{cal}}{\text{mole} \cdot ^\circ\text{C}}$.

Risulta sempre $C_p(T) > C_v(T)$.

Daremo la spiegazione alla fine del presente paragrafo.

Per un gas perfetto l'esperienza ci dice che i calori molari sono costanti entro ampi intervalli di temperatura; possiamo quindi riferirci a trasformazioni termodinamiche finite. In tal caso dalle (1), (3), (4) si ricava

$$Q = p dV + \Delta U \quad , \quad (Q)_V = n C_V \Delta T \quad , \quad (Q)_p = n C_p \Delta T ;$$

cioè non è necessario indicare la temperatura T alla quale si riferiscono i calori molari.

Consideriamo allora una mole di gas perfetto e riscaldiamola gradualmente a volume costante, dalla temperatura T_1 alla temperatura T_2 , in modo da avere una successione di stati di equilibrio perfettamente determinabili. Per il 1° principio della termodinamica si ha

$$(Q)_V = L + \Delta U .$$

Poiché $L = 0$; si ottiene (5) $(Q)_V = \Delta U$.

Se teniamo presente che per una mole di gas si ha

$$(6) \quad (Q)_V = C_V \Delta T ,$$

confrontando la (5), (6) si ha (7) $\Delta U = C_V \Delta T$,
e ciò è d'accordo con l'esperienza di Joule sull'espansione di un gas perfetto. Secondo questa esperienza, l'energia interna di un gas perfetto è funzione solo della temperatura, ossia $U = U(T)$ e quindi anche la variazione di energia interna di un gas perfetto è funzione solo della variazione di temperatura.

Riscaldiamo ora la nostra mole di gas perfetto a pressione costante, sempre gradualmente in modo da avere una successione di stati di equilibrio così che la variazione di energia interna tra due stati qualsiasi sia perfettamente determinabile. Per il 1° principio della termodinamica si ha

$$(Q)_p = p \Delta V + \Delta U .$$

Ricordando che $\Delta U = C_V \Delta T$ si ricava

$$(8) \quad (Q)_p = p \Delta V + C_V \Delta T .$$

Poiché per definizione è $(Q)_p = C_p \Delta T$ si ottiene

$$(9) \quad C_p \Delta T = p \Delta V + C_v \Delta T .$$

Se ricordiamo l'equazione di stato $PV = RT$ relativa ai gas perfetti, quando si riscalda una mole di gas a pressione costante si ha

$$p (V + \Delta V) = R (T + \Delta T) \quad pV + p \Delta V = RT + R \Delta T$$

$$\text{da cui} \quad (10) \quad p \Delta V = R \Delta T .$$

$$\text{Dalle (9), (10) si ottiene} \quad C_p \Delta T = R \Delta T + C_v \Delta T$$

$$\text{infine} \quad (11) \quad C_p - C_v = R$$

La (11) è la prima relazione tra i calori molari C_p e C_v di un gas perfetto. Essa è detta *relazione di Mayer*.

Vogliamo dimostrare un'altra relazione tra i calori molari di un gas perfetto.

Essa dice che

“Il rapporto tra i calori specifici molari C_p e C_v di un gas perfetto è costante” ossia

$$\frac{C_p}{C_v} = \gamma$$

ove $\gamma = \frac{5}{3} = 1,6$ per i gas perfetti monoatomici

mentre $\gamma = \frac{7}{5} = 1,4$ per i gas perfetti biatomici (considerando rigide le molecole dei gas).

Per i gas poliatomici γ diminuisce con il crescere della complessità delle molecole.

Dimostrazione. Abbiamo visto che l'energia interna U di un gas perfetto monoatomico o poliatomico è uguale alla somma delle energie cinetiche di tutte le molecole (cap. III n. 5 pg. 22); naturalmente per ogni molecola poliatomica dobbiamo sommare l'energia cinetica di traslazione e quella di rotazione. Per ottenere l'energia interna nel caso di una mole basta moltiplicare l'energia cinetica media $E_C = \frac{f}{2} \frac{R}{N} T$ per il numero N di

Avogadro (f è il numero dei gradi di libertà di una molecola del gas considerato).

Si ottiene

$$(*) \quad U = NE_C \quad \rightarrow \quad U = N \frac{f}{2} \frac{R}{N} T \quad \text{da cui} \quad (12) \quad U = \frac{f}{2} RT .$$

Abbiamo visto anche che una mole di gas perfetto riscaldata a volume costante acquista un aumento di energia interna pari a

$$(13) \quad \Delta U = C_V \Delta T .$$

Tenendo conto della (12) si ha $\frac{f}{2} R \Delta T = C_V \Delta T$.

$$\text{Da cui} \quad (14) \quad C_V = \frac{f}{2} R .$$

Abbiamo così trovato un'altra formula riguardante i calori molari. Sostituendo la (14) nella prima formula dei calori molari si ha

$$C_p - \frac{f}{2} R = R , \quad \text{da cui} \quad (15) \quad C_p = C_p = \frac{f}{2} R + R .$$

In particolare, per un gas perfetto monoatomico si ha

$$C_V = \frac{3}{2} R , \quad C_p = \frac{5}{2} R \quad \frac{C_p}{C_V} = \frac{5}{3}$$

Per un gas perfetto biatomico si ha

$$C_V = \frac{5}{2} R , \quad C_p = \frac{7}{2} R \quad \frac{C_p}{C_V} = 1,4 .$$

Riassumendo si ha $\frac{C_p}{C_V} = \gamma$ ove

$$\gamma = \frac{5}{3} = 1,6 \quad \text{per un gas perfetto monoatomico}$$

$\gamma = \frac{7}{5} = 1,4$ per un gas perfetto biatomico, considerando rigida la molecola del gas.

Veniamo ora alla disuguaglianza $C_p > C_v$.

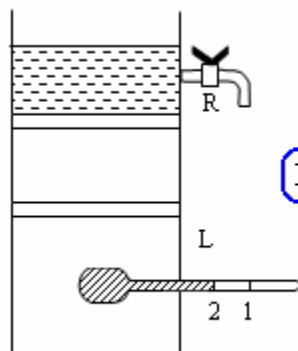
Quando si riscalda una mole di gas a volume costante, il calore $(Q)_v$ si trasforma tutto in energia interna $\Delta U = \Delta E_c + \Delta E_p$; se il gas è perfetto questo calore produce essenzialmente un aumento di energia cinetica delle molecole.

Quando invece si riscalda una mole di gas a pressione costante, il calore fornito $(Q)_p$ in parte serve a compiere un lavoro esterno ed in parte serve ad aumentare l'energia interna del gas, cioè ad aumentare l'energia cinetica e l'energia potenziale delle molecole. Se poi il gas è perfetto l'aumento di energia interna ΔU si riduce al solo aumento di energia cinetica delle molecole.

In ogni caso, gas perfetto o reale, si ha

$$C_p > C_v.$$

N. 8 – Raffreddamento di un gas perfetto dovuto ad una espansione adiabatica.



Consideriamo un gas perfetto, costituito da molecole monoatomiche, racchiuso in un cilindro con le pareti, la base e il pistone perfettamente isolante. Al di sopra del pistone c'è uno strato di mercurio di peso F che esercita sul gas la pressione esterna

$$p_e = \frac{F}{S}.$$

In condizioni di equilibrio la pressione interna p_i del gas, esercitata dagli

urti delle molecole contro il pistone, è uguale e contraria alla pressione esterna e quindi possiamo scrivere

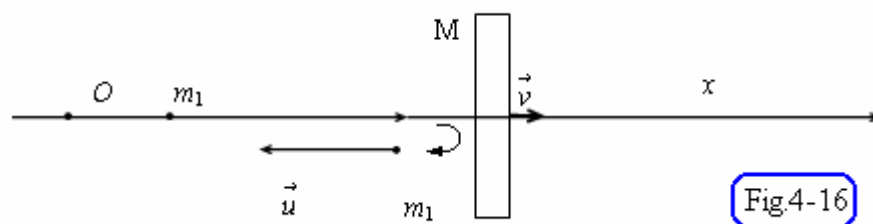
$$(1) \quad p_e = p_i = p = \frac{F}{S}$$

Nella superficie laterale del cilindro, al di sopra del pistone, è inserito un rubinetto R . Se lo apriamo un poco possiamo far uscire lentamente tante gocce di mercurio in modo che la pressione esercitata da essa diminuisca gradualmente e rimanga sempre uguale la pressione interna del gas. In tal modo il gas si espande e il suo volume aumenta da V_0 a V_1 . Contemporaneamente un termometro L inserito nella parte bassa del cilindro mostra che la temperatura del gas diminuisce, cioè il gas si raffredda. Ciò si spiega con il 1° principio della termodinamica. Infatti la nostra espansione del gas è una trasformazione quasi statica e adiabatica, quindi

$$Q = L + \Delta U \quad ; \quad \text{poiché } Q = 0 \text{ si ha } L + \Delta U = 0.$$

Poiché $L > 0$ come lavoro esterno si ha (2) $\Delta U < 0$. Ma per un gas perfetto l'energia interna U è uguale all'energia cinetica E_c delle molecole; allora dalla (2) si ricava $\Delta E_c < 0$, cioè il gas si raffredda. Si dice anche che il gas si espande a spese della propria energia cinetica e quindi la sua temperatura diminuisce.

Possiamo dare un'altra dimostrazione; infatti se esaminiamo il sistema termodinamico da un punto di vista meccanico e microscopico, possiamo verificare che l'energia cinetica delle molecole diminuisce quando il gas si espande e quindi la temperatura si abbassa.



Supponiamo che il pistone sia perpendicolare all'asse x , immaginando un meccanismo che lo trascina lentamente nel verso positivo dell'asse con una piccola velocità \vec{v} . Indichiamo con M la sua massa.

Consideriamo una singola molecola che va a urtare contro il pistone e sia m_1 la sua massa e \vec{v}_1 la sua velocità (ovviamente $v_1 > v$). Possiamo

sempre pensare che essa urti perpendicolarmente contro la superficie del pistone perché in caso contrario possiamo riferirci al componente della velocità normale al pistone, cioè al componente che produce lo spostamento quando il mercurio esce dal rubinetto R .

Se ricordiamo le formule dell'urto centrale elastico, dopo l'urto la molecola rimbalza perpendicolarmente al pistone con una velocità $u_1 < v_1$ data dalla formula

$$u_1 = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{(m_1 - M)v_1 + 2Mv}{m_1 + M} = \lim_{\frac{m_1}{M} \rightarrow 0} \frac{\left(\frac{m_1}{M} - 1\right)v_1 + 2v}{\frac{m_1}{M} + 1}.$$

Si ricava $u_1 = 2v - v_1 = -(v_1 - 2v)$.

Il segno $-$ ci dice che la molecola m_1 rimbalza nel verso negativo dell'asse x con una velocità che in modulo risulta $|u_1| < v_1$.

Si ricava che la velocità con cui la molecola rimbalza dopo l'urto diminuisce e così anche la sua energia cinetica.

La stessa cosa si verifica per tutte le altre molecole. Si ricava che l'energia cinetica del gas diminuisce e con essa diminuisce la temperatura.

Possiamo anche ricavare la diminuzione di energia cinetica della molecola m_1 . Si ha

$$\Delta E_1 = \frac{1}{2} m_1 \left[(2v - v_1)^2 - v_1^2 \right] = \frac{1}{2} m_1 (4v^2 + v_1^2 - 4v_1 v - v_1^2) = 2m_1 v (v - v_1)$$

Quindi $\Delta E_1 = -2m_1 v (v_1 - v) < 0$, ove $v_1 > v$.

N. 9 - Equazione di una trasformazione adiabatica reversibile di un gas perfetto

Sia Γ una trasformazione termodinamica reversibile di n moli di un gas qualsiasi. Essa si può considerare come una successione di infiniti stati di equilibrio per ognuno dei quali l'energia interna U del gas è perfettamente determinabile.

Applicando il 1° Principio della Termodinamica ad una tale trasformazione

elementare di Γ si ha

$$(1) \quad \delta Q = p dV + dU .$$

Supponiamo per un momento che la trasformazione sia a volume costante; in tal caso si ha

$$pdv = 0 , \quad (\partial Q)_V = nC_V dT ;$$

e quindi dalla (1) si ricava

$$(2) \quad dU = n C_V dT .$$

Il risultato espresso dalla (2), pur essendo stato ottenuto con l'esame di una trasformazione a volume costante, mette in relazione le variabili di stato U e T e perciò esso è valido indipendentemente dal processo considerato. Ne segue che se la trasformazione Γ è adiabatica ($\partial Q = 0$), dalla (1) si ha

$$(3) \quad p dV + n C_V dT = 0 .$$

Supponiamo infine che il gas sia perfetto. Dall'equazione di stato si ha

$$p = \frac{nRt}{V} \quad \text{e sostituendo nella (3) si ottiene}$$

$$nRT \frac{dV}{V} + nC_V dT = 0 \quad \text{da cui} \quad (4) \quad nR \frac{dV}{V} + nC_V \frac{dT}{T} = 0$$

Poiché $R = C_p - C_V$ si ricava

$$(C_p - C_V) \frac{dV}{V} + C_V \frac{dT}{T} = 0 \quad \text{ossia} \quad \frac{dT}{T} + \left(\frac{C_p}{C_V} - 1 \right) \frac{dV}{V} = 0 .$$

$$\text{Ponendo } \frac{C_p}{C_V} = \gamma \quad \text{si ha} \quad (5) \quad \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0$$

Integrando la (5) e indicando con $K = \ln C$ una costante di integrazione

si ha

$$\ln T + (\gamma - 1) \ln V = \ln C \quad \rightarrow \quad \ln T + \ln V^{\gamma-1} = \ln C$$

$$\ln TV^{\gamma-1} = \ln C \quad \text{infine} \quad (6) \quad TV^{\gamma-1} = \text{cost}$$

Se A (p_A, V_A, T_A) e B (p_B, V_B, T_B) sono due punti qualsiasi della trasformazione adiabatica si ha

$$T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1}$$

Poiché per un gas perfetto si ha $PV = nRT$ si ricava $T = \frac{pV}{nR}$ e sostituendo nella (6) si ha

$$\frac{pV}{nR} V^{\gamma-1} = \text{cost.} \quad \text{ossia} \quad (7) \quad pV^\gamma = \text{cost.}$$

Si ha inoltre $V = n \frac{RT}{p}$ e sostituendo nella (6) si ha successivamente

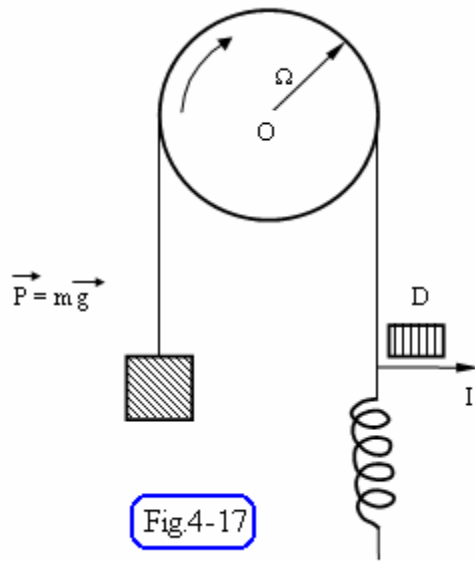
$$T \cdot \frac{T^{\gamma-1}}{p^{\gamma-1}} (nR)^{\gamma-1} = \text{cost.} \quad \rightarrow \quad \frac{T^\gamma}{p^{\gamma-1}} = \text{cost.} \quad \frac{T}{p^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}} = \text{cost.}$$

$$(8) \quad T \cdot p^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{cost.}$$

Le (6), (7), (8), dette “equazioni di Poisson”, sono tre modi diversi per indicare una trasformazione adiabatica reversibile di un gas perfetto.

APPENDICE AL CAPITOLO IV

N. 10 – Esperienza di Callendar sul principio di equivalenza.



L'esperimento del mulinello di Joule ci ha permesso di trovare l'equivalente meccanico della caloria, cioè la quantità di lavoro che, trasformandosi tutta in calore, produce 1 piccola caloria.

Ricordiamo un altro esperimento, dovuto a Callendar, che ci permette di ottenere un risultato soddisfacente. In questo esperimento si usa un apparecchio (Fig. 4-17) che sfrutta l'attrito fra superfici asciutte, anziché l'attrito interno di un fluido.

L'apparecchio è costituito da un cilindro cavo di rame, girevole attorno al suo asse orizzontale per

mezzo di una manovella. Il cilindro contiene una quantità di acqua, di massa M_1 , nella quale è immerso un termometro disposto orizzontalmente lungo l'asse del cilindro.

Attorno al recipiente è avvolta una cinghia, anche essa di rame: una estremità della cinghia è attaccata ad un sostegno fisso per mezzo di una molla a spirale; all'altra estremità è attaccato un corpo che con il suo peso \vec{P} produce un allungamento della molla. All'estremità di questa molla è saldato un indice I che va a sfiorare un fermo D.

La cinghia presenta un certo attrito con il cilindro e quindi possiamo regolare il peso P del corpo e la celerità di rotazione della manovella in modo che l'attrito faccia sollevare un poco il peso e l'indice I si stacchi appena dal fermo D e si mantenga in questa posizione.

Durante il moto il nastro si trova in equilibrio sotto l'azione delle forze di attrito, del peso $\vec{P} = m\vec{g}$ del corpo applicato alla sua estremità e della forza elastica della molla, la quale serve solo a rendere stabile l'equilibrio.

Girando la manovella, l'attrito fra la cinghia e il cilindro produce calore che si trasmette all'acqua contenuta nel cilindro e la riscalda.

Sia ora $\vec{\tau}$ la tensione della molla e $\vec{P} = m\vec{g}$ il peso del corpo; il braccio di queste forze rispetto all'asse di rotazione è uguale al raggio r del cilindro. Sia poi \vec{M} il momento risultante delle forze di attrito rispetto all'asse stesso. In condizioni di equilibrio si ha, in modulo,

$$M = (mg - \tau) r$$

Il lavoro prodotto dalla tensione della molla e della forza peso in n giri del cilindro, e che si trasforma tutto in calore per attrito è

$$L = 2\pi r n (mg - \tau)$$

Il calore Q_1 assorbito dall'acqua, indicando con ΔT l'aumento di temperatura è

$$Q_1 = C_a M_1 \Delta T$$

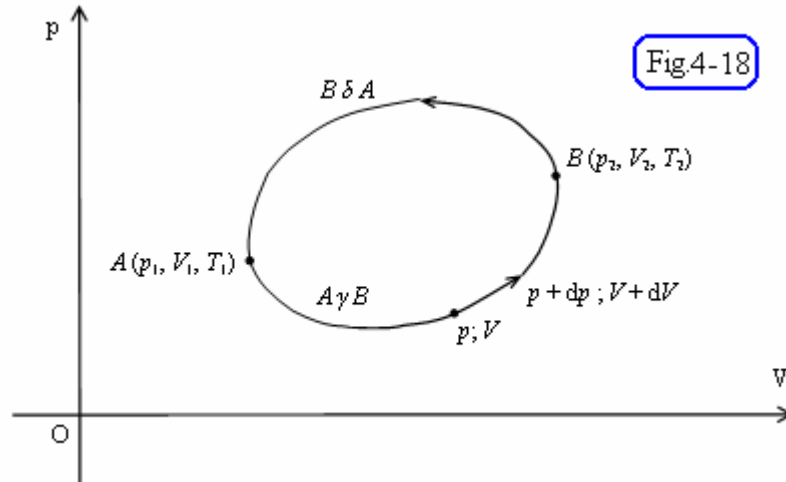
Il calore Q_2 assorbito dal cilindro di rame e dalla cinghia si può determinare facilmente per mezzo di un calorimetro.

Poiché il volume dell'acqua del cilindro rimane costante, dobbiamo ritenere che tutto il lavoro L prodotto nell'attrito si trasformi nelle due quantità di calore Q_1 e Q_2 . misurando il lavoro L in Joule e Q_1 , Q_2 in piccole calorie si trova, sperimentalmente, il valore dell'equivalente meccanico della caloria. Si ottiene

$$\frac{L}{Q_1 + Q_2} = J = 4,186 \frac{\text{Joule}}{\text{calorie}}$$

Il risultato è in accordo con l'esperienza di Joule.

N. 11 – Altra dimostrazione del primo principio della termodinamica.



Vogliamo dare una dimostrazione del 1° principio della termodinamica che sfrutta agevolmente i metodi dell'analisi matematica e un risultato di natura sperimentale costituito dal principio di equivalenza per un ciclo termodinamico chiuso; ricordiamo che siamo pervenuti a questo risultato con l'esperienza del mulinello di Joule.

Consideriamo quindi un sistema termodinamico e una sua qualsiasi trasformazione finita fra due stati di equilibrio, cioè dallo stato iniziale $A(p_1, V_1, T_1)$ allo stato finale $B(p_2, V_2, T_2)$.
Assumiamo p e V come variabili indipendenti e *supponiamo*, per il momento, *che la trasformazione sia reversibile solo per poterla rappresentare sul piano di Clapeyron per mezzo di una linea $A\gamma B$* (fig. 4-18)

Ora l'esperienza ci dice che la quantità di calore che il sistema scambia con l'esterno (cioè che cede o assorbe) per andare da uno stato all'altro non dipende solo da questi due stati, ma anche dalla particolare trasformazione seguita. Lo stesso fatto si ha per il lavoro che il sistema compie per andare da uno stato all'altro.

Ne segue che se ci riferiamo ad una trasformazione elementare dallo stato (p, V) allo stato $(p + dp, V + dV)$, il calore scambiato δQ e il lavoro fornito δL dipendono dalla trasformazione elementare considerata e quindi non sono differenziali esatti.

Torniamo alla trasformazione termodinamica $A\gamma B$ tra i due stati A e B del sistema.

L'integrale

$$\int_{A \rightarrow B} (\delta Q - \delta L)$$

ci dà la differenza tra il calore assorbito dal sistema (o eventualmente ceduto) e il lavoro effettuato dal sistema verso l'esterno (o eventualmente compiuto dall'esterno).

Se ora $B \rightarrow A$ è una trasformazione reversibile dallo stato B allo stato A , avremo nel complesso una trasformazione chiusa Γ costituita dalle due trasformazioni γ e δ . Per il principio di equivalenza, qualunque sia la trasformazione Γ effettuata, reversibile o no, si ha:

$$(1) \quad \oint_{\Gamma} \delta Q = \oint_{\Gamma} \delta L = 0.$$

Se esprimiamo il calore in unità meccaniche, anziché in unità termiche, la (1) diventa

$$(2) \quad \oint_{\Gamma} (\delta Q - \delta L) = 0.$$

Spezzando la trasformazione si ha

$$\int_{A \rightarrow B} (\delta Q - \delta L) + \int_{B \rightarrow A} (\delta Q - \delta L) = 0.$$

Considerando che $B \rightarrow A$ è una trasformazione reversibile si ha

$$\int_{A \rightarrow B} (\delta Q - \delta L) - \int_{A \rightarrow B} (\delta Q - \delta L) = 0,$$

ossia

$$\int_{A \rightarrow B} (\delta Q - \delta L) = \int_{A \rightarrow B} (\delta Q - \delta L).$$

Uno stesso ragionamento può ripetersi per qualunque altra trasformazione γ' tra i due estremi A e B , purché poi si utilizzi una trasformazione reversibile come $B \rightarrow A$ per realizzare una trasformazione chiusa. Si conclude che l'integrale

$$(3) \quad \int_A^B (\delta Q - \delta L)$$

non dipende dal cammino percorso, ma solo dai due estremi A e B : per questo motivo abbiamo ommesso l'indice γ che indica la traiettoria. Ne segue che $\delta Q - \delta L$ è un differenziale esatto e quindi esiste una funzione $U = U(p, V, T)$ per cui si ha

$$(4) \quad \delta Q - \delta L = dU$$

La funzione U si chiama “*energia interna*” del sistema; essa è definita a meno di una costante additiva arbitraria, come accade per l'energia potenziale W dei campi di forza conservativi.

La (4) esprime il Primo Principio della Termodinamica in forma differenziale.

Consideriamo ora una trasformazione finita fra gli stati di equilibrio A e B , nella quale viene assorbita una quantità di calore Q e prodotto un lavoro L . Integrando la (4) subito si ottiene

$$(5) \quad Q - L = \Delta U.$$

La formula (5) esprime il Primo Principio della Termodinamica in forma finita. Come già detto, Q ed L dipendono dalla particolare trasformazione γ considerata, mentre ΔU dipende solo dagli estremi della trasformazione. Tornando ad una trasformazione finita fra i due stati A e B , la (4) ci permette di scrivere

$$(6) \quad \int_A^B (\delta Q - \delta L) = \int_A^B dU = U(B) - U(A)$$

o anche $(7) \quad Q - L = \Delta U.$

Ricordiamo che dU è un differenziale esatto e quindi l'integrale che figura al secondo membro della (6) non dipende dalla particolare trasformazione γ seguita ma solo dai suoi punti estremi.

Per dimostrare la (4) abbiamo supposto che la trasformazione termodinamica $A \gamma B$ sia reversibile solo per poterla rappresentare

graficamente nel piano di Clapeyron. Questa ipotesi non è affatto necessaria e possiamo toglierla; interessa solo che i punti A e B siano due stati di equilibrio termodinamico in modo che essi siano perfettamente individuati e si possa scegliere una trasformazione γ che li collega.

La funzione $U = U(p, V, T)$, definita a meno di una costante additiva arbitraria K , dipende unicamente dai parametri p, V, T che fissano lo stato interno del sistema ed è detta “energia interna del sistema”. La sua variazione $\Delta U = U(B) - U(A)$ tra lo stato finale del fluido termodinamico e lo stato iniziale rappresenta la differenza fra il calore Q e il lavoro L scambiati dal sistema durante la trasformazione. Come abbiamo detto, questa variazione ΔU non dipende dalla particolare trasformazione che collega i due stati termodinamici estremi A e B , ma solo da questi.

Ne segue che l’energia interna $U(p, V, T)$ è una funzione di stato, ossia una funzione che riprende gli stessi valori ogni volta che il sistema ritorna nelle stesse condizioni di volume, di pressione e di temperatura. Tutte le volte che il sistema termodinamico riprende un ben determinato stato interno, la funzione U riprende il suo valore (cfr. Perucca, vol. 1° pag. 690).

Il fatto che l’energia interna U di un sistema sia definita a meno di una costante additiva K non porta nessuna complicazione nei calcoli; infatti nei casi concreti interessano solo le differenze di energia interna $\Delta U = U(B) - U(A)$ e in queste differenze la costante K si elimina automaticamente.

Torniamo all’equazione che esprime il 1° principio della termodinamica per una trasformazione finita

$$Q = L + \Delta U$$

Essa dice che: **il calore assorbito da un sistema termodinamico (o ceduto dal sistema verso l’esterno se $Q < 0$), in parte si trasforma in lavoro meccanico (segno + se il sistema si espande, segno - se il sistema si contrae) e in parte determina la variazione di energia interna $\Delta U = U(B) - U(A)$ che il sistema subisce nel passare dallo stato iniziale A allo stato finale B . Questa variazione può essere > 0 o < 0 , ma in ogni caso essa non dipende dalla particolare trasformazione seguita**

dal sistema nel passare dallo stato iniziale allo stato finale .

Osservazione sulla funzione $U = U(p, V, T)$.

Teniamo ora presente che i tre parametri p, V, T che fissano lo stato di un fluido omogeneo non sono liberamente variabili, cioè non sono indipendenti uno dall'altro, ma sono legati fra loro dall'equazione di stato del fluido

$$f(p, V, T) = 0 \quad \text{o} \quad pV = nRT \quad \text{per un gas perfetto.}$$

Ciò ci permette di dire che l'energia interna U di un sistema termodinamico si può esprimere a piacere in funzione di due dei tre parametri p, V, T . Quindi si ha

$$U = U(p, V) \quad , \quad U = U(p, T) \quad \text{oppure} \quad U = U(V, T) .$$

N.12 - Espressioni dei calori molari C_V e C_p dedotte dal 1° principio della termodinamica.

Consideriamo una trasformazione termodinamica infinitesima, cioè una trasformazione per la quale le variabili indipendenti varino solo di quantità infinitesime. Per il primo principio si ha

$$(1) \quad \delta Q = dU + p dV .$$

Se scegliamo T e V come variabili indipendenti, U diventa funzione di queste due variabili e si ha

$$(2) \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV ;$$

sostituendo la (2) nell'equazione precedente si ha

$$(3) \quad \delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV .$$

Analogamente, se scegliamo T e p come variabili indipendenti, l'energia

interna U diventa funzione di queste variabili e si ha

$$(4) \quad \delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp + p dV$$

Ma per il volume si ha $V = V(T, p)$, quindi dV è un differenziale esatto e possiamo dire

$$(5) \quad dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp .$$

Sostituendo la (5) nella (4) si ha

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp ;$$

raggruppando i termini a due a due si ha

$$(6) \quad \delta Q = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right] dp$$

Le formule (3), (6) ci permettono di dare una espressione matematica della capacità termica.

Si dice capacità termica di un corpo il rapporto $\delta Q/\delta T$ tra la quantità infinitesima di calore δQ assorbita dal corpo e l'incremento infinitesimo di temperatura dT prodotto da questo calore. In genere la capacità termica di un corpo sarà diversa se il corpo viene riscaldato a volume costante o a pressione costante. Indicheremo con \bar{C}_V e \bar{C}_p rispettivamente le capacità termiche a volume costante e a pressione costante.

Per una trasformazione a volume costante si ha $dV = 0$ e dalla (3) si ottiene

$$(\delta Q)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad \text{da cui} \quad \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V .$$

Ricordando che, per definizione, la quantità $\left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V$ è la capacità termica a

volume costante \bar{C}_V del fluido, si ha

$$(7) \quad \bar{C}_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V .$$

Analogamente per una trasformazione a pressione costante si ha $dp = 0$ e dalla (6) si ha

$$(8) \quad \bar{C}_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p .$$

Il secondo termine che figura all'ultimo termine della (8) rappresenta l'effetto del lavoro compiuto durante l'espansione. Un termine analogo non figura nella (7) perché in questo caso il volume è mantenuto costante, quindi non si ha espansione né lavoro.

La capacità termica di un grammo di sostanza è detta calore specifico di quella sostanza; per i gas si hanno così due calori specifici che vengono indicati con i simboli c_v e c_p . Per un gas perfetto, i calori specifici rimangono costanti entro un largo intervallo di temperatura; per i gas reali, invece, essi dipendono dal valore di questa. La capacità termica di una mole di gas è detta calore molecolare (o molare). Con i simboli C_p e C_v indicheremo di regola rispettivamente i calori molecolari a volume costante e a pressione costante.

PROBLEMI DI APPLICAZIONE

Presentiamo ora alcuni problemi svolti; essi hanno lo scopo di dare una razionale applicazione delle leggi fisiche esposte.

Nei calcoli, per semplicità, arrotonderemo la temperatura dello zero assoluto al valore $-273\text{ }^{\circ}\text{C}$. In tal modo la relazione fra la temperatura assoluta, indicata con T , e quella centigrada t sarà

$$T = t + 273\text{ }^{\circ}\text{C}$$

Prima di affrontare gli esercizi, ricordiamo che l'espressione elementare nell'espansione o compressione di un gas è

$$(i) \quad \delta L = p dV ;$$

sappiamo che δL non è un differenziale esatto perché esso dipende dalla particolare trasformazione termodinamica eseguita.

Dalla (i) si ricava una particolare unità di misura del lavoro, detta *litro · atm*, molto usata in termodinamica. Per il valore corrispondente nel sistema MKS si ha:

$$L = 1 \text{ litro} \cdot \text{atm} = 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot 101,325 \text{ N/m}^2 = 101,32 \text{ Joule}.$$

Abbiamo visto, nel Cap 2 N. &, che questa espressione ci permette di trovare subito il valore della costante universale R dei gas in unità meccaniche. Infatti, considerando il valore di R fornito dall'esperienza di Joule, si ha

$$R = 0,0821 \frac{\text{litri} \cdot \text{atm}}{^{\circ}\text{K} \cdot \text{mole}} = 0,0821 \cdot 101,32 \frac{\text{Joule}}{^{\circ}\text{K} \cdot \text{mole}},$$

$$\text{ossia } R = 8,31 \frac{\text{Joule}}{^{\circ}\text{K} \cdot \text{mole}}.$$

PROBLEMA N° 1

Un litro di aria inizialmente in condizioni normali compie una trasformazione irreversibile il cui stato finale è $p_B = 1 \text{ atm}$, $V_B = 3 \text{ litri}$ (ma la trasformazione non è isobara, vedi fig. 4-19). Calcolare in erg la variazione di energia interna.

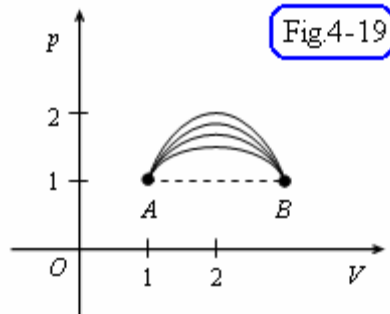


Fig.4-19

A stato iniziale: $V_A = 1 \text{ dm}^3$

$p_A = 1 \text{ atm}$ $T_A = 0^\circ\text{C} = 273^\circ\text{K}$, $1 \text{ atm} = 10,132 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2$

Poiché la trasformazione è irreversibile essa non si può rappresentare nel piano pV mediante una sola linea, ma mediante una striscia.

Poiché l'energia interna U è una funzione di stato, la variazione ΔU dipende solo dallo stato iniziale A e dallo stato finale B e non dalla particolare trasformazione seguita, quindi

$$\Delta U = U(B) - U(A) .$$

Per eseguire il calcolo potremo allora scegliere la trasformazione isobara rappresentata dalla linea tratteggiata, anche se la trasformazione data non è isobara. Possiamo ritenere l'aria un gas perfetto; per una trasformazione isobara di una mole di gas indicando con C_p i calori molari possiamo scrivere

$$(1) \quad \Delta U = C_p \Delta T - p \Delta V .$$

Ma per questa trasformazione si ha $p \Delta V = R \Delta T$, da cui $\Delta T = \frac{p}{R} \Delta V$; sostituendo nella (1) si ha

$$(2) \quad \Delta U = C_p \frac{p}{R} \Delta V - p \Delta V = \left(\frac{C_p}{R} - 1 \right) p \Delta V ,$$

$$(3) \quad \Delta U = \frac{(C_p - R)}{R} p \Delta V .$$

Poiché $C_p - R = C_v$ (relazione di Mayer) dalla (3) si ha

$$\Delta U = \frac{C_v}{R} p \Delta V .$$

Ma per un gas biatomico, come si può ritenere l'aria con buona approssimazione, si ha

$$C_V = \frac{5}{2} R .$$

Sostituendo la relazione trovata per C_V nell'ultima espressione di ΔU si ha

$$\Delta U = \frac{1}{R} \cdot \frac{5}{2} R p \Delta V .$$

Ricordando che per una trasformazione a pressione costante di una mole di gas si ha $p \Delta V = R \Delta T$, si ottiene

$$\Delta U = \frac{5}{2} p \Delta V .$$

Passando ai valori si ha $\Delta U = \frac{5}{2} \cdot 1 \cdot 2 = 5 \text{ litri} \cdot \text{atmosfera}$

$$\Delta U = 5 \cdot 10^{-3} m^3 \cdot 10,132 \cdot 10^4 \frac{N}{m^2} = 5 \cdot 10,132 \cdot 10 \text{ Joule} = 506,60 \text{ Joule}$$

$$\Delta U = 506,6 \text{ Joule} = 506,6 \cdot 10^7 \text{ erg} = 5,066 \cdot 10^9 \text{ erg}$$

Per la nostra trasformazione abbiamo trovato

$$\Delta U = \frac{C_V}{R} p \Delta V = \frac{C_V}{R} p \Delta V = \frac{C_V}{R} R \Delta T \quad \Delta U = C_V \Delta T .$$

L'espressione $\Delta U = \frac{C_p}{R} p \Delta V = C_V \Delta T$ rappresenta la variazione di energia interna di una mole sia nella nostra trasformazione che in una trasformazione isocora. Ciò non deve meravigliare perché nei gas perfetti l'energia interna dipende solo dalla temperatura assoluta.

PROBLEMA N° 2 - (I.F. Quercia, *Problemi di Fisica I*, pag. 329, Veschi)

Un grammo di aria alla temperatura di 275°C si espande adiabaticamente fino a 5 volte il suo volume. Calcolare il lavoro compiuto nell'espansione assumendo che l'aria si comporti come un gas ideale biatomico, quindi $\gamma = C_p/C_v = 1,40$ (il peso molecolare medio dell'aria è $M = 28,8$; talvolta si arrotonda ponendo $M = 29$).

Svolgimento. Osserviamo subito che per una generica massa di gas di grammi a e peso molecolare M l'equazione di stato dei gas è

$$pV = \frac{a}{M}RT \quad \text{ove} \quad R = 8,31 \frac{\text{Joule}}{^{\circ}\text{K} \cdot \text{gr} - \text{mole}}.$$

Se ci riferiamo ad un grammo di aria, al posto della costante R dobbiamo porre una nuova costante r , ove

$$r = \frac{R}{M} = \frac{8,31}{28,8} \cdot \frac{10^7 \text{ erg}}{^{\circ}\text{K} \cdot \text{g}} = 0,288 \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{^{\circ}\text{K} \cdot \text{g}}.$$

Quindi $r = 2,88 \cdot 10^6 \frac{\text{erg}}{^{\circ}\text{K} \cdot \text{g}}$ (costante dei gas per 1 g. di aria).

Passiamo ora al problema.

Nell'espansione adiabatica la temperatura iniziale dell'aria è

$$T_1 = (273 + 275)^{\circ}\text{K} = 548^{\circ}\text{K}.$$

Dopo l'espansione il gas ha una temperatura T_2 tale che sia

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}; \quad \text{da cui}$$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{1}{5} \right)^{0,4} \cdot 548^{\circ}\text{K} = 0,525 \cdot 548^{\circ}\text{K} \approx 288^{\circ}\text{K}.$$

Per il 1° principio della termodinamica si ha

$$(1) \quad \delta Q = dU + \delta L \quad \text{ove} \quad \delta L = pdV$$

Poichè nell'espansione adiabatica è $\delta Q = 0$ si ricava

$$(2) \quad p dV = (\delta L) = -dU = -\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV.$$

Ma per un gas perfetto è $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$

e per 1 grammo di gas si ha $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = c_v$.

Tenendo presente ciò, dalla (2) si ricava

$$(3) \quad p dV = -c_v dT.$$

Possiamo calcolare c_v dalle note relazioni

$$c_p - c_v = \frac{R}{M}, \quad \frac{c_p}{c_v} = \gamma \text{ ed } \frac{R}{M} = r. \quad \text{Si ottiene}$$

$$c_v \left(\frac{c_p}{c_v} - 1 \right) = r, \quad c_v (1,4 - 1) = r, \quad 0,4 \cdot c_v = r. \quad \text{Quindi}$$

$$c_v = \frac{r}{0,4} = \frac{2,88}{0,4} 10^6 \frac{\text{erg}}{^\circ\text{K} \cdot \text{g}} \rightarrow c_v = 7,2 \cdot 10^6 \frac{\text{erg}}{^\circ\text{K} \cdot \text{g}}.$$

Il lavoro compiuto da 1 grammo di aria nell'espansione adiabatica sarà quindi

$$L = \int p dV = -c \int_{T_1}^{T_2} dT = -c_v (T_2 - T_1) = -7,2 \cdot 10^6 (288 - 548) \text{ erg}.$$

Infine $L = 1,87 \cdot 10^9 \text{ erg} = 187 \text{ Joule}.$

PROBLEMA n° 3

Consideriamo ora un problema analogo al precedente, ma che viene risolto in modo formalmente diverso.

(Vedi I.F. QUERCIA, *Problemi di Fisica 1*, pag. 330, Veschi)

E' dato un volume di 5 litri di aria alla pressione di 560 millibar. Se improvvisamente il recipiente che lo contiene viene messo in comunicazione con l'atmosfera il gas si comprime. Considerando tale compressione adiabatica, si calcoli di quanto è variata l'energia interna del sistema per effetto della compressione. Si consideri l'aria come un gas

ideale biatomico, quindi $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1,40$.

Ricordiamo anzitutto alcune relazioni riguardanti le varie unità di misura con le quali viene espressa la pressione. Si ha:

$$1 \text{ atm} = 76 \text{ cm Hg} = 76 \text{ cm} \cdot 13,59 \frac{\text{g}_p}{\text{cm}^3} = 1033 \frac{\text{g}_p}{\text{cm}^2} = 1,033 \frac{\text{Kg}_p}{\text{cm}^2}$$

$$1 \text{ atm} = 1,033 \cdot 9,8 \frac{\text{Newton}}{\text{cm}^2} = 10,13 \frac{\text{Newton}}{\text{cm}^2} = 10,13 \cdot 10^5 \frac{\text{dine}}{\text{cm}^2}.$$

$$\text{Quindi } 1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^6 \frac{\text{dine}}{\text{cm}^2}.$$

Ricordando che $1 \frac{\text{dine}}{\text{cm}^2} = 1 \text{ baria}$ e che $10^6 \text{ barie} = 1 \text{ bar}$ si ha

$$1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^6 \text{ barie} = 1,013 \text{ bar} = 1013 \text{ millibar} \quad \text{cioè}$$

$$1 \text{ atm} = 1013 \text{ millibar}$$

$$\text{da cui } 1 \text{ mbar} = \frac{1}{1013} \text{ atm} \quad \text{e} \quad 560 \text{ mbar} = \frac{560}{1013} \text{ atm} \approx 0,55 \text{ atm}.$$

Passiamo ora al problema.

Il 1° principio della termodinamica per una generica trasformazione finita ci dà

$$(1) \quad Q = L + \Delta U.$$

Poiché la nostra trasformazione è adiabatica si ha $Q = 0$, e dalla (1) si ottiene

$$(2) \quad \Delta U = -L = - \int_{V_A}^{V_B} p dV$$

dove V_A è il volume iniziale di 5 litri e V_B è il volume finale incognito.

Possiamo ricavare V_B ricordando l'equazione di una trasformazione adiabatica. Si ha

$$p_A V_A^\gamma = p_B V_B^\gamma \quad \text{da cui} \quad V_B^\gamma = V_A^\gamma \frac{p_A}{p_B} \quad \text{quindi}$$

$$(3) \quad V_B = V_A \left(\frac{p_A}{p_B} \right)^{\frac{1}{\gamma}}$$

Poiché $p_A = 560 \text{ mbar}$ e $p_B = 1 \text{ atm} = 1013 \text{ mbar}$ si ricava

$$(4) \quad V_B = 5 \cdot \left(\frac{560}{1013} \right)^{\frac{1}{1,4}} = 3,31 \text{ litri}$$

Torniamo alla (2) e calcoliamo l'integrale che dà il lavoro. Poiché la trasformazione è adiabatica possiamo ricavare $p dV$ partendo dall'equazione di questa trasformazione. Si ha

$$p V^\gamma = p_A V_A^\gamma \rightarrow p = p_A V_A^\gamma V^{-\gamma}$$

Sostituendo nella (2) si ha

$$\Delta U = -L = - \int_{V_A}^{V_B} p \cdot dV = - \int_{V_A}^{V_B} p_A V_A^\gamma V^{-\gamma} dV = -p_A V_A^\gamma \int_{V_A}^{V_B} V^{-\gamma} dV ;$$

$$(5) \quad \Delta U = - \frac{p_A V_A^\gamma}{1-\gamma} \left[V^{1-\gamma} \right]_{V_A}^{V_B} = \frac{p_A V_A^\gamma}{\gamma-1} \left(V_B^{1-\gamma} - V_A^{1-\gamma} \right) .$$

Poiché $p_A \approx 0,55 \text{ atm}$ possiamo ricavare ΔU in litri \cdot atm . Si ha

$$\Delta U = \frac{0,55 \cdot 5^{1,4}}{0,4} (3,31^{-0,4} - 5^{-0,4})$$

$$\Delta U = \frac{0,55 \cdot 9,5183}{0,4} (0,6195 - 0,5253) = 13,0876 - 0,0942 ,$$

$$(6) \quad \Delta U = 1,233 \text{ litri} \cdot \text{atm} .$$

Ricordiamo ora che

$$1 \text{ litro} \cdot \text{atm} = 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot 1,013 \cdot 10^5 \frac{\text{Newton}}{\text{m}^2} = 101,3 \text{ Joule} .$$

Sostituendo nella (6) si ha

$$\Delta U = 1,233 \cdot 101,3 \text{ Joule} \quad \text{quindi} \quad \Delta U \approx 125 \text{ Joule} .$$

Questa è la variazione di energia interna del gas. L'energia è aumentata perché è stato compiuto un lavoro sul sistema e non vi è stato scambio di calore con l'esterno.

PROBLEMA n° 4.

Un gas perfetto biatomico, di peso molecolare M , compie una trasformazione termodinamica di equazione $p = kV$. Trovare il calore specifico relativo alla trasformazione.

Ricordiamo il valore del rapporto γ tra i calori molari C_P e C_V di un gas perfetto biatomico e il differenziale dell'energia interna di un gas perfetto. Si ha

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{7}{2} R \cdot \frac{2}{5R} = \frac{7}{5} = 1,4 \quad dU = nC_V dT .$$

Se ci riferiamo ad una massa M di gas pari ad una mole, il calore molare ha la formula

$$(1) \quad C = \frac{1}{M} \frac{\delta Q}{dT} .$$

Per una generica trasformazione termodinamica reversibile eseguita dalla mole di gas, il 1° principio della termodinamica ci permette di scrivere

$$(2) \quad \delta Q = p dV + C_V dT \quad .$$

Sostituendo nella (1) si ha :

$$(3) \quad C = \frac{1}{M} \frac{p dV + C_V dT}{dT} = \frac{1}{M} \left(p \frac{dV}{dT} + C_V \right) \quad .$$

Ma ora per il nostro gas sussistono le relazioni:

$$(4) \quad p = kV \quad \text{per ipotesi,}$$

$$(5) \quad pV = RT \quad \text{trattandosi di una mole di gas perfetto.}$$

Dalle (4), (5) si ricava:

$$kV^2 = RT \quad .$$

Differenziando e ricordando poi la (4) si ottiene:

$$2kV dV = R dT \rightarrow \quad 2p dV = R dT$$

da cui

$$(6) \quad p \frac{dV}{dT} = \frac{R}{2} \quad .$$

Sostituendo nella (3) e ricordando che per un gas biatomico $C_V = \frac{5}{2}R$ si ottiene

$$C = \frac{1}{M} \left[\frac{R}{2} + \frac{5}{2}R \right] \quad \rightarrow \quad C = 3 \frac{R}{M} \quad .$$

PROBLEMA n° 5

Trovare l'equazione di una trasformazione adiabatica quasi statica di una mole di gas reale, cioè di un gas che segue l'equazione di stato data dalla legge di Van der Waals.

Ricordando che per una mole di gas reale la legge di Van der Waals è

$$(1) \quad \left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \quad .$$

Diciamo, senza darne la dimostrazione, che per un gas che segue tale legge l'energia interna U non dipende solo dalla temperatura T , ma anche dal volume V . Per una mole di gas tale energia è data dalla formula

$$(2) \quad U(V, T) = C_V T - \frac{a}{V} \quad .$$

Ne segue che dU ha la seguente espressione :

$$(3) \quad dU = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV$$

$$\text{Poiché} \quad \delta L = p dV \quad \text{e} \quad p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

$$\text{si ha} \quad (4) \quad \delta L = \left(\frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \right) dV \quad .$$

Se ora consideriamo una trasformazione elementare quasi statica possiamo applicare il 1° principio della termodinamica

$$\delta Q = \delta L + dU \quad .$$

Sostituendo le (3), (4) si ha:

$$\delta Q = \frac{RT}{V - b} dV - \frac{a}{V^2} dV - \frac{a}{V^2} dV + C_V dT + \frac{a}{V^2} dV \quad ,$$

da cui (5)
$$\delta Q = C_V dT + \frac{RT}{V-b} dV \quad .$$

Nel caso che il gas reale segua una trasformazione adiabatica reversibile (o quasi statica) la (5) diventa

$$C_V dT + \frac{RT}{V-b} dV = 0 \quad .$$

Da questa si ha

$$R \frac{d(V-b)}{V-b} = -C_V \frac{dT}{T} \quad .$$

Con una integrazione indefinita si ottiene:

$$R \ln(V-b) = -C_V \ln \frac{T}{h} \quad \text{con } h = \text{cost} \quad ,$$

$$R \ln(V-b) = C_V \ln \frac{h}{T}$$

$$\ln(V-b)^{\frac{R}{C_V}} = \ln \frac{h}{T} \quad .$$

Eguagliando gli argomenti dei due logaritmi si ha

$$(6) \quad T(V-b)^{\frac{R}{C_V}} = h = \text{cost} \quad .$$

La (6) è l'equazione richiesta dal problema.

Nota. Si dicono trasformazioni politropiche di un gas perfetto le trasformazioni che nel piano di Clapeyron sono rappresentate da equazioni del tipo

$$pV^k = \text{cost} \quad .$$

Per $k = 1$ si ha una trasformazione isoterma; per $k = \gamma$ si ha una trasformazione adiabatica; per $k = 0$ si ha una isobara.

PROBLEMA n° 6

Un gas perfetto compie una trasformazione termodinamica politropica di equazione $pV^K = \text{cost}$. Calcolare il calore molare relativo alla trasformazione.

Consideriamo una trasformazione elementare reversibile di un gas perfetto. Per il 1° principio della termodinamica si ha

$$(1) \quad \delta Q = pdV + dU \quad .$$

Ma per una mole di gas perfetto, qualunque sia la trasformazione termodinamica, si ha $dU = C_V dT$; ne segue

$$(2) \quad \delta Q = pdV + C_V dT \quad .$$

Se ora la trasformazione è politropica possiamo esprimere δQ per mezzo del calore molare C_K della trasformazione, e nel caso di una mole si ha

$$\delta Q = C_K dT \quad .$$

Sostituendo nella due si ottiene

$$(3) \quad C_K dT = pdV + C_V dT \quad .$$

Consideriamo ora l'equazione della trasformazione politropica di un gas perfetto

$$pV^K = \text{cost} \quad .$$

Differenziando si ha

$$pKV^{K-1} \cdot dV + V^K dp = 0 \quad ,$$

da cui
$$pK \cdot dV + Vdp = 0$$

e quindi (4)
$$Vdp = -pKdV \quad .$$

Consideriamo ora l'equazione di stato per una mole di gas perfetto

$$pV = RT ;$$

differentiando si ha

$$pdV + Vdp = RdT .$$

Sostituendo a Vdp l'espressione data dalla (4) si ha

$$pdV - pKdV = RdT ,$$

$$(1 - k) pdV = RdT \quad \rightarrow \quad (5) \quad pdV = \frac{R}{1 - k} dT .$$

Infine sostituendo la (5) nella (3) si ottiene

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

infine

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

Si tenga presente che non si può parlare di calore specifico di un gas se non si indica anche a quale particolare tipo di trasformazione ci si riferisce.

CAPITOLO QUINTO

N. 1 – Il secondo principio della termodinamica

INTRODUZIONE

Il primo principio della termodinamica non pone nessuna limitazione alla possibilità di trasformare calore in lavoro, come farà il secondo principio. Esso dice che quando si ha una completa trasformazione di calore in lavoro la variazione di energia interna ΔU è nulla e possiamo scrivere

$$Q = L$$

ove Q è misurato in unità meccaniche.

Si potrebbe allora pensare di costruire una macchina che assorba con continuità calore da una sorgente praticamente inesauribile, come il mare, e lo trasformi in lavoro; ma l'esperienza ci dice che non è possibile costruire una tale macchina.

Il 2° principio della termodinamica indica le limitazioni che si riscontrano quando si vuole trasformare calore in lavoro.

Di questo principio esistono vari enunciati, ognuno dei quali pone in evidenza un diverso aspetto delle limitazioni che si possono incontrare. Possiamo però dimostrare che questi enunciati, pur diversi nella forma, sono fra loro equivalenti, nel senso che se non vale uno di essi non vale nemmeno l'altro e viceversa.

Diamo i due enunciati storici del 2° principio della termodinamica

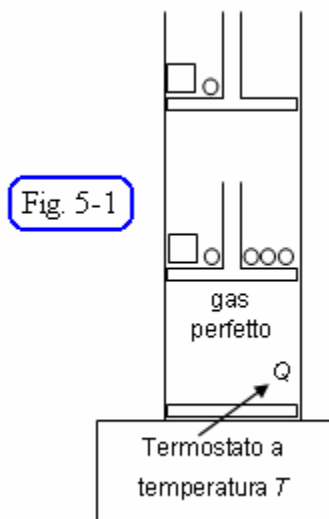
1) Enunciato di Clausius: “E' impossibile realizzare una trasformazione termodinamica il cui risultato finale sia solamente quello di far passare il calore dalla sorgente a temperatura più bassa alla sorgente a temperatura più alta (solamente vuol dire che non si deve avere impiego di lavoro)”.

In altre parole

“Spontaneamente il calore passa sempre dal corpo più caldo a quello più freddo; mai si può verificare il contrario”.

2) Enunciato di Lord Kelvin. Esso dice:

“E' impossibile realizzare una trasformazione termodinamica il cui risultato finale sia solamente quello di convertire in lavoro il calore estratto da una sola sorgente”.



La trasformazione di cui si parla può essere sia aperta che ciclica: la parte essenziale dell'enunciato è che il risultato finale della trasformazione non può essere solamente quello di trasformare in lavoro il calore estratto da una sola sorgente.

Alcune esperienze sembrano contraddire questo postulato, ma se le analizziamo bene vediamo che esse lo confermano.

Esempio. Consideriamo un cilindro, chiuso da un pistone, contenente un gas perfetto. Supponiamo che esso abbia la base perfettamente conduttrice ma le pareti ed il pistone isolanti.

Poniamo il cilindro su un termostato a temperatura T (fig. 5-1) e facciamo espandere isotermicamente il gas. Indichiamo con Q il calore assorbito dal gas e con L il lavoro compiuto. Per il 1° principio della termodinamica si ha

$$Q = L + \Delta U$$

Poiché l'energia interna di un gas perfetto non dipende dal volume ma è funzione solo della temperatura, che è rimasta costante, si ha $U_1 = U_2$; da cui $\Delta U = 0$. Si ottiene quindi

$$Q = L$$

cioè abbiamo una completa trasformazione di calore in lavoro; ma alla fine del processo il gas occupa un volume maggiore di quello iniziale e quindi il postulato di Lord Kelvin non è contraddetto.

Dobbiamo allora riferirci ad una trasformazione ciclica. In tal caso il postulato di Lord Kelvin ha questo significato: "Non è possibile realizzare una macchina ciclica, cioè capace di lavorare con continuità, che compia lavoro prendendo calore da una sola sorgente. Di conseguenza, affinché la macchina compia lavoro essa deve funzionare fra due sorgenti a temperature diverse $T_1 \neq T_2$ ".

Indichiamo quindi con S_1 la sorgente a temperatura maggiore T_1 e

con S_2 la sorgente a temperatura minore T_2 .

Nel caso di una trasformazione ciclica, alla fine di ogni ciclo la variazione di energia interna ΔU è nulla e per il primo principio della termodinamica si ha

$$L = Q_1 + Q_2$$

ove Q_1 e Q_2 sono la quantità di calore che la sostanza che esegue il ciclo scambia con le due sorgenti S_1 ed S_2 .

Queste quantità di calore, come sappiamo, sono positive quando sono assorbite dal sistema termodinamico, sono negative quando il sistema le cede all'esterno. Possiamo ora fare quattro ipotesi:

- 1) le quantità di calore Q_1 e Q_2 sono assorbite entrambe dal fluido termodinamico e quindi sono entrambe positive.
- 2) La macchina, cioè il fluido termodinamico, assorbe la quantità di calore Q_2 dalla sorgente a temperatura più bassa e cede la quantità di calore Q_1 alla sorgente a temperatura più alta.
- 3) La macchina assorbe la quantità di calore Q_1 dalla sorgente a temperatura più alta e cede la quantità di calore Q_2 alla sorgente a temperatura più bassa.
- 4) Le quantità di calore Q_1 e Q_2 sono cedute entrambe dal fluido termodinamico alle due sorgenti e quindi sono entrambe negative.

Si vede subito che quest'ultima ipotesi è da scartare.

Infatti, in una trasformazione ciclica, cioè chiusa, per il 1° principio della termodinamica si ha

$$L = Q_1 + Q_2$$

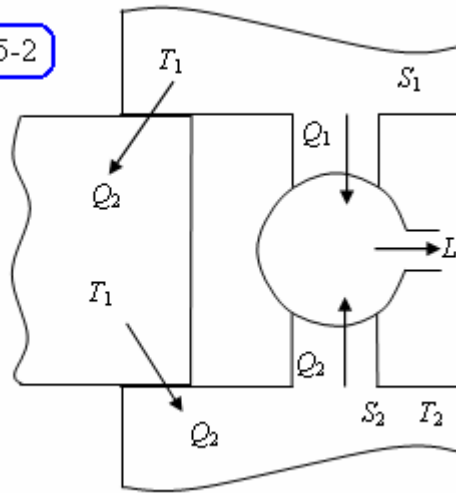
Ma nel nostro caso questa eguaglianza è assurda perché $L > 0$, come lavoro motore, mentre Q_1 e Q_2 sono entrambe negative come quantità di calore cedute dal sistema.

Esaminiamo ora le prime tre ipotesi.

1^a ipotesi

La macchina riceve calore da entrambe le sorgenti S_1 ed S_2 (fig. 5-2).

Fig. 5-2



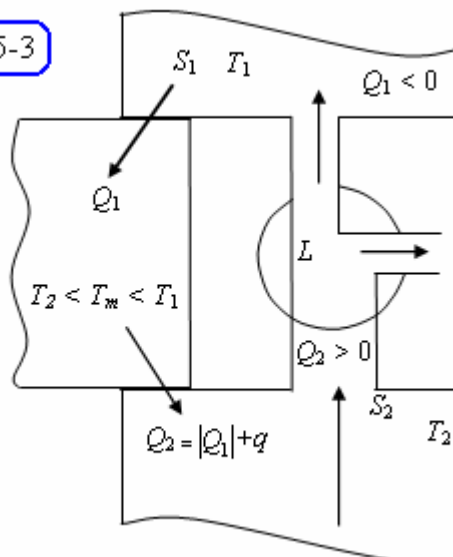
Poiché $T_1 > T_2$, per conduzione si potrebbe far passare da S_1 a S_2 una quantità Q_2 di calore uguale a quella che il fluido termodinamico riceve dalla sorgente S_2 .

Questa sorgente potrebbe allora essere eliminata perché nel complesso non fornisce nessuna quantità di calore e quindi non svolge alcun ruolo.

Ma allora il sistema compirebbe lavoro positivo in un ciclo chiuso assorbendo calore da una sola sorgente e ciò è in contrasto con il postulato di Lord Kelvin.

Pertanto la 1^a ipotesi è impossibile.

Fig. 5-3



2^a ipotesi.

Il fluido riceve dalla sorgente a temperatura minore T_2 la quantità di

calore $Q_2 > 0$ e cede alla sorgente a temperatura maggiore T_1 il calore $Q_1 < 0$ (fig. 5-3).

Alla fine di ogni ciclo $\Delta U = 0$ e per il 1° principio della termodinamica si ha

$$L = Q_2 - |Q_1|$$

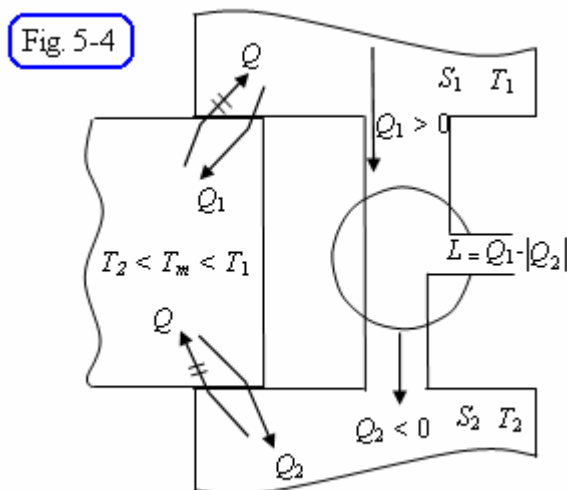
Poiché $L > 0$, come lavoro motore, si ha

$$Q_2 > |Q_1| \quad \text{cioè} \quad Q_2 = |Q_1| + q$$

Ora, nella nostra ipotesi si potrebbero collegare le due sorgenti con una terza sorgente a temperatura intermedia T_m , con $T_2 < T_m < T_1$ e si potrebbe regolare il flusso di calore in modo che la sorgente T_m riceve da S_1 la quantità di calore Q_1 e ceda alla sorgente a temperatura T_2 la quantità di calore $Q_2 = |Q_1| + q$.

Alla fine di ogni ciclo è $\Delta U = 0$ e per il 1° principio della termodinamica si ha

$$L = Q_2 - |Q_1| \quad \text{ossia} \quad L = |Q_1| + q - |Q_1|, \quad \text{infine} \quad L = q > 0.$$



L'unico risultato del ciclo sarebbe allora la trasformazione in lavoro del calore q fornito dalla sorgente alla sorgente a temperatura T_m .

In pratica si avrebbe una macchina termica che sfrutta una sola sorgente di calore. Ma ciò è in contrasto con il principio di Lord Kelvin e quindi anche la 2^a ipotesi è assurda.

3^a. Rimane la 3^a ipotesi. Il fluido che esegue il ciclo riceve dalla sorgente S_1 a temperatura più alta il calore $Q_1 > 0$ cede alla sorgente S_2 a temperatura più bassa il calore $Q_2 < 0$ (fig. 5-4).

Notiamo anzitutto che in una macchina termica alla fine di ogni ciclo è $\Delta U = 0$ e quindi per il 1° principio della termodinamica si ha

$$L = Q_1 - |Q_2|.$$

Poiché $L > 0$ come lavoro motore, si ha $Q_1 > |Q_2|$ cioè il calore assorbito dalla sorgente a temperatura più alta è maggiore del calore ceduto alla sorgente S_2 a temperatura più bassa.

Nell'ipotesi posta si potrebbero ancora collegare le due sorgenti a temperature T_1 e T_2 (con $T_1 > T_2$) con una terza sorgente a temperatura intermedia T_m così da avere

$$T_2 < T_m < T_1.$$

Essa non può cedere calore Q alla sorgente S_1 a temperatura T_1 , essendo $T_m < T_1$ (postulato di Clausius); non può nemmeno ricevere calore dalla sorgente S_2 a temperatura T_2 , essendo $T_2 < T_m$ (come da postulato di Clausius).

La terza sorgente può soltanto ricevere calore dalla sorgente a temperatura più alta T_1 e cederlo alla sorgente a temperatura più bassa T_2 : perché lo ceda in parte basta regolare il flusso di calore in modo che sia

$$|Q_2| < Q_1.$$

Ma ciò lo fa esattamente la macchina e non c'è contrasto né con i postulati di Lord Kelvin e di Clausius né con il 1° principio della termodinamica; pertanto, il lavoro fornito dal fluido termodinamico alla fine di ogni ciclo è

$$L = Q_1 + Q_2 \quad \text{ossia} \quad L = Q_1 - |Q_2|.$$

Conclusione

Affinché una macchina termica produca ciclicamente lavoro è necessario che essa funzioni fra due sorgenti di calore a temperature diverse e che

assorba calore dalla sorgente a temperatura più alta e ne ceda una parte alla sorgente a temperatura più bassa; il resto si trasforma in lavoro.
Come vedremo, ciò accade esattamente nel ciclo di Carnot.
Si noti che la conclusione è stata ricavata sfruttando i postulati di Lord Kelvin e di Clausius e il 1° principio della termodinamica.

N. 2 –Equivalenza dei postulati di Clausius (a) e di Lord Kelvin (b).

Per dimostrare l'equivalenza dei due postulati basta far vedere che se non è vero (a) non è vero nemmeno (b) e che se non è vero (b) non è vero nemmeno (a).

Indichiamo, come al solito, con S_1 la sorgente di calore a temperatura T_1 e con S_2 la sorgente a temperatura T_2 , con $T_1 > T_2$.

1) Immaginiamo che non sia valido il postulato (a) di Clausius.

Consideriamo allora una macchina ciclica che assorba da S_1 la quantità di calore Q_1 e ceda ad S_2 la quantità di calore Q_2 .

Alla fine del ciclo si ha $\Delta U = 0$ e quindi il lavoro compiuto, per il 1° principio della termodinamica è

$$L = |Q_1| - |Q_2|.$$

Se ora non fosse valido il postulato di Clausius, potremmo trasferire il calore $|Q_2|$ dalla sorgente S_2 alla sorgente S_1 senza impiegare alcun lavoro esterno.

La sorgente S_2 potrebbe allora essere eliminata perché tanto calore riceve dalla macchina e tanto ne cede alla sorgente S_1 .

Nel complesso si avrebbe una macchina ciclica che funziona con la sola sorgente S_1 e che avrebbe la capacità di trasformare in lavoro tutto il calore $|Q_1| - |Q_2|$ ricevuto da S_1 .

Ma ciò sarebbe in contrasto con il postulato di Lord Kelvin quindi la negazione del postulato di Clausius porta alla negazione del postulato di Kelvin.

2) Viceversa, immaginiamo che non sia valido il postulato (b) di Lord Kelvin.

Si potrebbe allora realizzare una trasformazione termodinamica il cui risultato finale sia solamente quello di trasformare in lavoro L il calore Q_2 assorbito dalla sorgente S_2 a temperatura più bassa.

E poiché non esistono vincoli alla trasformazione di lavoro in calore ad una qualsiasi temperatura, si potrebbe poi cedere il lavoro L alla sorgente S_1 , a temperatura più alta, sotto forma di calore.

Si avrebbe così una trasformazione termodinamica avente l'unico risultato di trasferire il calore Q_2 dalla sorgente a temperatura più bassa alla sorgente a temperatura più alta.

Ma ciò sarebbe un contrasto con il postulato di Clausius; quindi la negazione del postulato di Kelvin porta alla negazione del postulato di Clausius.

L'equivalenza fra gli enunciati dei due postulati è così dimostrata.

N. 3 – Ciclo di Carnot.

Le riflessioni sul postulato di Lord Kelvin ci hanno portato alla seguente conclusione:

affinché una macchina termica produca ciclicamente lavoro è necessario che essa funzioni fra due sorgenti di calore a temperature diverse e che assorba calore dalla sorgente a temperatura più alta e ne ceda una parte alla sorgente a temperatura più bassa: il resto si trasforma in calore.

Ciò accade esattamente nella macchina ideale di Carnot; il suo ciclo è detto "ciclo di Carnot".

La macchina è costituita da un cilindro con la base perfettamente conduttrice di calore, mentre le pareti e il pistone sono isolanti.

Il cilindro contiene un fluido di natura qualsiasi (gas o vapore). Per semplicità supporremo che il fluido sia un gas perfetto.

Consideriamo poi due sorgenti di calore a temperature differenti.

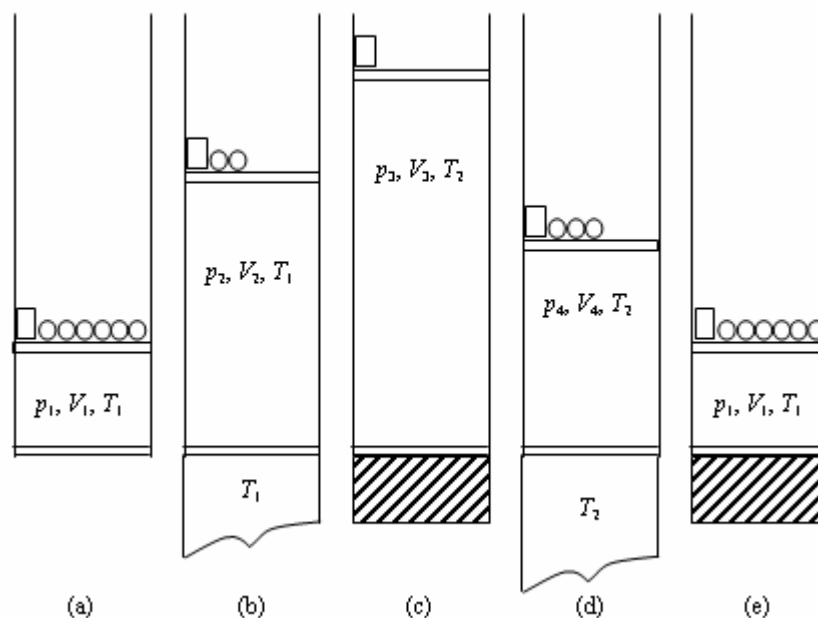
Sia S_1 la sorgente a temperatura più alta T_1 ed S_2 la sorgente a temperatura più bassa T_2 (quindi $T_1 > T_2$). Ovviamente il calore passa spontaneamente da S_1 ad S_2 .

Supporremo che le trasformazioni siano molto lente e quindi reversibili.

In tal modo le potremo rappresentare nel piano pV di Clapeyron.

Supponiamo che inizialmente il fluido si trovi nello stato termodinamico $A_1(p_1, V_1, T_1)$ (fig. 5-5a).

Fig. 5-5



Poniamo il cilindro sulla sorgente a temperatura T_1 ; tra fluido e sorgente non ha luogo alcun scambio di calore. Ma se diminuiamo gradualmente la pressione, il gas perfetto compie una espansione isoterma reversibile durante la quale esso assorbe una certa quantità di calore Q_1 alla temperatura T_1 e compie un certo lavoro $L_1 > 0$.

Sia $A_2 (p_2, V_2, T_1)$ lo stato raggiunto dal gas (fig. 5-5b).

Poniamo ora il cilindro su una base isolante (c) e facciamo espandere lentamente il gas. Poiché il sistema è isolato, il gas compirà una trasformazione adiabatica reversibile che interromperemo quando esso ha raggiunto la temperatura T_2 della seconda sorgente S_2 : il gas, infatti, tende a raffreddarsi.

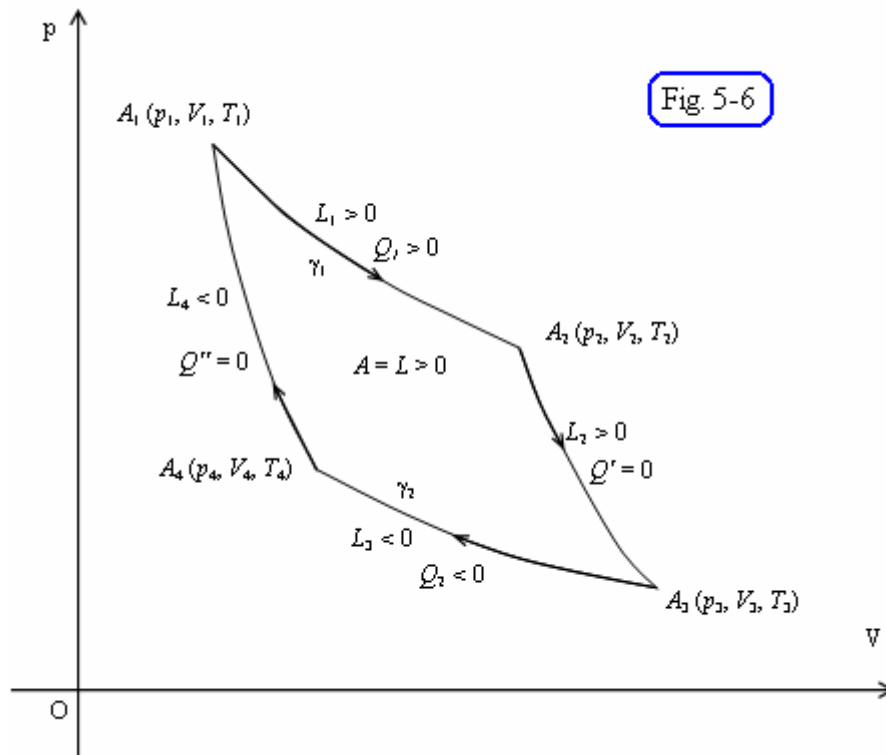
Sia $L_2 > 0$ il lavoro prodotto e $A_3 (p_3, V_3, T_2)$ lo stato raggiunto; il calore assorbito Q' è nullo (fig. 5-5c).

Poniamo ora il cilindro sulla sorgente a temperatura T_2 e comprimiamo lentamente il gas. Esso subirà allora una compressione isoterma reversibile durante la quale esso cede alla sorgente S_2 una certa quantità di calore $Q_2 < 0$. Arrestiamo di proposito la compressione nel punto A_4 , lì dove l'isoterma T_2 si interseca con l'adiabatica passante per A_1 . Sia $L_3 < 0$

il lavoro compiuto sul gas, $A_4(p_4, V_4, T_2)$ lo stato termodinamico raggiunto e $Q_2 < 0$ il calore che il gas cede alla sorgente (fig. 5-5d).

Poniamo nuovamente il cilindro sulla base isolante e comprimiamo lentamente il gas. Poiché il sistema fluido-recipiente è isolato, il gas subirà una compressione adiabatica reversibile con la quale si riscalda e torna allo stato iniziale $A_1(p_1, V_1, T_1)$ (fig. 5-5e).

In questa trasformazione adiabatica, il lavoro L_4 compiuto sul fluido è negativo mentre il calore Q'' che il fluido scambia con l'esterno è nullo.



Rappresentiamo le varie trasformazioni del gas nel piano pV di Clapeyron (fig. 5-6). Per non appesantire le formule, prendiamo le quantità di calore in valore assoluto e davanti al calore ceduto mettiamo il segno $-$. Torneremo poi alla convenzione generale (vedi Tipler, vol. I, pag. 441).

Diamo il bilancio del ciclo di Carnot.

Il lavoro L compiuto dalla macchina durante tutto il ciclo è dato dall'area della superficie racchiusa fra le quattro trasformazioni e, come si vede, è positivo.

Ricordando il 1° principio della termodinamica si ha

$$Q = L + \Delta U$$

ove L e Q sono misurati in unità meccaniche.

Poiché alla fine del ciclo è $\Delta U = 0$, il lavoro compiuto dalla macchina di Carnot è:

$$(1) \quad L = Q_1 - Q_2,$$

ove Q_1 è il calore assorbito dal sistema termodinamico e Q_2 è il calore ceduto.

Poiché $L > 0$ si ricava

$$(2) \quad Q_1 > Q_2 \quad \text{e} \quad Q_1 = L + Q_2$$

Le (1), (2) ci dicono che “in una trasformazione ciclica, il calore che la macchina assorbe dalla sorgente a temperatura maggiore solo in parte si trasforma in lavoro esterno; il resto viene ceduto alla sorgente a temperatura minore”.

Rimane così chiarito il funzionamento della macchina di Carnot.

Possiamo ora ricavare il rendimento ρ di questa macchina. Tenendo presente che esso è uguale al rapporto fra il lavoro $L = Q_1 - Q_2$ che la macchina produce e il calore Q_1 che essa assorbe si ha

$$\rho = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \quad \text{da cui} \quad (3) \quad \rho = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

Come si vede dalla (3), il rendimento ρ della macchina di Carnot termica è sempre < 1 , giacché Q_2 non può essere mai nullo.

Ovviamente, tutte le macchine termiche hanno rendimento $\rho < 1$.

Macchine di altro tipo possono avere un rendimento maggiore di queste, ma anche per esse si ha $\rho < 1$.

Come sostanza che esegue il ciclo di Carnot abbiamo considerato un gas perfetto solo per poter rappresentare il ciclo nel piano pV . Ma dobbiamo notare che “il rendimento di un ciclo di Carnot reversibile è indipendente dalla natura del fluido termodinamico (gas perfetto o reale, vapore omogeneo o no) che esegue le due trasformazioni isoterme e le sue trasformazioni adiabatiche che costituiscono il ciclo.

Infatti il teorema fondamentale di Carnot, che poi tratteremo, ci dice che: “tutte le macchine termiche reversibili funzionanti fra le stesse temperature hanno lo stesso rendimento qualunque sia la natura e la massa del fluido che esegue il ciclo”.

N. 4 – Macchina frigorifera di Carnot

Torniamo alla macchina di Carnot. Per come l’abbiamo immaginato, il ciclo reversibile di Carnot può essere percorso in verso opposto.

Partiamo dallo stato termodinamico $A_1 (p_1, V_1, T_1)$. Mettiamo il cilindro sulla base isolante e facciamo espandere lentamente il gas. Poiché il sistema è isolato, il gas compie una espansione adiabatica a spese della propria energia cinetica raffreddandosi.

Interrompiamo l’espansione quando esso ha raggiunto la temperatura T_2 della seconda sorgente S_2 . Seguitiamo facendo in senso inverso la trasformazione che già abbiamo visto nello studio del ciclo di Carnot (fig. 5-6).

Alla fine del ciclo si vede che abbiamo dovuto compiere sul gas un lavoro negativo $-|L|$; esso è uguale, in assoluto, all’area della superficie racchiusa fra le quattro trasformazioni.

Contemporaneamente il gas assorbe il calore Q_2 dalla sorgente a temperatura più bassa e cede il calore Q_1 alla sorgente a temperatura più alta (i calori sono indicati in valore assoluto; nel fare la somma dei calori scambiati, davanti al calore ceduto metteremo il segno $-$).

Per il 1° principio della termodinamica si ha

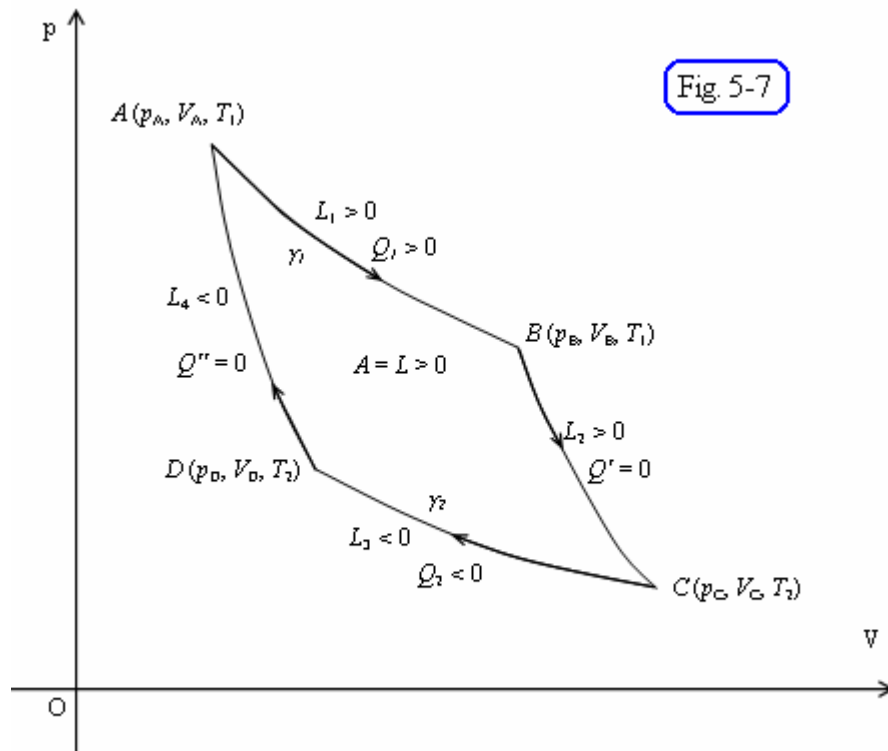
$$Q_2 - Q_1 = -|L| + \Delta U$$

Poiché alla fine del ciclo si ha $\Delta U = 0$, si ricava $Q_2 - Q_1 = -|L|$.

Ne segue

$$Q_2 - Q_1 < 0, \quad \text{cioè} \quad (1) \quad Q_1 > Q_2.$$

Cioè la macchina assorbe calore della sorgente a temperatura più bassa e ne cede ancora di più alla sorgente a temperatura più alta.



In conclusione, invertendo il ciclo di Carnot si ha un esempio di macchina frigorifera. Esso ci dice che compiendo un lavoro sul fluido termodinamico è possibile far passare il calore dalla sorgente a temperatura più bassa alla sorgente a temperatura più alta; anzi il calore ceduto a questa sorgente è maggiore di quello assorbito. Ciò non deve meravigliare perché dobbiamo compiere un lavoro sul gas e questo lavoro si trasforma in calore che viene ceduto alla sorgente più calda insieme a quello assorbito dalla sorgente più fredda. Ciò è chiarito dal seguente passaggio

$$Q = L + \Delta U \quad Q_2 - Q_1 = -|L| \quad Q_1 = Q_2 + |L|.$$

Tuttavia questo teorema di Carnot non dice esplicitamente che senza

impiego di lavoro è impossibile che il calore passi da un corpo più freddo ad uno più caldo. Ciò si ammette come postulato grazie alle esperienze quotidiane e costituisce il secondo principio della termodinamica. Nella forma dovuta a Clausius esso dice:

“E’ imponibile realizzare una trasformazione termodinamica il cui risultato finale sia solamente quello di far passare il calore della sorgente a temperatura più bassa alla sorgente a temperatura più alta (“solamente” vuol dire: senza impiego di lavoro esterno)”.

In altre parole: “Spontaneamente il calore passa sempre dal corpo caldo a quello freddo, mai si può verificare il contrario”.

N. 5 - Rendimento del ciclo di Carnot in funzione delle temperature dei termostati.

Sappiamo che il rendimento del ciclo di Carnot REVERSIBILE, qualunque sia la natura del fluido termodinamico che lo esegue (gas perfetto, gas reale o vapore), è dato dalla formula

$$(1) \quad \rho = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

ove Q_1 è il calore assorbito dal fluido e Q_2 il calore ceduto (Si ricordi che, per il momento, abbiamo considerato i calori scambiati dalla macchina in valore assoluto e nelle somme abbiamo messo il segno - davanti al calore ceduto).

Vogliamo far vedere che nel caso di un gas perfetto il rendimento del ciclo di Carnot reversibile si può esprimere per mezzo delle temperature assolute T_1 e T_2 ($T_2 < T_1$) fra le quali la macchina di Carnot lavora, e precisamente che

$$\rho = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Infatti, consideriamo la fig. 7 e riferiamoci alla prima trasformazione γ_1 ; si ha

$$Q_1 = L_{AB} + \Delta U$$

Poiché la trasformazione è isoterma e per un gas perfetto l’energia interna è funzione solo della temperatura, cioè $U = U(T)$, si ha $\Delta U = 0$.

Quindi per le due trasformazioni isoterme del ciclo si ha

$$(2) \quad Q_1 = L_{AB} > 0 \quad \text{e} \quad -Q_2 = L_{CD} < 0.$$

Ricordiamo ora che l'espressione elementare del lavoro per una qualsiasi trasformazione elementare di un gas è

$$\delta L = p dV.$$

L'espressione non è un differenziale esatto; pertanto l'integrale lungo una generica trasformazione γ_1 di estremi A e B

$$(3) \quad L_{AB} = \int_{\gamma_1(V_A, V_B)} p dV$$

dipende dalla particolare curva γ_1 seguita.

Se ci riferiamo ad una trasformazione isoterma di un gas perfetto, come nel nostro caso, e ad una mole di gas si ha

$$pV = RT_1 \quad \text{da cui} \quad p = \frac{RT_1}{V}$$

Sostituendo nell'integrale si ha

$$L_{AB} = \int_{\gamma_1(V_A, V_B)} \frac{RT_1}{V} dV = RT_1 \int_{\gamma_1(V_A, V_B)} \frac{dV}{V} = RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}.$$

I calori Q_1 e Q_2 hanno quindi le espressioni

$$(4) \quad Q_1 = L_{AB} = RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} > 0; \quad Q_2 = L_{DC} = RT_2 \ln \frac{V_C}{V_D} > 0.$$

Essi sono entrambi positivi perché sono considerati in valore assoluto.

Se ora ci riferiamo alle due trasformazioni adiabatiche che fanno parte del ciclo reversibile si ha:

adiabatica $B \rightarrow C$ (5) $T_1 V_B^{\gamma-1} = T_2 V_C^{\gamma-1}$

adiabatica $D \rightarrow A$ (5') $T_1 V_A^{\gamma-1} = T_2 V_D^{\gamma-1}$

ove $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ è il rapporto tra i calori specifici molari C_p e C_v di un gas perfetto.
Dividendo membro a membro si ha

$$\frac{T_1 V_B^{\gamma-1}}{T_1 V_A^{\gamma-1}} = \frac{T_2 V_C^{\gamma-1}}{T_2 V_D^{\gamma-1}} \quad \text{da cui} \quad \frac{V_C}{V_D} = \frac{V_B}{V_A}$$

I calori scambiati dal gas perfetto lungo il ciclo reversibile hanno quindi le espressioni

$$(6) \quad Q_1 = L_{AB} = RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}, \quad Q_2 = L_{DC} = RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

Immediatamente si trova la notevole relazione

$$(7) \quad \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

e quindi

$$(8) \quad \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

La (8) ci dice che:

Se un gas perfetto esegue un ciclo reversibile di Carnot fra due termostati a temperature assolute T_1 e T_2 (con $T_1 > T_2$) il rendimento del ciclo è

$$(9) \quad \rho_{\text{rev}} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Vedremo poi che questa formula vale per qualsiasi ciclo reversibile e

qualunque sia la natura e la quantità della sostanza che lo esegue.
In particolare dalla (9) si ha

$$\rho_{\text{rev}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Essa dice: il rendimento del ciclo reversibile di Carnot, o di qualsiasi altro ciclo operante fra due sorgenti aventi le temperature assolute T_1 e T_2 , dipende solo dal rapporto delle temperature delle due sorgenti, e (come vedremo) qualunque sia la natura del fluido che esegue il ciclo.

N. 6 – Considerazioni sui cicli reversibili operanti fra due temperature.

Vogliamo fare un'opportuna considerazione. Tutti i cicli reversibili operanti esclusivamente fra due termostati, aventi per esempio le temperature assolute T_1 e T_2 , con $T_1 > T_2$, sono cicli reversibili di Carnot.

Vediamo infatti le operazioni che il ciclo ci consente di fare.

Possiamo porre il cilindro che contiene il fluido termodinamico a contatto con il termostato più caldo; se poi diminuiamo gradualmente la pressione esterna otteniamo una trasformazione isoterma reversibile. Successivamente possiamo porre il cilindro su una base isolante e se poi diminuiamo ancora gradualmente la pressione esterna otteniamo una trasformazione adiabatica quasi statica, cioè reversibile, con la quale possiamo portare il fluido alla temperatura T_2 .

Ripetendo le due operazioni in senso inverso, cioè aumentando gradualmente la pressione, otteniamo il ciclo reversibile di Carnot.

Possiamo chiudere le due isoterme solo con due trasformazioni adiabatiche e quindi non possiamo avere cicli reversibili di altro tipo che possano operare esclusivamente fra i due termostati. Se infatti si passasse dall'isoterma T_1 all'isoterma T_2 raffreddando gradualmente il gas si dovrebbero utilizzare vari termostati a temperature intermedie fra T_1 e T_2 ; ma non è possibile fare ciò se vogliamo che il ciclo operi solo fra i due termostati considerati.

Si potrebbe allora pensare di chiudere il ciclo trasportando direttamente il cilindro che contiene il fluido da un termostato all'altro: ma questa operazione è una tipica trasformazione irreversibile e anche il ciclo sarebbe tale.

In conclusione, tutti i cicli reversibili operanti fra due soli termostati sono cicli di Carnot che possono differire solo per la sostanza usata e per i punti

che nel piano di Clapeyron delimitano le trasformazioni che li racchiudono. Se invece i cicli operanti fra due termostati sono irreversibili, essi possono avere forme diverse poiché è possibile passare in vari modi da un'isoterma all'altra.

N. 7 – Ciclo di una macchina termica operante fra varie sorgenti.

Sia S una generica macchina termica operante ciclicamente fra varie sorgenti aventi la temperatura massima t_1 e la temperatura minima t_2 , con $t_1 > t_2$, lette su una qualsiasi scala empirica. (Dal testo di A. ROSTAGNI, Fisica, vol. I, pag. 570, UTET).

Il fluido termodinamico che esegue il ciclo può assorbire il calore Q_1' dalla sorgente t_1 e da altre sorgenti a temperature comprese fra t_1 e t_2 . Quindi Q_1' è da considerarsi come somma di quantità di calore attinte da una o più sorgenti. Questa fornitura di calore è reversibile se, volta per volta, c'è equilibrio termico tra il fluido e le sorgenti; è irreversibile in caso contrario. Se la fornitura di calore non avviene in modo reversibile, la temperatura del fluido può variare anche da punto a punto.

Analogamente la sostanza lavorante può cedere calore non solo alla sorgente a temperatura fredda t_2 , ma anche ad altre sorgenti a temperature comprese fra t_1 e t_2 . In tal caso il calore Q_2' che la sostanza cede è da considerarsi come una somma di calori. Anche questo scambio può avvenire in maniera reversibile o irreversibile.

Il ciclo eseguito dal fluido è reversibile se tutte le trasformazioni che esso opera sono reversibili, qualunque sia il numero delle sorgenti con cui esso scambia calore; è irreversibile se una o più trasformazioni sono tali.

In ogni caso un lavoro eseguito dalla macchina è $L^S = Q_1' - Q_2'$ e il suo rendimento è:

$$\rho_S = \frac{L^S}{Q_1'} = \frac{Q_1' - Q_2'}{Q_1'}.$$

N. 8 – Primo teorema di Carnot

(Dal testo di fisica di E. Perucca, 1° vol., pagg. 712-713)

Il rendimento del ciclo reversibile di Carnot operante fra due termostati è indipendente dalla natura del fluido (gas perfetto, gas reale o vapore, ecc.) che esegue il ciclo; pertanto il rendimento è quello trovato nel caso che il fluido sia un gas perfetto. Ne segue che se T_1 e T_2 sono le temperature assolute dei due termostati, con $T_1 > T_2$, si ha

$$(1) \quad \rho_{\text{rev}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} .$$

Dimostrazione.

Siano R ed S due macchine reversibili di Carnot operanti fra due termostati aventi le temperature assolute T_1 e $T_2 < T_1$. Esse possono differire solo per la sostanza usata e per i punti che nel piano di Clapeyron delimitano le trasformazioni eseguite dal fluido.

Siano Q_1, Q_2 le quantità di calore che la macchina R scambia con le due sorgenti e Q'_1, Q'_2 le analoghe quantità di calore della macchina S .

I rendimenti delle due macchine sono

$$(2) \quad \rho_R = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} , \quad \rho_S = \frac{Q'_1 - Q'_2}{Q'_1} .$$

Regoliamo le quantità di calore in modo che i lavori L^R ed L^S prodotti dalle due macchine siano uguali; quindi si ha

$$(3) \quad L^R = L^S \quad \text{ossia} \quad Q_1 - Q_2 = Q'_1 - Q'_2 .$$

Se ora è $\rho_R > \rho_S$, dalle (2), (3) si ha:

$$\frac{1}{Q_1} > \frac{1}{Q'_1} \quad \text{cioè} \quad Q_1 < Q'_1 \quad \text{e quindi}$$

$$(4) \quad Q'_1 - Q_1 > 0 .$$

Sfruttando ora la reversibilità della macchina S facciamola funzionare a

rovescio in modo che essa assorba il lavoro L^S (fig. 5-8).

La macchina, allora, assorbe dalla sorgente a temperatura più bassa T_2 la quantità di calore Q'_2 e cede alla sorgente T_1 la quantità di calore Q'_1 .

Accoppiando le due macchine si ha una macchina complessa che in un ciclo produce lavoro nullo. Infatti si ha

$$L_{\text{tot}} = L^R + (-L^S).$$

Ed essendo $L^R = L^S$ si ha $L^R + (-L^S) = 0$

ossia $Q_1 - Q_2 + (Q'_2 - Q'_1) = 0$.

Da questa, per la (4), si ha

$$(5) \quad Q'_2 - Q_2 = Q'_1 - Q_1 > 0.$$

Essa dice che la sorgente a temperatura alta acquista la quantità di calore $Q'_1 - Q_1$, mentre la sorgente a temperatura bassa perde una uguale quantità di calore $Q'_2 - Q_2$ (il fatto è illustrato bene in figura).

Ciò significa che con questa macchina complessa sarebbe possibile trasferire una certa quantità di calore dalla sorgente più fredda alla sorgente più calda senza la necessità di fornire un lavoro dall'esterno.

Ma ciò è assurdo per il postulato di Clausius.

Dobbiamo concludere che, se R ed S sono due cicli reversibili di Carnot operanti fra due dati termostati, nessuno di essi può avere un rendimento maggiore dell'altro, e quindi deve essere

$$\rho_R = \rho_S = \text{cost}$$

qualunque sia la natura del fluido (come accennato altre volte).

Ma per un gas perfetto che esegua un ciclo reversibile di Carnot fra due termostati a temperature assolute T_1 e T_2 (con $T_1 > T_2$) il rendimento del ciclo è

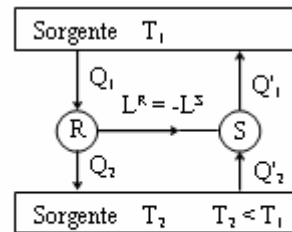


Fig. 5-8

$$(1) \quad \rho_{\text{rev}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} .$$

Per il teorema appena spiegato possiamo dire che la (1) deve esprimere il rendimento del ciclo reversibile di Carnot, operante fra due termostati T_1 e T_2 , anche se il fluido impiegato non è un gas perfetto. Eguagliando le espressioni (1), (2) del rendimento si ottiene

$$(6) \quad \rho_{\text{rev}} = \left(\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \right)_{\text{rev}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} .$$

Se nella quantità di calore Q_2 ceduta dal fluido alla sorgente alla temperatura più bassa inglobiamo il segno $-$, come si fa per convenzione, possiamo scrivere:

$$(7) \quad \rho_{\text{rev}} = \left(\frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \right)_{\text{rev}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} .$$

Dalla (7) si ricava

$$(8) \quad \left(\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \right)_{\text{rev}} = 0$$

Dalla (6), invece, si ha un'altra notevole relazione:

$$(9) \quad \left(\frac{Q_2}{Q_1} \right)_{\text{rev}} = \frac{T_2}{T_1} ,$$

cioè: “Per tutti i cicli reversibili di Carnot operanti fra due dati termostati il rapporto $\left(\frac{Q_2}{Q_1} \right)_{\text{rev}}$ fra le quantità di calore scambiate con essi è costante ed è uguale al rapporto delle temperature assolute dei termostati con i quali Q_1 e Q_2 sono scambiati. Il rapporto non dipende invece dalla natura del fluido termodinamico impiegato, che può essere indifferentemente un gas perfetto, un gas reale o un vapore”.

N. 9 – Teorema fondamentale di Carnot

“ Il rendimento ρ_R di una macchina reversibile di Carnot operante fra due temperature T_1 e $T_2 < T_1$ non è inferiore al rendimento ρ_S di una qualsiasi altra macchina termica funzionante fra le stesse temperature, ossia

$$(1) \quad \rho_R \geq \rho_S ;$$

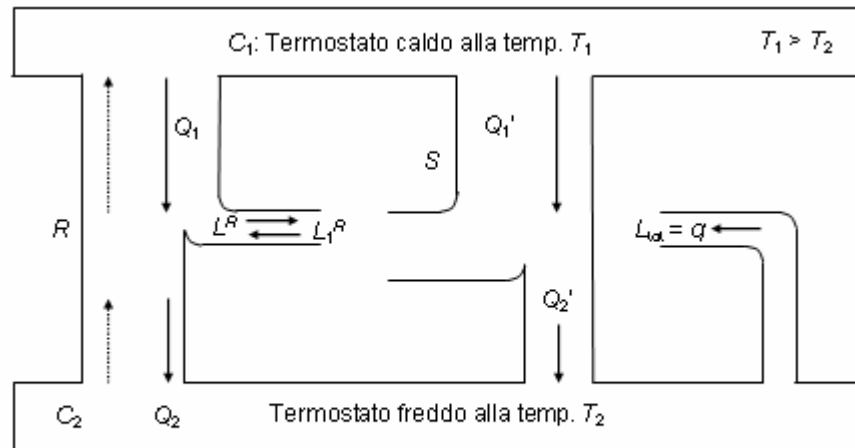


Fig. 5-9

dove si ha il segno di eguaglianza quando la seconda macchina è anch'essa reversibile”.

Dimostrazione (vedi G. Bernardini, Fisica I, pag. 624 - Veschi).

1^a parte - Siano rispettivamente Q_1 e Q_2 i calori che in un ciclo la macchina R di Carnot assorbe dalla sorgente T_1 e cede alla sorgente T_2 .

E parimenti, siano Q_1' e Q_2' i calori analoghi della macchina generica S . Per comodità prenderemo in valore assoluto i calori che le macchine scambiano con i termostati.

I lavori compiuti dalle due macchine in un ciclo sono:

$$(2) \quad L^R = Q_1 - Q_2 \quad , \quad L^S = Q_1' - Q_2'.$$

Vogliamo far vedere che per i rendimenti delle macchine si ha

$$\rho_S \leq \rho_R$$

Per la dimostrazione faremo uso del postulato di Lord Kelvin.

Procediamo per assurdo. Supponiamo che S sia una macchina non reversibile ed abbia un rendimento migliore della macchina R . Si avrà allora $\rho_S > \rho_R$, ossia

$$(3) \quad \frac{Q_1' - Q_2'}{Q_1'} > \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} .$$

Regoliamo le cose in modo che i calori assorbiti dalle due macchine siano uguali, cioè

$$(4) \quad Q_1 = Q_1' .$$

Per la (3) dovrà essere allora

$$(5) \quad Q_1' - Q_2' > Q_1 - Q_2 \quad (\text{ossia } L^S > L^R) .$$

Da questa, essendo $Q_1 = Q_1'$, si ricava

$$(6) \quad Q_2 > Q_2'$$

Consideriamo ora la macchina complessa costituita dalle due macchine termiche R ed S (fig. 5-9).

Sfruttando la reversibilità di R , facciamo funzionare questa macchina alla rovescio. Come lavoro L^R necessario al suo funzionamento possiamo utilizzare una parte del lavoro L^S prodotto dalla macchina S . Allora R assorbe la quantità di calore Q_2 dal termostato freddo e cede al termostato caldo la quantità di calore Q_1 (freccie tratteggiate; si tenga presente che stiamo considerando i calori scambiati dal fluido con le sorgenti in valore assoluto).

Questo lavoro L^R compiuto sulla macchina R è da considerarsi negativo e quindi deve essere cambiato il suo segno. Per comodità, esso viene indicato con la nuova scrittura L_1^R , quindi $L_1^R = Q_2 - Q_1 < 0$.

La macchina complessa considerata produrrà, in un ciclo completo, un lavoro uguale alla somma algebrica dei lavori $L^S > 0$ ed $L_1^R < 0$,

$$\text{cioè} \quad L_{\text{tot}} = L^S + L_1^R = \{Q_1' - Q_2'\} + \{Q_2 - Q_1\} .$$

Avendo regolato le cose in modo che sia $Q_1 = Q'_1$ si ottiene

$$(7) \quad L_{\text{tot}} = Q_2 - Q'_2 = q .$$

E poiché $Q_2 > Q'_2$, come abbiamo visto dalla (6), si ha $L_{\text{tot}} > 0$.

Si osservi ora che, essendo $Q_1 = Q'_1$, la sorgente calda C_1 non svolge alcuna funzione e quindi essa può essere eliminata: infatti questa sorgente cede alla macchina S il calore $Q'_1 = Q_1$ che essa ha già ricevuto dalla macchina R . In altre parole il calore $Q'_1 = Q_1$ necessario al funzionamento della macchina S è fornito direttamente dalla macchina R .

In definitiva la macchina complessa $R + S$ produrrebbe ciclicamente lavoro $L_{\text{tot}} = q$ assorbendo calore della sola sorgente T_2 (ciò è illustrato bene in fig. 9).

Per il postulato di Lord Kelvin ciò è impossibile e quindi deve essere

$$(8) \quad \rho_S \leq \rho_R .$$

2ª parte - Supponiamo ora che anche la macchina termica S sia reversibile e impieghiamola facendola funzionare a rovescio, cioè come una macchina frigorifera, mentre R funziona normalmente.

Ripetendo il ragionamento svolto si trova

$$(9) \quad \rho_R \leq \rho_S .$$

Le (8) , (9) sono compatibili soltanto se è

$$(10) \quad \rho_S = \rho_R .$$

Dunque, se entrambe le macchine sono reversibili, esse hanno lo stesso rendimento.

3ª parte - Infine, se la macchina termica S è irreversibile, varie considerazioni sulle cause fondamentali di irreversibilità (vedi A. Rostagni, Fisica, vol. I, pag. 572 - UTET) portano a concludere che sia

$$(11) \quad \rho_S < \rho_R .$$

Rimane così dimostrato che due macchine termiche operanti fra due stesse temperature hanno lo stesso rendimento solo se esse sono entrambi reversibili; se invece una di esse è irreversibile allora questa ha rendimento minore dell'altra.

c.v.d.

OSSERVAZIONI

Nella dimostrazione svolta non abbiamo mai parlato né della natura del fluido impiegato dalle macchine né della sua quantità. Possiamo allora enunciare un corollario del teor. fondamentale di Carnot:

“Tutte le macchine termiche reversibili operanti fra due stessi termostati hanno lo stesso rendimento qualunque sia la natura del fluido termodinamico impiegato, che può essere un gas perfetto, un gas reale o un vapore, e qualunque sia la massa del fluido impiegato in un ciclo. Ne segue, da ciò, che il rendimento è uguale a quello del ciclo reversibile di Carnot operante tra gli stessi termostati ed eseguito da un gas perfetto. Se quindi indichiamo con T_1 e $T_2 < T_1$ le temperature assolute degli stessi si ha

$$(12) \quad \rho_{\text{rev}} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} .$$

Se invece la macchina ciclica operante fra le temperature assolute T_1 e T_2 è irreversibile, per il suo rendimento si ha

$$(13) \quad \rho_{\text{irr}} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Dalla (12) si ricava per il ciclo di Carnot la relazione già vista nel paragrafo n. 8:

$$(14) \quad \left(\frac{Q_2}{Q_1} \right)_{\text{rev}} = \frac{T_2}{T_1} .$$

Per quanto riguarda il contenuto della formula rinviamo al paragrafo citato. Se poi inglobiamo nella quantità di calore Q_2 , ceduta al termometro freddo, il segno - che ad essa compete si ha

$$(15) \quad \left(\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \right)_{\text{rev}} = 0 .$$

Torniamo ad una macchina irreversibile operante fra due termostati a temperature assolute T_1 e T_2 . Abbiamo visto che il suo rendimento è espresso dalla (13). Inglobando, come al solito, il segno $-$ nella quantità di calore Q_2 ceduta dal fluido si ha

$$(16) \quad \rho_{\text{irr}} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1} .$$

E da questa si ottiene

$$(17) \quad \left(\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \right)_{\text{irr}} < 0 .$$

Le (15), (17) esprimono due notevoli proprietà dei cicli eseguiti fra due termostati a temperature T_1 e T_2 . Da esse si prenderanno le mosse per introdurre una nuova funzione di stato, cioè l'entropia.

NOTARE

Se una macchina termica è reversibile possiamo sempre pensare che essa operi con un gas perfetto. In tal caso, infatti, conosciamo l'equazione di stato del gas e l'espressione dell'energia interna e ciò ci facilita nello svolgimento dei calcoli che dobbiamo affrontare nella risoluzione di un problema fisico.

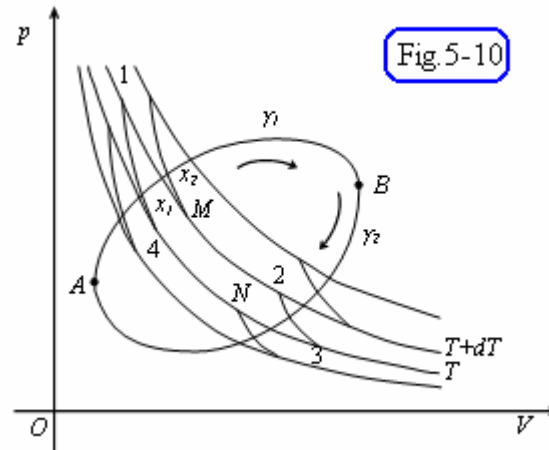
N. 10 – Approfondimenti sul Teorema fondamentale di Carnot

Completiamo il Teorema di Carnot con un'ultima considerazione (vedi D. Sette, *Fisica*, vol. II, pag. 241, Veschi).

Nel caso di un ciclo, anche reversibile, nel quale gli scambi di calore non avvengono esclusivamente alle temperature massima e minima del ciclo stesso, il rendimento ρ_s è minore di quello trovato per il ciclo reversibile di Carnot, cioè

$$\rho_s < \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Ciò si vede facilmente osservando la fig. 5-10



Infatti un ciclo reversibile qualsiasi S può sempre essere approssimato da un insieme di cicli contigui di Carnot: alcuni pezzi di trasformazioni isoterme sono comuni a due cicli contigui, sono percorsi due volte in versi contrari e quindi essi danno un contributo nullo agli scambi di calore. Tutto ciò equivale ad approssimare la linea del ciclo con una spezzata formata da tratti di isoterme e tratti di adiabatiche, che si possono rendere piccoli a piacere.

Ora, solo alcuni di questi cicli elementari di Carnot sono tali da operare fra le temperature massima e minima del ciclo S dato. Altri cicli elementari operano con un salto di temperatura inferiore e quindi essi hanno un rendimento minore. Si comprende quindi che la trasformazione delle quantità di calore in lavoro verrà fatta con un rendimento globale inferiore a quello di una macchina di Carnot che operi fra le temperature estreme del ciclo S dato.

N. 11 –Equivalenza dei postulati di Clausius e di Lord Kelvin.

Vogliamo far vedere che il ciclo di Carnot ci permette di dare un'altra dimostrazione dell'equivalenza dei postulati di Clausius e di Lord Kelvin.

Consideriamo dapprima una macchina reversibile, per esempio quella di Carnot, che funzioni fra i due termostati S_1 ed S_2 a temperature T_1 , T_2

con $T_1 > T_2$.

La macchina assorbe una certa quantità di calore Q_1 dalla sorgente a temperatura più alta, ne trasforma in lavoro la quantità q e cede alla sorgente a temperatura più bassa la parte di calore restante Q_2 , ove $Q_2 = Q_1 - q$.

Per il 1° principio della termodinamica si ha $Q_1 - Q_2 = L + \Delta U$.

Ma alla fine del ciclo è $\Delta U = 0$; quindi $L = Q_1 - Q_2$ ossia $L = q$.

Supponiamo ora che il postulato di Clausius non sia vero: si potrebbe allora trasferire la quantità di calore Q_2 dalla sorgente a temperatura più bassa alla sorgente a temperatura più alta senza avere altri effetti, cioè senza impiego di lavoro esterno. La macchina in grado di compiere questo travaso sarebbe una ipotetica macchina frigorifera perfetta.

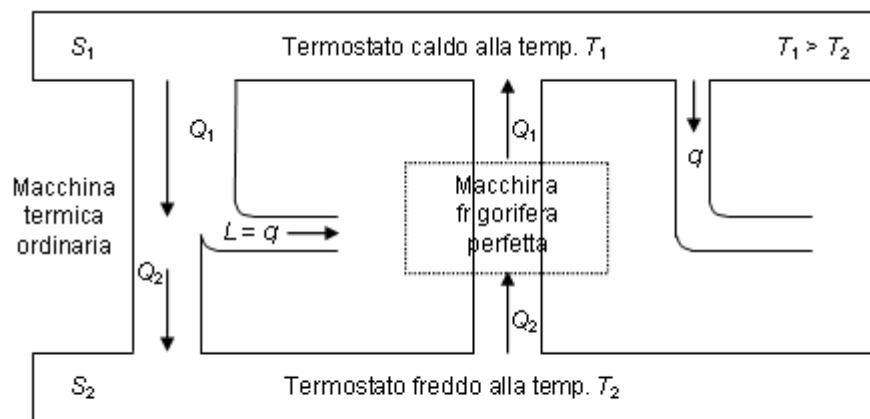


Fig. 5-11

Se riuniamo queste due macchine abbiamo una nuova macchina (fig. 5-11) in cui la sorgente S_2 a temperatura più bassa non svolge alcuna funzione e quindi può essere eliminata: essa, infatti, dapprima riceve la quantità di calore Q_2 dalla sorgente S_1 per mezzo della macchina termica e poi la restituisce interamente alla sorgente stessa.

Praticamente abbiamo una terza macchina che assorbe la quantità di calore q dalla sola sorgente S_1 e la trasforma interamente in lavoro.

Ma ciò è contrario al postulato di Lord Kelvin.

Facciamo ora vedere che se non è vero il postulato di Lord Kelvin non è vero nemmeno il postulato di Clausius.

Consideriamo dapprima una macchina frigorifera ordinaria, per esempio la

macchina di Carnot. Essa utilizza una certa quantità di lavoro esterno $L = q$ per mezzo del quale assorbe una certa quantità di calore Q_2 dal termostato freddo e cede al termostato caldo la quantità di calore $Q_1 = Q_2 + q$. Infatti per il 1° principio della termodinamica, nel caso di una macchina frigorifera si ha $Q_2 - Q_1 = -L + \Delta U$. Poiché alla fine del ciclo è $\Delta U = 0$ si ricava $Q_1 = Q_2 + L$ ossia $Q_1 = Q_2 + q$.

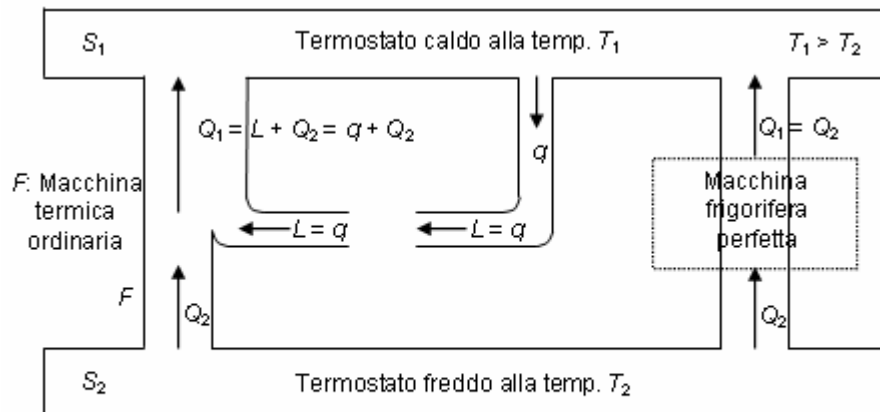


Fig.5-12

Supponiamo ora che l'enunciato di Lord Kelvin non sia vero.

Si potrebbe allora costruire una macchina termica perfetta che assorba la quantità di calore q dalla sorgente a temperatura più alta e la trasformi integralmente in lavoro.

Se ora riuniamo questa macchina perfetta e la macchina frigorifera F considerata (fig. 5-12) si ottiene una terza macchina il cui effetto sarebbe quello di assorbire la quantità di calore Q_2 dalla sorgente a temperatura più bassa e di cederlo alla sorgente a temperatura più alta senza impiego di lavoro esterno: cioè si avrebbe una macchina frigorifera perfetta. Ma ciò va contro il postulato di Clausius.

Concludendo, le due dimostrazioni per assurdo che abbiamo fatte ci dicono che i postulati di Clausius e di Lord Kelvin sono equivalenti.

N. 12 – Temperatura termodinamica assoluta

Alcuni testi di Fisica Generale dedicano solo qualche pagina al tema della "Temperatura termodinamica assoluta", ingenerando pertanto nel lettore qualche incertezza di interpretazione. Per ovviare a ciò, vogliamo dare una

esauriente esposizione dell'argomento riportando, con ampia sintesi, quanto si legge in proposito sui testi di Enrico Fermi e Gilberto Bernardini.

Nel descrivere i metodi di misura della temperatura abbiamo sottolineato il fatto che le scale termometriche ottenute mediante sostanze diverse non danno esattamente gli stessi valori per le varie temperature; infatti le varie sostanze non si dilatano tutte uniformemente in qualsiasi intervalli di temperatura. Questa incongruenza crea alcuni problemi nella rilevazione delle misure.

Per ovviare all'inconveniente bisognerebbe quindi disporre di un termometro la cui scala di valori sia indipendente dalla natura della sostanza termometrica impiegata. Il teorema fondamentale di Carnot ci permette di definire questa scala mediante considerazioni generali di termodinamica e la stessa macchina reversibile di Carnot può fungere da termometro particolare. Vediamo in quale modo.

Come sappiamo il teorema fondamentale di Carnot mostra che il rapporto Q_1/Q_2 fra la quantità di calore assorbito da una macchina termica reversibile e la quantità di calore da essa ceduto ha lo stesso valore per tutte le macchine reversibili funzionanti fra le stesse temperature t_1, t_2 (con $t_1 > t_2$), lette su una qualsiasi scala empirica. Possiamo quindi scrivere

$$(1) \quad \frac{Q_2}{Q_1} = f(t_1, t_2) .$$

La funzione $f(t_1, t_2)$ si dice “universale” per indicare la sua indipendenza dalla particolare macchina reversibile che si considera.

Dimostriamo ora che la funzione $f(t_1, t_2)$ ha la seguente proprietà

$$(2) \quad f(t_1, t_2) = \frac{f(t_2, t_0)}{f(t_1, t_0)} ,$$

ove t_0, t_1, t_2 sono tre temperature arbitrarie e $t_0 < t_2 < t_1$.

Infatti sia A una macchina reversibile funzionante fra le temperature t_0 e t_1 e B un'altra macchina reversibile funzionante fra le temperature t_0 e t_2 . Durante un ciclo, la macchina A assorbe dal termostato caldo una certa quantità di calore Q_1 alla temperatura t_1 e cede al termostato freddo la quantità di calore Q_0 alla temperatura t_0 . Per la (1) si ha:

$$(3) \quad \frac{Q_0}{Q_1} = f(t_1, t_0) .$$

Per la macchina B si ha una relazione analoga; se facciamo l'ipotesi che il calore ceduto al termostato t_0 sia ancora Q_0 , come per la prima macchina, possiamo scrivere

$$(4) \quad \frac{Q_0}{Q_2} = f(t_2, t_0) .$$

Dividendo membro a membro si ha

$$(5) \quad \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{f(t_2, t_0)}{f(t_1, t_0)} .$$

Consideriamo ora una macchina complessa costituita da A e dalla macchina B che lavori a rovescio. Questa macchina esegue un ciclo reversibile, essendo questo costituito da due cicli reversibili.

Durante il ciclo complesso il termostato t_0 non influenza il risultato finale perché assorbe dalla macchina A la quantità di calore Q_0 che poi esso restituisce alla macchina B, che lavora a rovescio. Praticamente la macchina complessa assorbe dal termostato caldo la quantità di calore Q_1 alla temperatura t_1 e cede al termostato freddo la quantità di calore Q_2 alla temperatura t_2 .

Per la definizione (1) applicata alla macchina complessa, possiamo scrivere

$$(6) \quad \frac{Q_2}{Q_1} = f(t_1, t_2) .$$

Confrontando le (5), (6) si ricava la formula

$$(7) \quad f(t_1, t_2) = \frac{f(t_2, t_0)}{f(t_1, t_0)} .$$

Si ottiene così la proprietà che volevamo dimostrare.

Poiché nella discussione svolta la temperatura t_0 è arbitraria, possiamo mantenerla costante per ogni macchina reversibile funzionante fra due

temperature qualsiasi. Ne segue che possiamo considerare $f(t, t_0)$ come funzione univoca e crescente della sola t e possiamo perciò porre

$$(8) \quad C f(t, t_0) = \vartheta(t)$$

dove C è una costante arbitraria.

Sostituendo la (8) nella (5) e ricordando la (1) si ha

$$(9) \quad \frac{Q_2}{Q_1} = f(t_1, t_2) = \frac{\vartheta(t_2)}{\vartheta(t_1)}.$$

Questa equazione ci dice che $f(t_1, t_2)$ è uguale al rapporto tra una funzione del solo argomento t_2 e la stessa funzione dell'argomento t_1 . L'equazione (9) è molto importante perché essa è il punto di partenza che ci consente di definire una nuova temperatura, che sarà detta giustamente “temperatura termodinamica assoluta”.

Dalla (9) si ha

$$\frac{\vartheta(t_1)}{Q_1} = \frac{\vartheta(t_2)}{Q_2} = \text{cost}$$

e quindi

$$(10) \quad \vartheta(t) = KQ$$

dove K è una costante arbitraria e la quantità di calore Q , definita a meno della costante moltiplicativa K , è quella che una sorgente a temperatura t dovrebbe cedere ad una macchina reversibile che abbia l'altra sorgente alla temperatura di riferimento t_0 .

Dobbiamo osservare che la forma della funzione $\vartheta(t)$ non può essere determinata in modo esplicito, poiché essa dipende dalla scala empirica delle temperature adottate. Poiché questa scala è completamente arbitraria, possiamo introdurre una nuova scala delle temperature usando convenientemente come temperatura la funzione $\vartheta(t)$ invece di t ; per non creare equivoci indicheremo queste temperature con lo stesso simbolo ϑ .

In tal modo la (10) diventa

$$(11) \quad \vartheta = KQ$$

Poiché le quantità di calore si misurano in unità meccaniche e sono indipendenti dalla natura del fluido impiegato nella macchina reversibile di Carnot, usata per stabilire la formula (11), concludiamo che la scala di temperature così realizzata è una scala assoluta, cioè indipendente dalle particolari proprietà della sostanza termodinamica usata; per tale motivo ϑ si dice temperatura termodinamica assoluta.

Rimane da determinare la costante moltiplicativa K e da costruire la scala delle temperature, e ciò si può fare facilmente come segue:

a) si fissano sul termometro due punti fissi della scala, per esempio quello del ghiaccio fondente alla pressione di 1 Atm e quello dei vapori di acqua bollente alla stessa pressione;

b) si prende come unità di misura delle temperature la centesima parte dell'intervallo che ha per estremi questi due punti.

Sia dunque ϑ_0 la temperatura del ghiaccio fondente e ϑ_{100} la temperatura di ebollizione dell'acqua alla pressione di 1 Atm. Per la (11) si ha

$$(12) \quad \vartheta_{100} = KQ_{100}$$

ove Q_{100} e Q_0 sono rispettivamente le quantità di calore assorbite e cedute da una macchina reversibile avente la caldaia alla temperatura dell'acqua bollente e il refrigerante alla temperatura di fusione del ghiaccio. Sottraendo membro a membro si ha

$$(13) \quad \vartheta_{100} - \vartheta_0 = K(Q_{100} - Q_0) .$$

Poiché abbiamo preso l'unità di misura delle temperature in modo che sia $\vartheta_{100} - \vartheta_0 = 100$, dalla (13) si ricava

$$(14) \quad K = \frac{100}{Q_{100} - Q_0} .$$

Il valore di K risulta in tal modo numericamente determinato. Esso ci permette di ricavare un'espressione di ϑ_0 che ci sarà utile in seguito. Infatti, sostituiamo il valore di K nella formula $\vartheta_0 = KQ_0$, che ci dà

la temperatura di fusione del ghiaccio; si ottiene

$$\vartheta_0 = \frac{100}{Q_{100} - Q_0} \quad \text{da cui} \quad (15) \quad \vartheta_0 = \frac{100}{\frac{Q_{100}}{Q_0} - 1}.$$

Possiamo ora dimostrare che la temperatura termodinamica assoluta ϑ coincide con la temperatura assoluta T , definita per mezzo della scala empirica di un termometro a gas perfetto.

Infatti consideriamo il ciclo reversibile dato da una macchina di Carnot che lavori con un gas perfetto fra due termostati a temperature T_1 e T_2 (con $T_1 > T_2$), ove T_1 e T_2 sono temperature assolute misurate con un termometro a gas perfetto. Sappiamo che il rendimento del ciclo è

$$(16) \quad \rho = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

ove Q_1 è il calore assorbito dal gas dal termostato caldo e $-Q_2$ il calore ceduto al termostato freddo.

Da questa formula subito si ricava

$$(17) \quad \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1};$$

ma per definizione di temperatura termodinamica assoluta si ha:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1}.$$

Ne segue, confrontando, che le due scale ϑ e T sono proporzionali; ma poiché per le due scale abbiamo scelto la stessa unità di misura per le temperature (cioè la centesima parte dell'intervallo fra il punto di fusione del ghiaccio e il punto di ebollizione dell'acqua), ne segue che le due scale coincidono anche numericamente.

A riprova di ciò, ricordiamo che sulla scala T le temperature di fusione e di ebollizione sono rispettivamente $T_0 = 273,15^\circ\text{K}$ e $T_{100} = 373,15^\circ\text{K}$.

Sostituendo nella (17) si ricava:

$$\frac{Q_0}{Q_{100}} = \frac{273,15}{373,15} \quad \text{e quindi} \quad \frac{Q_{100}}{Q_0} = \frac{373,15}{273,15}.$$

Sostituendo questo rapporto nella formula (15), che ci dà la temperatura termodinamica assoluta del ghiaccio fondente, si ottiene

$$\vartheta_0 = \frac{100}{\frac{373,15}{273,15} - 1} = 100 \cdot \frac{273,15}{100} = 273,15;$$

ossia, anche numericamente, $\vartheta_0 = T_0 = 273,15$.

La temperatura termodinamica assoluta è detta anche temperatura Kelvin. La scala di questa temperatura non è una scala convenzionale, come quelle che conosciamo. Infatti il rapporto fra due valori della temperatura in detta scala rappresenta anche il rapporto fra le quantità di calore scambiate fra i termostati in un ciclo di Carnot che opera fra le stesse temperature. Ricordiamo, in proposito, che si ha

$$\frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} = \frac{Q_2}{Q_1}.$$

Recenti convenzioni internazionali stabiliscono che l'unità di misura sulla scala termodinamica assoluta va indicata con la dizione Kelvin, che essa va rappresentata con la scritta K e non °K. Ad esempio, 300 K va letto trecento Kelvin e non trecento gradi Kelvin; non mancano però resistenze a questa innovazione. Con ciò, il discorso sulla temperatura termodinamica assoluta può considerarsi concluso.

N. 13 – Alcune proprietà dei cicli.

(Rielaborazione di quanto esposto nel testo di Eligio Perucca, *Fisica Generale I*, pag. 715, C. Ed. U.T.E.T.).

Consideriamo un qualsiasi fluido termodinamico S che compia un ciclo di Carnot fra due termostati a temperature assolute T_1 e T_2 (con $T_1 > T_2$) e siano ΔQ_1 e ΔQ_2 le quantità di calore che il sistema scambia rispettivamente con i due termostati. Il teorema fondamentale di

Carnot ci dice che per il rendimento ρ del ciclo si ha la relazione

$$(1) \quad \rho = \frac{\Delta Q_1 + \Delta Q_2}{\Delta Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

dove vale il segno $=$ solo se il ciclo è reversibile; la quantità di calore ΔQ_2 si deve intendere negativa perché ceduta dal fluido termodinamico alla sorgente T_2 . Dalla (1) si ha

$$\frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1} \leq -\frac{T_2}{T_1} \quad \text{da cui} \quad \frac{\Delta Q_2}{T_2} \leq -\frac{\Delta Q_1}{T_1}$$

$$\text{infine} \quad (2) \quad \frac{\Delta Q_2}{T_2} + \frac{\Delta Q_1}{T_1} \leq 0.$$

Come abbiamo già detto, nella (2) si ha il segno $=$ solo se la trasformazione è reversibile.

Vogliamo dimostrare che questa relazione può essere estesa ad ogni ciclo alimentato da un qualsiasi numero di sorgenti. Precisamente:

“Se un sistema termodinamico qualsiasi compie una trasformazione ciclica scambiando le quantità di calore finite o infinitesime $\Delta Q_1, \Delta Q_2, \dots, \Delta Q_n$ con le sorgenti a temperature T_1, T_2, \dots, T_n (con la solita convenzione per i segni del calore ΔQ) vale la relazione

$$(3) \quad \sum_{i=1}^n \frac{\Delta Q_i}{T_i} \leq 0$$

dove vale il segno $=$ solo se il ciclo è reversibile.

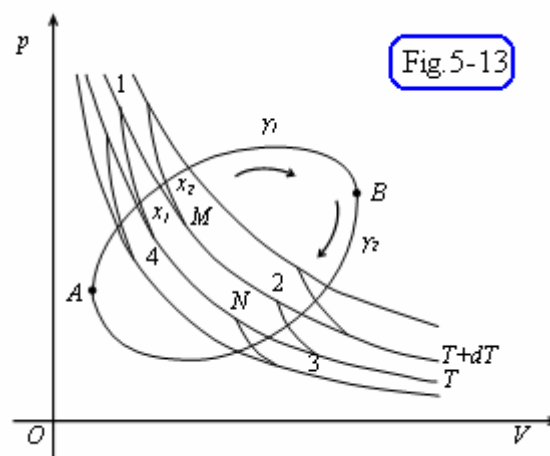
Dobbiamo tenere presente che, durante il ciclo, il fluido termodinamico S può scambiare calore con una sorgente per volta e durante ogni scambio il fluido deve avere la stessa temperatura in ogni sua parte. In caso contrario, infatti, il calore si trasmette per conduzione, oltre che per mezzo di un ciclo, e la trasformazione sarebbe condizione irreversibile.

Ciò premesso, consideriamo un fluido termodinamico che compia una trasformazione ciclica REVERSIBILE qualunque $A\gamma_1 B\gamma_2 A$ (fig. 5-13). Possiamo rappresentare la trasformazione nel piano (pV) di Clapeyron, essendo essa costituita da tanti stati di equilibrio e possiamo pensare, per

comodità, che il fluido sia un gas perfetto.

Si considera un gas perfetto perché di questo conosciamo la forma del fascio di isoterme e del fascio di adiabatiche nel piano di Clapeyron.

Dal grafico si vede che la temperatura del gas varia da punto a punto del ciclo; possiamo quindi pensare che esso sia alimentato da un numero infinito di sorgenti. Si tenga presente che, essendo il ciclo reversibile, la temperatura del fluido varia durante le fasi della trasformazione termodinamica, ma durante ogni fase essa ha lo stesso valore in ogni parte del fluido stesso.



Consideriamo ora un fascio di isoterme e uno di adiabatiche. Con esse è possibile individuare tanti cicli infinitesimi reversibili di Carnot; uno di questi è il ciclo $\sigma = 12341$. Contemporaneamente si forma una seghettatura costituita da tanti lati infinitesimi e che aderisce molto bene alla trasformazione reversibile effettiva $A\gamma_1B\gamma_2A$: questa righettatura è costituita da elementi infinitesimi delle isoterme e delle adiabatiche considerate. Per ogni ciclo infinitesimo σ si ha

$$(4) \quad \int_{\sigma} \left(\frac{\partial Q}{T} \right)_{\text{rev}} = \left(\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} \right)_{\text{rev}} = 0$$

Sommano tutti questi cicli elementari si ha

$$(5) \quad \oint \left(\frac{\partial Q}{T} \right)_{\text{rev}} = 0$$

ove $\oint \left(\frac{\partial Q}{T} \right)_{\text{rev}}$ è la somma di tutti gli infinitesimi termini $\int_{\sigma} \left(\frac{\partial Q}{T} \right)_{\text{rev}}$

relativi ai successivi cicli elementari e reversibili di Carnot.

Ma quando si considerano due cicli elementari CONTIGUI, ciascuno dei tratti elementari come $M2$ ed $N4$ viene ad essere descritto due volte e in versi opposti: pertanto i lavori effettuati e i calori scambiati lungo ognuno di questi tratti sono uguali in valore assoluto ma di segno contrario e quindi essi danno un contributo nullo alla somma.

Dunque la (5) è vera anche se l'integrale $\oint \left(\frac{\partial Q}{T} \right)_{\text{rev}}$ si intende esteso

soltanto al contorno a zig-zag che ha sostituito il contorno della trasformazione effettiva. Al limite, per una seghettatura infinitamente minima, il lavoro esterno eseguito dal gas perfetto lungo il ciclo effettivo disegnato è uguale a quello eseguito lungo il ciclo a contorno seghettato: infatti ambedue questi lavori vengono ad essere rappresentati dalla stessa area.

Vogliamo ora dimostrare che i calori δQ relativi al contorno seghettato e che appaiono nella formula (5) si possono confondere con i calori δQ relativi a ciascun elemento x_1x_2 e con $\delta Q'$ il calore fornito al gas lungo la seghettatura x_11Mx_2 (fig. 5-14). Vogliamo far vedere che si ha

$$\delta Q = \delta Q'.$$

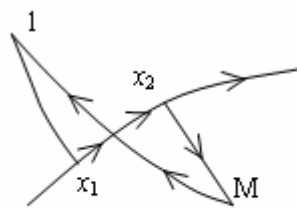


Fig. 5-14

Infatti x_11 ed Mx_2 sono due archi di adiabatiche e quindi non danno scambio di calore; ne segue che $\delta Q'$ si riduce al calore fornito al gas solo lungo il tratto di isoterma $1M$. Questo $\delta Q'$ è un infinitesimo del primo ordine, come $1M$ e x_1x_2 .

Consideriamo ora il ciclo chiuso infinitesimo $x_1x_2M1x_1$ (ancora fig. 5-14).

Trattandosi di un ciclo chiuso, per il 1° principio della termodinamica si ha in valore e segno

$$\delta Q - \delta Q' = \delta L$$

ove δL è il lavoro esterno compiuto dal gas durante il ciclo ed è dato

dall'area racchiusa dalla linea intrecciata $x_1 x_2 M_1 x_1$. Ma questa area è somma di due aree di segno opposto poiché esse sono racchiuse da due triangoli percorsi in versi opposti. Ne segue che δL è un infinitesimo del secondo ordine rispetto agli infinitesimi $1M$ e $x_1 x_2$. Possiamo quindi scrivere

$$\delta Q - \delta Q' = 0 \quad \text{cioè} \quad \delta Q = \delta Q'.$$

Concludendo la formula (5) $\oint \left(\frac{\partial Q}{T} \right)_{\text{rev}} = 0$ è valida anche se δQ rappresenta il calore fornito al gas lungo la trasformazione effettiva reversibile ed infinitesima $x_1 x_2$.

In questa dimostrazione non si è mai fatto uso di alcuna proprietà specifica dei gas perfetti; quindi la dimostrazione può essere ripetuta qualunque sia la natura del fluido che esegue il ciclo reversibile.

Ne segue che la formula

$$(5) \quad \oint \left(\frac{\partial Q}{T} \right)_{\text{rev}} = 0$$

vale per qualunque ciclo reversibile, qualunque sia la natura del fluido (liquido, gas o vapore) che esegue la trasformazione.

Per quanto riguarda questa formula, ricordiamo che δQ è la generica quantità di calore scambiata lungo un elemento del ciclo reversibile e T è la temperatura alla quale δQ viene scambiata. Naturalmente T è la temperatura della sorgente che scambia il calore δQ con il sistema; essa non è necessariamente uguale alla temperatura T' dalla parte del sistema che riceve questo calore.

Se $T \neq T'$, cioè se la temperatura del termostato è diversa dalla temperatura di quella parte del fluido con cui essa scambia calore, tra essi non si ha equilibrio termico; ne segue che la trasformazione termodinamica non è una successione di stati di equilibrio e pertanto essa è irreversibile. In tal caso si ha

$$(6) \quad \left(\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} \right)_{\text{irr}} < 0 \quad \text{per ogni ciclo infinitesimo irreversibile } \sigma,$$

$$(7) \quad \oint \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{irr}} < 0 \quad \text{per l'intero ciclo irreversibile.}$$

La relazione (7) è nota con il nome di disuguaglianza di Clausius.

N. 14 – Una nuova funzione di stato: l'entropia.

Torniamo al nostro ciclo reversibile $A\gamma_1 B\gamma_2 A$. Abbiamo visto che per esso si ha

$$\oint \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}} = 0 \quad \text{da cui} \quad (8) \quad \int_{A\gamma_1 B} \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}} + \int_{B\gamma_2 A} \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}} = 0.$$

Ora la trasformazione γ_2 può essere percorsa in verso contrario, essendo essa reversibile: in tal caso la quantità di calore δQ scambiata dal sistema con la sorgente durante una trasformazione elementare cambia segno rispetto alla corrispondente quantità di calore scambiata durante la trasformazione diretta e quindi si ha

$$(9) \quad \int_{B\gamma_2 A} \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}} = - \int_{A\gamma_2 B} \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}}$$

Sostituendo nella (8) e portando uno dei termini al secondo membro si ha

$$(10) \quad \int_{A\gamma_1 B} \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}} = \int_{A\gamma_2 B} \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}}$$

Lo stesso calcolo possiamo ripetere per due qualsiasi trasformazioni reversibili (e aperte) che portano il sistema dallo stato di equilibrio A allo stato di equilibrio B . Si conclude che l'integrale

$$(11) \quad \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}}$$

esteso ad una qualsiasi trasformazione reversibile (aperta) avente i punti A e B come stati estremi dipende solo da questi stati e non dalla particolare trasformazione reversibile che li unisce. Per questo motivo nella scrittura (11) dell'integrale viene omessa l'indicazione della particolare trasformazione reversibile γ compiuta dal fluido.

Per quanto riguarda la formula (11) ricordiamo anche che δQ è la generica quantità di calore che il sistema scambia con la sorgente e T è la temperatura della sorgente, cioè la temperatura alla quale il calore δQ viene scambiato. Se poi T è uguale alla temperatura T' del fluido termodinamico, come nel nostro caso, la trasformazione è reversibile e il valore dell'integrale (11) dipende solo dai punti estremi A e B della trasformazione. Se invece $T \neq T'$ la trasformazione è irreversibile: allora vale la formula (7) e da questa si trarranno altre conseguenze.

Come insegna l'Analisi Matematica, l'integrale che $\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{rev}}$ è un differenziale esatto, cioè per il sistema termodinamico considerato esiste una funzione S delle sole variabili che fissano lo stato interno del sistema per la quale si ha

$$(12) \quad \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{rev}} = dS .$$

Si noti che $(\delta Q)_{\text{rev}}$ non è un differenziale esatto perché questa quantità di calore scambiata dal sistema dipende dalla particolare trasformazione eseguita. Ne segue che $\frac{1}{T}$ è un fattore integrante che trasforma $(\delta Q)_{\text{rev}}$ in un differenziale esatto: è bene ricordare che T è la comune temperatura del sistema e della sorgente che effettuano lo scambio di calore.

Se usiamo la relazione (12), dall'integrale (11) si ricava

$$(13) \quad \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{rev}} = \int_A^B dS = S(B) - S(A) = \Delta S .$$

Si capisce che $S(B)$ ed $S(A)$ sono, a meno di una costante, i valori che la funzione S assume in corrispondenza degli stati di equilibrio A e B .

La S è una funzione di stato che prende il nome di “entropia del

sistema". Essa è definita a meno di una costante additiva arbitraria S_0 che rappresenta il valore che la funzione S assume in corrispondenza ad uno stato di equilibrio del sistema scelto come stato di riferimento.

L'entropia si misura o in unità termiche $\frac{\text{calorie}}{^\circ\text{K}}$ o in unità meccaniche

$\frac{\text{Joule}}{^\circ\text{K}}$, a seconda che il calore Q sia misurato in unità termiche o in unità meccaniche.

Torniamo a considerare un ciclo IRREVERSIBILE. Senza togliere nulla al caso generale, possiamo pensare che esso sia costituito da una trasformazione aperta IRREVERSIBILE $A\gamma_1 B$ più un arco di trasformazione reversibile $B\gamma_2 A$. Il ciclo ottenuto è *irreversibile* perché è tale una sua parte.

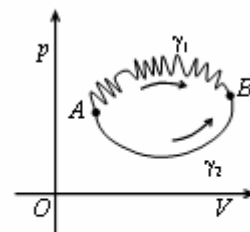


Fig. 5-15

Ricordando la (7) si ha

$$\oint \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{irr}} < 0 . \quad \text{Spezzando l'integrale si ha}$$

$$(14) \quad \int_{A\gamma_1 B} \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{irr}} + \int_{B\gamma_2 A} \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{irr}} < 0 .$$

Nel secondo integrale possiamo sostituire la trasformazione $B\gamma_2 A$ con la sua inversa, purché si cambi il segno dell'integrale stesso. Portando poi il termine al secondo membro si ha

$$\int_{A\gamma_1 B} \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{irr}} < \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}} .$$

Il 2° membro di questa disuguaglianza dipende solo dagli stati A e B e non dalla particolare trasformazione che li collega e per tale motivo abbiamo ommesso il nome della trasformazione considerata.

La disuguaglianza vale inoltre per qualsiasi trasformazione irreversibile che

collega i due stati termodinamici, e quindi anche nel 1° integrale possiamo omettere l'indicazione della trasformazione.

Facendo intervenire l'entropia possiamo scrivere

$$(15) \quad \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{irr}} < S(B) - S(A)$$

Poiché la quantità

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

è detta integrale di Clausius, la (15) ci dice:

“L'integrale di Clausius per una qualunque trasformazione irreversibile da uno stato A ad uno stato B di un sistema termodinamico è minore della differenza di entropia $S(B) - S(A)$ tra i due stati.

In termini infinitesimi si ha

$$\left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{irr}} < \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}} = dS$$

cioè $\left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{irr}}$ non è un differenziale esatto.

N. 15 – Riassunto delle formule integrali riguardanti l'entropia.

Riassumiamo, in questo paragrafo, le formule integrali e differenziali riguardanti la funzione entropia.

Sia O un certo stato di equilibrio di un sistema termodinamico, stato che noi chiameremo *normale o iniziale*; e sia P un qualsiasi altro stato di equilibrio. Consideriamo quindi l'integrale

$$(1) \quad S(P) = \int_O^P \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}}$$

preso sopra una qualsiasi trasformazione reversibile conducente da O a P . Poiché $\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{rev}} = dS$ è un differenziale esatto, l'integrale non dipende dalla particolare trasformazione che porta dal punto O al punto P .

E' facile anche dimostrare che lungo una qualsiasi trasformazione termodinamica chiusa si ha

$$(2) \quad \oint \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{rev}} = 0$$

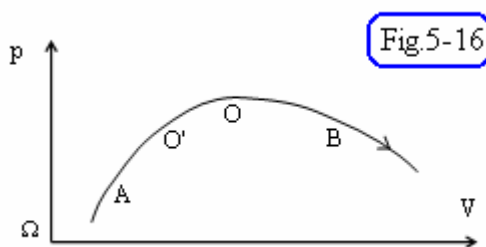
Tornando alla formula (1), poiché il punto O , per altro arbitrario, è stato fissato, l'integrale è una funzione univoca delle variabili che definiscono lo stato P .

Alla funzione $S(P)$ si dà il nome di entropia del sistema nello stato P . Essa si misura in cal/grado.

Se A e B sono due stati di equilibrio del sistema si vede subito che si ha

$$(3) \quad \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{rev}} = S(B) - S(A),$$

ove l'integrale è calcolato lungo una qualsiasi trasformazione reversibile conducente da A a B .



Infatti, consideriamo una qualsiasi trasformazione reversibile che conduca da A a B passando attraverso lo stato O (fig. 5-16).

Si ha allora

$$\int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}} = \int_A^O \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}} + \int_O^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}} = \int_O^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}} - \int_O^A \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}} .$$

Ma per definizione si ha $\int_O^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}} = S(B)$ e $\int_O^A \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}} = S(A)$;

ne segue $\int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}} = S(B) - S(A)$.

Si può quindi dire: “La differenza di entropia fra due stati definiti A e B di un sistema termodinamico è data dall’integrale dei rapporti infinitesimi $\left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}}$ calcolato lungo una qualsiasi trasformazione

reversibile che porti dallo stato A allo stato B ; ove δQ sono le quantità di calore assorbite dal sistema lungo la trasformazione e T le temperature delle sorgenti che forniscono reversibilmente queste quantità di calore al sistema”.

Se in luogo dello stato iniziale O se ne assume un altro O' , allora tutti i valori dell’entropia vengano ad essere modificati per una costante additiva. Infatti (fig. 16) preso O' come nuovo stato normale si ha:

$$\int_{O'}^A \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}} = \int_{O'}^O \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}} + \int_O^A \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}}$$

quindi $\int_{O'}^A \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}} = \int_O^A \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}} - \int_O^{O'} \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}}$

ossia (4) $S'(A) = S(A) - S(O')$

ove $S(O')$ è la costante additiva.

Ricordiamo anche che per ogni ciclo irreversibile si ha

$$(5) \quad \oint \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{irr}} < 0$$

Se una parte del ciclo, compresa fra due punti A e B , è una trasformazione reversibile, spezzando l'integrale si ottiene

$$(6) \quad \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{irr}} < \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}}$$

$$\text{ossia} \quad (7) \quad \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{irr}} < S(B) - S(A) .$$

Dalla (6) si ricava, in termini infinitesimali, la disuguaglianza

$$\left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{irr}} < \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}} \quad \text{ossia} \quad (8) \quad \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{irr}} < dS$$

La (8) ci dice che $\left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{irr}}$ non è un differenziale esatto.

N. 16 - Costanza dell'entropia in una trasformazione adiabatica reversibile

Una trasformazione adiabatica reversibile è costituita da trasformazioni infinitesime adiabatiche e reversibili. Per ognuna di queste è $\delta Q = 0$ e quindi anche

$$(1) \quad dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}} = 0$$

Ricordiamo la formula che ci dà la variazione di entropia in una trasformazione reversibile

$$(2) \quad \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}} = \int_A^B dS = S(B) - S(A) .$$

Da questa, tenendo presente la (1) si ottiene $S(B) - S(A) = 0$. Poiché A e B sono due stati qualsiasi della trasformazione considerata, si ottiene che tutti gli stati della trasformazione hanno la stessa entropia, cioè $S(A) = S(B) = \text{costante}$.

Possiamo concludere dicendo:

“Le trasformazioni adiabatiche reversibili sono isoentropiche”.

N. 17 – Entropia di un gas perfetto

Consideriamo una trasformazione termodinamica di un gas perfetto. Se n moli, per ogni elemento della trasformazione si ha

$$dU = n C_V dT ;$$

per il 1° principio della termodinamica si ha inoltre:

$$(1) \quad \delta Q = n C_V dT + p dV .$$

Se poi la trasformazione è reversibile, per il differenziale della funzione entropia si ha

$$(2) \quad dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}} = n C_V \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV$$

Ma per l'equazione di stato dei gas perfetti, riferita a n moli, si ha

$$pV = nRT \quad \text{da cui} \quad \frac{p}{T} = n \frac{R}{V} .$$

Sostituendo l'espressione trovata nella (2) si ottiene

$$(3) \quad dS = n C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

Integrando la (3) fra i limiti entro i quali C_V si può ritenere costante si ha

$$\int_O^P dS = n C_V \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} + nR \int_{V_0}^V \frac{dV}{V}$$

si ricava

$$(4) \quad S(P) - S_0 = nC_V \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0}$$

dove S_0 è il valore dell'entropia nello stato di riferimento $O(p_0, V_0, T_0)$; quindi indicando con K una costante si ha

$$(5) \quad S(P) = K + nC_V \ln T + nR \ln V.$$

La (3) ci permette di trovare le variazioni di entropia di molte trasformazioni termodinamiche, reversibili o irreversibili, purché i punti estremi siano stati di equilibrio. Infatti, poiché l'entropia è una funzione di stato, possiamo sempre trovare una o più trasformazioni reversibili di tipo noto che portino il sistema dallo stato iniziale A allo stato finale B . Esempi

a) Nel caso di una trasformazione isocora è $dV = 0$ e si ha

$$\Delta S = nC_V \int_{T_A}^{T_B} \frac{dT}{T} = nC_V \ln \frac{T_B}{T_A}.$$

b) Nel caso di una trasformazione isoterma è $dT = 0$ e si ha

$$\Delta S = nR \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_B}{V_A} = nR \ln \frac{P_A}{P_B} \quad (PV = \text{cost.}).$$

c) Ricordiamo che per una generica trasformazione termodinamica reversibile di un gas perfetto, il differenziale di una funzione entropia è

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}} = nC_V \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV.$$

Integrando nell'intervallo di temperatura $T_B - T_A$ in cui C_V si può ritenere costante si ha:

$$\Delta S = S(B) - S(A) = nC_V \ln \frac{T_B}{T_A} + nR \ln \frac{V_B}{V_A}.$$

Se la trasformazione è isobara si ha $\frac{T_B}{T_A} = \frac{V_B}{V_A}$ si ottiene

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{V_B}{V_A} + nR \ln \frac{V_B}{V_A} = n(C_V + R) \ln \frac{V_B}{V_A} .$$

Per la relazione di Mayer è $C_V + R = C_p$; sostituendo si ricava

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{V_B}{V_A} = nC_p \ln \frac{T_B}{T_A} .$$

d) Consideriamo ancora una qualsiasi trasformazione termodinamica dallo stato di equilibrio A allo stato di equilibrio B. Come al solito, poiché l'entropia è una funzione di stato, possiamo pensare che la trasformazione sia reversibile. Dalla (3) si ottiene

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_B}{T_A} + nR \ln \frac{V_B}{V_A} \quad \text{ove} \quad R = C_p - C_V ,$$

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_B}{T_A} + n(C_p - C_V) \ln \frac{V_B}{V_A} ,$$

$$\Delta S = nC_V \left[\ln \frac{T_B}{T_A} + (\gamma - 1) \ln \frac{V_B}{V_A} \right] \quad \text{ove} \quad \gamma = \frac{C_p}{C_V} ,$$

$$\Delta S = nC_V \left[\ln \frac{T_B}{T_A} + \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)^{\gamma-1} \right] ;$$

infine (6) $\Delta S = S(B) - S(A) = nC_V \ln \frac{T_B V_B^{\gamma-1}}{T_A V_A^{\gamma-1}} .$

Consideriamo in particolare una trasformazione adiabatica reversibile e teniamo presente che si ha

$$T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1} = \text{cost} \quad .$$

Dalla (6) si ha $\Delta S = S(B) - S(A) = 0$ cioè $S(P) = \text{cost}$.

Si ottiene così un risultato già trovato.

“Le trasformazioni adiabatiche reversibili sono isoentropiche”.

N. 18 – Espressione di una particolare derivata parziale dell'energia interna $U(T,V)$ di un gas reale; equazione dell'energia.

Consideriamo una trasformazione termodinamica infinitesima di un fluido, cioè una trasformazione per la quale le variabili indipendenti varino solo di quantità infinitesime. Per il primo principio della termodinamica si ha

$$(1) \quad \delta Q = dU + p dV \quad .$$

Se scegliamo T e V come variabili indipendenti, l'energia interna U del sistema termodinamico diventa funzione di queste variabili e si ha

$$(2) \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad ;$$

sostituendo la (2) nell'espressione precedente si ha

$$(3) \quad \delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV \quad .$$

Per quanto riguarda la (3) osserviamo, per inciso, che nel caso dei gas perfetti si ha $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$ poiché U è funzione solo di T ; nel caso dei gas reali ciò non è vero.

Supponiamo ora che la trasformazione sia reversibile e dividiamo la quantità di calore $(\delta Q)_{\text{rev}}$ per la temperatura T con la quale essa viene

scambiata dal fluido. Ricordando che $\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{rev}}$ è il differenziale dS della funzione entropia si ha

$$(4) \quad dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{p}{T} \right] dV .$$

D'altra parte, siccome dS è un differenziale esatto si può scrivere

$$(5) \quad dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV ;$$

dal confronto delle (4), (5) si ha

$$(6) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \text{e} \quad (7) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{p}{T} .$$

Deriviamo ora la (6) rispetto a V e la (7) rispetto a T; si ottiene:

$$(8) \quad \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} ,$$

$$(9) \quad \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} - \frac{p}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V .$$

Per la indipendenza dell'ordine di derivazione nelle derivate miste, possiamo eguagliare membro a membro. Si ottiene così

$$-\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} - \frac{p}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} .$$

Poiché le derivate miste di U sono ancora uguali, con una semplificazione si ha

$$+\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{p}{T^2} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = 0 .$$

Moltiplicando i tre termini della relazione per T^2 si ottiene

$$(10) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p .$$

Questa importante relazione è detta **equazione dell'energia**.

Poiché al secondo membro della (10) compaiono quantità facilmente misurabili, anche l'espressione al primo membro può essere determinata. Si noti ora che nel caso di un gas perfetto si ha:

$$p = n \frac{RT}{V}, \quad \text{da cui} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = n \frac{R}{V} .$$

Sostituendo queste espressioni nella (10) si ha:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_V = n \frac{R}{V} T - n \frac{RT}{V} = 0$$

$$\text{e quindi} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0, \quad \text{da cui (11)} \quad U = V(T) .$$

Questo risultato ci dice che l'energia interna U di un gas perfetto è funzione solo della temperatura assoluta del gas ed è in accordo con l'esperienza di Joule sulla espansione di un gas perfetto senza lavoro esterno.

Possiamo ricavare l'equazione dell'energia in modo più rapido (vedi R. Resnick e D. Halliday, Fisica Vol. I pag. 613; C.E. Ambrosiana). Infatti, l'equazione (4) è del tipo

$$(11) \quad dS = M(T,V) dT + N(T,V) dV .$$

Poiché dS è un differenziale esatto, le funzioni $M(T,V)$ ed $N(T,V)$ che compaiono nella (11) debbono soddisfare l'equazione

$$\frac{\partial M}{\partial V} = \frac{\partial N}{\partial T} ;$$

ciò vuol dire che le funzioni analoghe che compaiono nella (4) debbono soddisfare la relazione

$$(12) \quad \frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right] = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{p}{T} \right] .$$

Per semplicità di scrittura nella (12) si potrebbero omettere i pedici V e T, dato che le variabili sono solo V e T. Derivando si ottiene

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} - \frac{1}{T^2} p + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V ;$$

semplificando i termini simili si ha

$$-\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - \frac{1}{T^2} p = 0 .$$

Moltiplicando i tre termini dell'equazione per T^2 si ottiene

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p .$$

PROBLEMI SUL CAPITOLO QUINTO

Vediamo ora alcuni problemi riguardanti le variazioni di entropia di un sistema termodinamico e il rendimento di un ciclo termico. Essi hanno lo scopo di consentire al lettore di acquisire una conoscenza più approfondita delle leggi fisiche esposte.

Problema n. 1 – Calcolare l'aumento di entropia di una mole di gas perfetto che si espande nel vuoto fino a raddoppiare il proprio volume. Sia A lo stato iniziale e B lo stato finale del gas.

Si tratta dell'espansione di Joule senza lavoro esterno: essa risulta adiabatica, isoterma e irreversibile, quindi per i valori dell'entropia deve essere $S(B) > S(A)$.

Poiché l'entropia è una funzione di stato, possiamo calcolare la sua variazione considerando una trasformazione isoterma reversibile che porti il sistema dallo stato iniziale $A(p_A, V_A, T)$ allo stato finale $B(p_B, V_B, T)$, ove $p_B < p_A$ e $V_B = 2V_A$.

Possiamo ora ripetere il ragionamento già fatto al n° 16. Per il primo principio della termodinamica si ha

$$(1) \quad \delta Q = n C_V dT + p dV .$$

Poiché la trasformazione è isoterma si ha $dT = 0$ e quindi possiamo

$$(2) \quad \delta Q = p dV .$$

Dall'equazione di stato dei gas perfetti riferita ad una mole si ha $p = RT/V$; sostituendo nella (2) si ha

$$\delta Q = RT \frac{dV}{V} .$$

Poiché la trasformazione considerata è reversibile si ha

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}} = R \frac{dV}{V} .$$

Integrando si ha

$$S(B) - S(A) = R \ln \frac{V_B}{V_A} \quad \rightarrow \quad (3) \quad \Delta S = R \ln 2 .$$

Passando ai calcoli si ha

$$\Delta S = 1 \text{ gr} \cdot \text{mol} \cdot 1,98 \frac{\text{cal}}{^\circ\text{K} \cdot \text{gr} \cdot \text{mol}} \cdot 0,693 = 1,37 \frac{\text{cal}}{^\circ\text{K}} .$$

Problema n. 2 - Elementi di teoria e formule.

Consideriamo n moli di un liquido e una trasformazione termodinamica fra gli stati di equilibrio A e B. Poiché praticamente è $dV = 0$, per il calore fornito si ha:

$$(1) \quad \delta Q = n C_V dT .$$

Supponendo, come è sempre possibile che la trasformazione sia reversibile, la variazione di entropia di un elemento di trasformazione è:

$$(2) \quad dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}} = n C_V \frac{dT}{T} .$$

Supponendo che nell'intervallo di temperatura $T_B - T_A$ il calore molare C_V si possa ritenere costante, possiamo trovare subito la variazione di entropia:

$$\Delta S = S(B) - S(A) = n C_V \int_{T_A}^{T_B} \frac{dT}{T} = n C_V \ln \frac{T_B}{T_A} .$$

Se la massa del liquido è uguale ad m grammi possiamo riferirci al calore specifico c_v e si ha

$$(4) \quad \Delta S = m c_v \ln \frac{T_B}{T_A} .$$

Facciamo un esempio di applicazione.

Abbiamo 20g di acqua alla temperatura di 15 °C e 10 g di acqua alla temperatura di 100 °C. Dopo aver mescolato le due masse di acqua in un recipiente termicamente isolato, calcolare la variazione di entropia delle singole masse e la variazione di entropia del sistema. Per il calore specifico dell'acqua si ha $c_a = 1 \text{ cal/g}$.

Mescoliamo le due quantità d'acqua e troviamo la temperatura di equilibrio T_0 del miscuglio. Poiché il sistema è termicamente isolato, essa si ottiene imponendo la condizione che il calore ceduto dall'acqua calda sia uguale al calore assorbito dall'acqua fredda, ossia

$$(1) \quad Q_{\text{ced}} = Q_{\text{ass}} .$$

$$\text{Poiché} \quad Q_{\text{ced}} = m_2 c_a (T_2 - T_0) \quad Q_{\text{ass}} = m_1 c_a (T_0 - T_1)$$

$$\text{si ha} \quad m_2 c_a (T_2 - T_0) = m_1 c_a (T_0 - T_1) .$$

Sostituendo i dati si ottiene

$$10 (373 - T_0) = 20 (T_0 - 288) ,$$

$$373 - T_0 = 2 T_0 - 576 \quad 3 T_0 = 949$$

Infine, la temperatura del miscuglio è $T_0 = 316,33 \text{ }^\circ\text{K}$.

La mescolanza delle due quantità di acqua è un processo irreversibile. Ciò non importa perché l'entropia è una funzione di stato e quindi basta conoscere le sue variazioni fra due stati termicamente definiti. Per la (4), la variazione di entropia dell'acqua fredda (massa m_1) è

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_0} \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}} = m_1 c_a \int_{288}^{316,33} \frac{dT}{T} = 20 \cdot 1 \cdot \ln \frac{316,33}{288} ,$$

$$\Delta S_1 = 20 (5,7568 - 5,6630) \text{ cal/}^\circ\text{K} = 20 \cdot 0,0938 \text{ cal/}^\circ\text{K} ,$$

$$\Delta S_1 = 1,876 \text{ cal/}^\circ\text{K} \approx 7,853 \text{ J/}^\circ\text{K} .$$

La variazione di entropia dell'acqua calda (massa m_2) è:

$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^{T_0} \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}} = m_2 c_a \int_{373}^{316,33} \frac{dT}{T} = 10 \cdot 1 \cdot \ln \frac{316,33}{373} ,$$

$$\Delta S_2 = 10 (5,7568 - 5,9216) \text{ cal/}^\circ\text{K} = -10 \cdot 0,1648 \text{ cal/}^\circ\text{K} ,$$

$$\Delta S_2 = 1,648 \text{ cal/}^\circ\text{K} \approx -6,898 \text{ J/}^\circ\text{K} .$$

La variazione di entropia del sistema è

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = (1,876 - 1,648) \text{ cal/}^\circ\text{K}$$

$$\Delta S = 0,228 \text{ cal/}^\circ\text{K} \approx 0,954 \text{ J/}^\circ\text{K}$$

Nella trasformazione, tipicamente irreversibile, l'entropia è cresciuta sebbene sia nulla la quantità di calore assorbita dall'esterno. Inoltre, poiché il sistema è isolato, la variazione dell'entropia dell'acqua sarà uguale a quella dell'universo.

Problema n. 3

Mescoliamo una quantità $m_1 = 1 \text{ Kg}$ di acqua a temperatura $T_1 = 373 \text{ }^\circ\text{K}$ con una uguale quantità m_2 di acqua a temperatura $T_2 = 273 \text{ }^\circ\text{K}$. Trascurando le piccole variazioni di calore specifico dell'acqua al variare della temperatura e supponendo che il sistema sia isolato, calcolare le variazioni di entropia delle due masse d'acqua e quella totale. Per il calore specifico dell'acqua si prenda $c_a = 1 \text{ cal/g}$.

Mescoliamo le due quantità d'acqua e troviamo la temperatura di equilibrio T_0 del miscuglio. Poiché il sistema è termicamente isolato, essa si ottiene imponendo la condizione che il calore ceduto dall'acqua calda sia uguale al calore assorbito dall'acqua fredda, ossia

$$(1) \quad Q_{\text{ced}} = Q_{\text{ass}}.$$

$$\text{Poiché} \quad Q_{\text{ced}} = m c_a (T_2 - T_0) \quad Q_{\text{ass}} = m c_a (T_0 - T_1)$$

$$\text{si ha} \quad m c_a (T_2 - T_0) = m c_a (T_0 - T_1).$$

$$\text{Da cui} \quad T_0 = (T_2 + T_1)/2 ; \quad \text{quindi} \quad T_0 = 323 \text{ }^\circ\text{K}.$$

La mescolanza delle due quantità di acqua è un processo irreversibile. Ciò non importa perché l'entropia è una funzione di stato e quindi per calcolare le sue variazioni basta conoscere gli stati di equilibrio all'inizio e alla fine della trasformazione.

La variazione di entropia della massa d'acqua fredda è

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_0} \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}} = m c_a \int_{273}^{323} \frac{dT}{T} = 1000 \cdot 1 \cdot \ln \frac{323}{273}$$

$$\Delta S_1 = 1000 (5,7776 - 5,6095) \text{ cal/}^\circ\text{K} = 1000 \cdot 0,1681 \text{ cal/}^\circ\text{K} ,$$

$$\Delta S_1 = 168,1 \text{ cal/}^\circ\text{K} \approx 703,7 \text{ J/}^\circ\text{K} .$$

La variazione di entropia della massa d'acqua calda è

$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^{T_0} \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}} = mc_a \int_{373}^{323} \frac{dT}{T} = 1000 \cdot 1 \cdot \ln \frac{323}{373}$$

$$\Delta S_2 = 1000 (5,7776 - 5,9216) \text{ cal/}^\circ\text{K} = -1000 \cdot 0,144 \text{ cal/}^\circ\text{K} ,$$

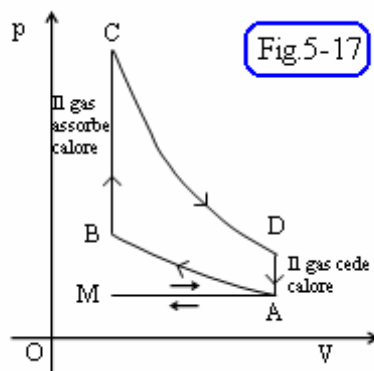
$$\Delta S_2 = -144 \text{ cal/}^\circ\text{K} \approx -602,8 \text{ J/}^\circ\text{K} .$$

La variazione di entropia del sistema è

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 24,1 \text{ cal/}^\circ\text{K} \approx 101 \text{ J/}^\circ\text{K}$$

Problema n. 4 - MOTORE A SCOPPIO OPERANTE SECONDO IL CICLO "OTTO".

Descrizione. L'azione motrice è fornita dall'esplosione di una miscela combustibile di aria e gas in un cilindro a stantuffo. Il processo periodico consta di quattro tempi, cioè di due andate e due ritorni dello stantuffo (fig. 5-17).



Lo stantuffo inizia la corsa in M, aspirando una miscela di aria e gas preparata nel carburatore, a pressione e temperatura ambiente.

In A ha inizio il ciclo termico propriamente detto: si chiude la valvola di aspirazione e la miscela di aria e gas viene compressa adiabaticamente secondo AB.

In B avviene l'esplosione provocata da una scintilla elettrica: essa è praticamente istantanea e fa salire

bruscamente la pressione e la temperatura ai valori corrispondenti al punto C, fermo restando il volume.

In C comincia un'espansione praticamente adiabatica CD.

In D si apre la comunicazione con l'esterno attraverso una valvola di scappamento e la pressione scende bruscamente al valore p_0 dell'atmosfera corrispondente al punto A.

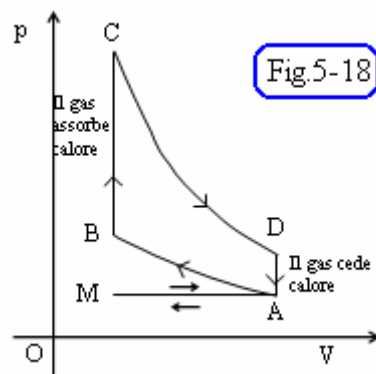
Lo stantuffo retrocede secondo l'isobara AM scacciando i prodotti della combustione. Si ritorna così allo stato M dove inizia un nuovo ciclo.

Il processo reale descritto si allontana notevolmente dalla definizione teorica del ciclo termico: infatti la massa di sostanza usata, una volta compiuta la serie di trasformazioni termodinamiche del ciclo, dovrebbe ritornare allo stato iniziale A. Ma nel punto A la sostanza usata, una volta compiuto il processo termico cambia la sua natura chimica e viene per di più espulsa nell'ambiente esterno.

Dobbiamo tuttavia osservare che, quando il ciclo ricomincia nel punto A, la miscela gassosa riprende la sua natura, nonché il suo volume, la sua temperatura e la sua pressione: cioè abbiamo un nuovo ciclo analogo a quello che lo ha preceduto.

Riassumendo, il ciclo Otto è costituito da due adiabatiche e da due isocore; le due isocore non producono lavoro e non intervengono nel calcolo del rendimento. Il lavoro, rappresentato come al solito dall'area del ciclo, dipende soltanto dai due processi adiabatici AB e CD.

Nel fare gli esercizi, supporremo che il ciclo inizi nel punto in cui comincia la compressione adiabatica e che le trasformazioni si succedano in senso orario.



Illustriamo il ciclo con un problema tratto dal testo di J.F.QUERCIA, *Problemi di fisica*, pag. 355 ; Casa Ed. Veschi.

Calcolare il rendimento di una macchina termica funzionante reversibilmente secondo il ciclo "Otto" (fig. 5-18), costituito da due adiabatiche e da due isocore, sapendo che il rapporto di compressione è

$$z = \frac{V_A}{V_B} = \frac{V_D}{V_C} = 8 \quad \text{e che il rapporto } \gamma$$

tra i calori molari C_p e C_v è $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1,4$.

Poiché la macchina termica è reversibile possiamo pensare che essa lavori con un gas perfetto; infatti il rendimento di tale macchina è uguale sia per un gas reale che per un gas perfetto. E' comodo usare quest'ultimo gas

perché di esso conosciamo le equazioni delle varie trasformazioni e l'espressione dell'energia interna, e ciò ci facilita nei calcoli.
Per il rendimento della macchina si ha

$$(1) \quad \rho = \frac{L_{\text{tot}}}{Q_{\text{ass}}} = \frac{L_{\text{CD}} + L_{\text{AB}}}{Q_{\text{BC}}}$$

Applicando il 1° Principio della T. alle varie trasformazioni del ciclo si ha:

1) Adiabatica $A \rightarrow B$: $Q_{\text{AB}} = L_{\text{AB}} + \Delta U$, con $Q_{\text{AB}} = 0$ e $L_{\text{AB}} < 0$;
quindi $L_{\text{AB}} = -\Delta U = -nC_V (T_B - T_A) = nC_V (T_A - T_B) > 0$,
 $\rightarrow T_A > T_B$.

2) Isocora $B \rightarrow C$: il gas assorbe calore e si riscalda. Si ha
 $Q_{\text{BC}} = L_{\text{BC}} + \Delta U$, con $Q_{\text{BC}} > 0$ e $L_{\text{BC}} = 0$;
quindi $Q_{\text{BC}} = \Delta U = nC_V (T_C - T_B) > 0 \rightarrow T_C > T_B$.

3) Adiabatica $C \rightarrow D$: $Q_{\text{CD}} = L_{\text{CD}} + \Delta U$ con $Q_{\text{CD}} = 0$ e $L_{\text{CD}} > 0$;
quindi $L_{\text{CD}} = -\Delta U = -nC_V (T_D - T_C) = nC_V (T_C - T_D) < 0 \rightarrow T_C > T_D$.

Per il rendimento del ciclo si ricava :

$$\rho = \frac{L_{\text{CD}} + L_{\text{AB}}}{Q_{\text{BC}}} = \frac{nC_V (T_C - T_D) + nC_V (T_A - T_B)}{nC_V (T_C - T_B)} ,$$

$$\rho = \frac{T_C - T_D + T_A - T_B}{T_C - T_B} = \frac{T_C - T_B - (T_D - T_A)}{T_C - T_B} ,$$

$$\rho = 1 - \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B} .$$

Ricordando una delle tre equazioni che può avere una trasformazione adiabatica si ha :

adiabatica $C \rightarrow D$ $T_C V_C^{\gamma-1} = T_D V_D^{\gamma-1}$,

adiabatica $A \rightarrow B$ $T_B V_B^{\gamma-1} = T_A V_A^{\gamma-1}$.

Tenendo presente che $V_B = V_C$ e che $V_A = V_D$, sottraendo membro a membro si ottiene :

$$V_B^{\gamma-1}(T_C - T_B) = V_A^{\gamma-1}(T_D - T_A) ,$$

da cui
$$\frac{T_D - T_A}{T_C - T_B} = \left(\frac{V_B}{V_A} \right)^{\gamma-1} = \frac{1}{8^{\gamma-1}} = \frac{1}{8^{0,4}} = \frac{1}{2,297} .$$

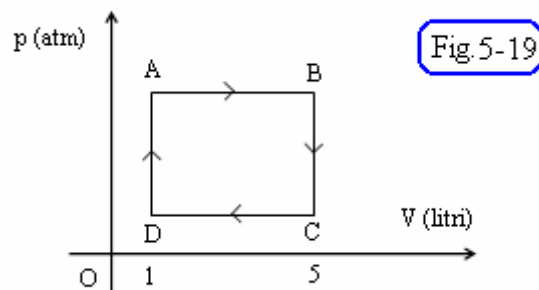
Per il rendimento del ciclo si ha il valore

$$\rho = 1 - \frac{1}{8^{\gamma-1}} = 1 - \frac{1}{2,297} = 1 - 0,44 = 0,56 \quad \rho = 56\% *$$

* Il risultato è puramente teorico. Il rendimento di una macchina reale che funzioni secondo il ciclo "Otto" è notevolmente minore.

Problema n. 5 – Rendimento del ciclo reversibile di Clausius-Clapeyron

Il ciclo è costituito da due isobare, AB e CD, e da due isocore, BC e DA. Nel piano di Clapeyron esso è rappresentato da un rettangolo (fig. 5-19). Supponiamo che il ciclo sia eseguito da un gas perfetto biatomico e che si abbia: $P_A = P_B = 3 \text{ atm}$, $P_C = P_D = 1 \text{ atm}$; $V_A = V_D = 1 \text{ litro}$, $V_B = V_C = 5 \text{ litri}$



La temperatura massima del ciclo è T_B , la temperatura minima è T_D . La presenza delle due isocore e delle due isobare e la richiesta reversibilità impongono la presenza di infiniti termostati operanti a tutte le

temperature comprese fra T_D e T_B . Troviamo le quantità di calore assorbite o cedute dal gas durante il ciclo. Si ha:

$$Q_{AB} = nC_p (T_B - T_A) > 0 \quad \text{essendo } T_B > T_A ;$$

$$Q_{BC} = nC_v (T_C - T_B) < 0 \quad \text{essendo } T_C < T_B ;$$

$$Q_{CD} = nC_p (T_D - T_C) < 0 \quad \text{essendo } T_D < T_C ;$$

$$Q_{DA} = nC_v (T_A - T_D) > 0 \quad \text{essendo } T_A > T_D .$$

Quantità di calore assorbita: $Q_a = Q_{AB} + Q_{DA} ;$

quantità di calore ceduta: $Q_c = Q_{BC} + Q_{CD} .$

Il rendimento del ciclo è

$$\rho = 1 - \frac{Q_a}{Q_c} = 1 - \frac{nC_v (T_C - T_B) + nC_p (T_D - T_C)}{nC_p (T_B - T_A) + nC_v (T_A - T_D)} .$$

Quindi (1) $\rho = 1 - \frac{T_C - T_B + \gamma (T_D - T_C)}{\gamma (T_B - T_A) + T_A - T_D} \quad \text{con } \gamma = \frac{7}{5} = 1,4$

Esprimiamo le varie differenze di temperatura in funzione delle pressioni e dei volumi. Ricordando l'equazione di stato dei gas perfetti si ha:

isocora BC $V_C (P_C - P_B) = nR (T_C - T_B) \rightarrow T_C - T_B = \frac{V_C (P_C - P_B)}{nR} ;$

isobara CD $P_D (V_D - V_C) = nR (T_D - T_C) \rightarrow T_D - T_C = \frac{P_D (V_D - V_C)}{nR} ;$

isobara AB $P_B (V_B - V_A) = nR (T_B - T_A) \rightarrow T_B - T_A = \frac{P_B (V_B - V_A)}{nR} ;$

isocora DA $V_A (P_A - P_D) = nR (T_A - T_D) \rightarrow T_A - T_D = \frac{V_A (P_A - P_D)}{nR} .$

Sostituendo queste espressioni nella formula (1) del rendimento si ha:

$$(2) \quad \rho = 1 - \frac{V_C (P_C - P_B) + \gamma P_D (V_D - V_C)}{\gamma P_B (V_B - V_A) + V_A (P_A - P_D)} .$$

Passando ai valori si ha:

$$(3) \quad \rho = 1 - \frac{5 \cdot (-2) + 1,4 \cdot 1 \cdot (-4)}{1,4 \cdot 3 \cdot 4 + 1 \cdot 2} = 1 - \frac{15,6}{18,8} = 0,17 = 17\% .$$

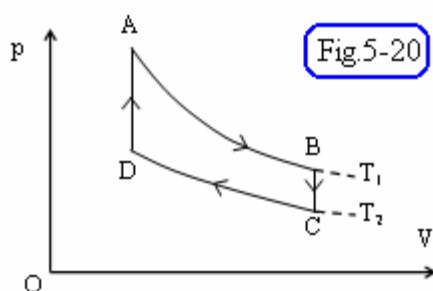
Le temperature limite del ciclo di Clausius-Clapeyron sono le temperature dei punti B e D; applicando l'equazione di stato dei gas perfetti, per le temperature assolute di questi punti subito si trovano i valori $T_D = \frac{1}{nR}$

$$T_B = \frac{15}{nR} .$$

Se si pensasse che il rendimento del ciclo si possa trovare per mezzo della formula $\rho = 1 - \frac{T_D}{T_B}$ si troverebbe un risultato semplicemente ridicolo.

Problema n. 6 – Rendimento del ciclo reversibile di Stirling

Il ciclo reversibile di Stirling è costituito da due isoterme e da due isocore; nel piano di Clapeyron esso è rappresentato come in fig. 5-20



Siano T_c e $T_f < T_c$ le temperature termodinamiche assolute delle due isoterme. Le due trasformazioni isocore del ciclo e la loro reversibilità impongono la presenza di infiniti termostati, a tutte le temperature comprese fra T_c e T_f (c=calda, f=fredda).

Durante il raffreddamento BC e il riscaldamento DA ciascuno degli infiniti termostati dà e riceve la

stessa quantità infinitesima di calore δQ . Poiché possiamo pensare che il ciclo sia eseguito da un gas perfetto si ha

$$\delta Q = nC_V dT .$$

Calcoliamo il calore assorbito dal fluido durante il riscaldamento DA . Per il 1° principio della termodinamica si ha

$$Q_{DA} = L_{DA} + \Delta U .$$

Poiché $L_{DA} = 0$ si ricava

$$(1) \quad Q_{DA} = \Delta U = nC_V (T_c - T_f) .$$

Anche se non occorre, calcoliamo il calore ceduto dal fluido durante il raffreddamento a volume costante. Per il primo principio si ha

$$Q_{BC} = L_{BC} + \Delta U ;$$

poiché $L_{BC} = 0$ si ha $Q_{BC} = \Delta U = nC_V (T_f - T_c) = -nC_V (T_c - T_f)$.

E' interessante notare che i due calori Q_{BC} e Q_{DA} sono opposti. Il rendimento del ciclo è dato dal rapporto fra il lavoro utile da esso fornito $L_u = L_{AB} - |L_{DC}|$ e il calore assorbito. Considerando che l'assorbimento di calore avviene durante le due trasformazioni AB e DA si ha

$$(2) \quad \rho = \frac{L_{\text{utile}}}{Q_{\text{ass}}} = \frac{L_{AB} - |L_{DC}|}{Q_{AB} + Q_{DA}} .$$

Passiamo ai calcoli. Isoterma AB ; per il 1° principio si ha

$Q_{AB} = L_{AB} + \Delta U$; poiché $\Delta U = 0$ (gas perfetto) si ha $Q_{AB} = L_{AB}$.

Tenendo presente l'equazione di stato dei gas perfetti $pV = nR$ si ha (3)

$$Q_{AB} = L_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} p dV = \int_{V_A}^{V_B} nRT_C \frac{dV}{V} = nRT_C \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = nRT_C \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) .$$

Analogamente

$$(4) \quad L_{DC} = |L_{CD}| = nRT_f \ln \left(\frac{V_C}{V_D} \right) .$$

Ma $\frac{V_C}{V_D} = \frac{V_B}{V_A}$ poiché le due espressioni indicano il medesimo rapporto di compressione. Pertanto la relazione precedente diventa

$$(5) \quad L_{DC} = |L_{CD}| = nRT_f \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) .$$

Sostituendo le espressioni (1), (3), (4) nella formula del rendimento si ha

$$(6) \quad \rho = \frac{nRT_C \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) - nRT_f \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)}{nRT_C \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) + nC_V (T_c - T_f)} = \frac{R \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) (T_c - T_f)}{T_C \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) + \frac{C_V}{R} (T_c - T_f)} .$$

L'espressione esatta del rendimento è quella trovata. Come abbiamo fatto maliziosamente notare, i calori scambiati con il fluido termodinamico durante le due trasformazioni isocore sono uguali in valore assoluto, ma di segno contrario: $Q_{DA} = -Q_{BC}$. Il lettore potrebbe allora erroneamente pensare che si possa recuperare il calore ceduto dal fluido durante la fase di raffreddamento e ottenere così un migliore rendimento del ciclo. Diciamo subito che ciò è impossibile.

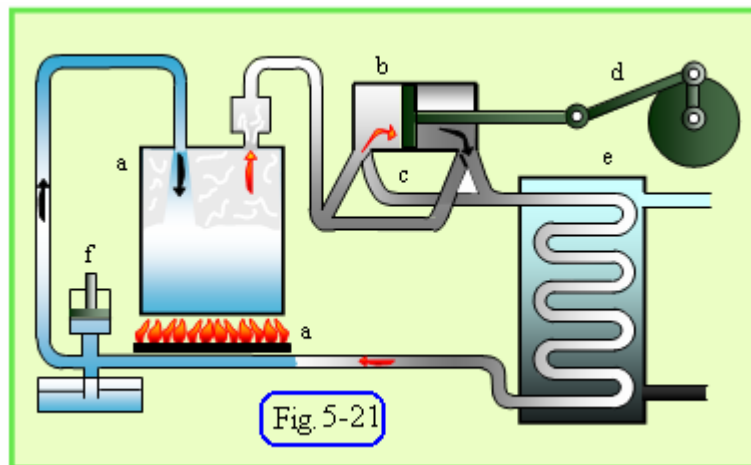
Infatti, quando il termostato caldo T_c cede calore al termostato freddo T_f attraverso una serie di termostati a temperature gradualmente decrescenti, si ha una trasformazione irreversibile e quindi il calore non può tornare spontaneamente al termostato a temperatura più alta. Anche il postulato di Clausius che è impossibile realizzare una trasformazione termodinamica che ci consenta di trasferire calore dalla sorgente a temperatura più bassa alla sorgente a temperatura più alta senza impiego di lavoro esterno.

APPENDICE: SCHEMA DI UNA MACCHINA A VAPORE.

Vogliamo terminare questo lavoro su argomenti di termodinamica dando la descrizione di almeno una macchina termica, e precisamente della macchina alternativa a vapore. Essa è stata adottata in passato per compiere varie forme di lavoro meccanico; ha consentito lo sviluppo delle industrie meccaniche, dei trasporti navali e ferroviari, per non dire altro, e ha contribuito pertanto al progresso dell'umanità.

Lo schema della macchina a vapore rappresentato nella fig. (5-21) indica gli organi essenziali per il suo funzionamento. Essi sono:

a) focolaio con caldaia; *b)* cilindro con stantuffo; *c)* gruppo di valvole; *d)* sistema biella manovella; *e)* condensatore; *f)* pompa di alimentazione.



Come si vede, possiamo ottenere un certo risparmio energetico recuperando il vapore scaricato dal cilindro durante la corsa del pistone: questo vapore, infatti, si ricondensa nel condensatore e viene nuovamente riciclato nella caldaia.

Nella fig. 5-22 è riportato lo schema di un cilindro con un cassetto di distribuzione: il suo funzionamento è essenziale perché permette il moto alternativo dello stantuffo S.

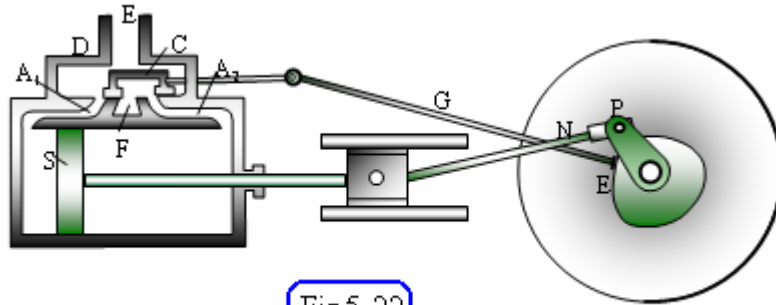


Fig.5-22

Il vapore arriva al cassetto di distribuzione D attraverso la conduttura E, e passa al cilindro attraverso due condotti A_1 e A_2 , che si aprono e chiudono alternativamente per mezzo del comando C. Quando il condotto A_1 è aperto, il vapore arriva nel cilindro, preme sul pistone S che si sposta verso destra; questo preme sul vapore che si trova da questa parte e che ha completato la sua espansione. Questa massa di vapore risale attraverso il condotto A_2 e fuoriesce dal cassetto di distribuzione attraverso il foro F. A questo punto il comando C si sposta, chiude l'orifizio A_1 e scopre l'orifizio A_2 , permettendo così il passaggio di vapore attraverso di esso. Sotto la spinta del vapore il pistone si sposta verso sinistra e ripete il meccanismo descritto.

Il moto alternativo dello stantuffo S viene trasmesso, per mezzo di un'asta, a una manovella N e da questa a una biella P, che fa girare un'asse. In tal modo, dal moto alternativo dello stantuffo si ottiene un moto rotatorio. Il comando C è azionato automaticamente dallo stesso stantuffo: infatti un albero G, collegato al comando C ed a un eccentrico E, sposta il comando ad ogni mezzo giro della biella.