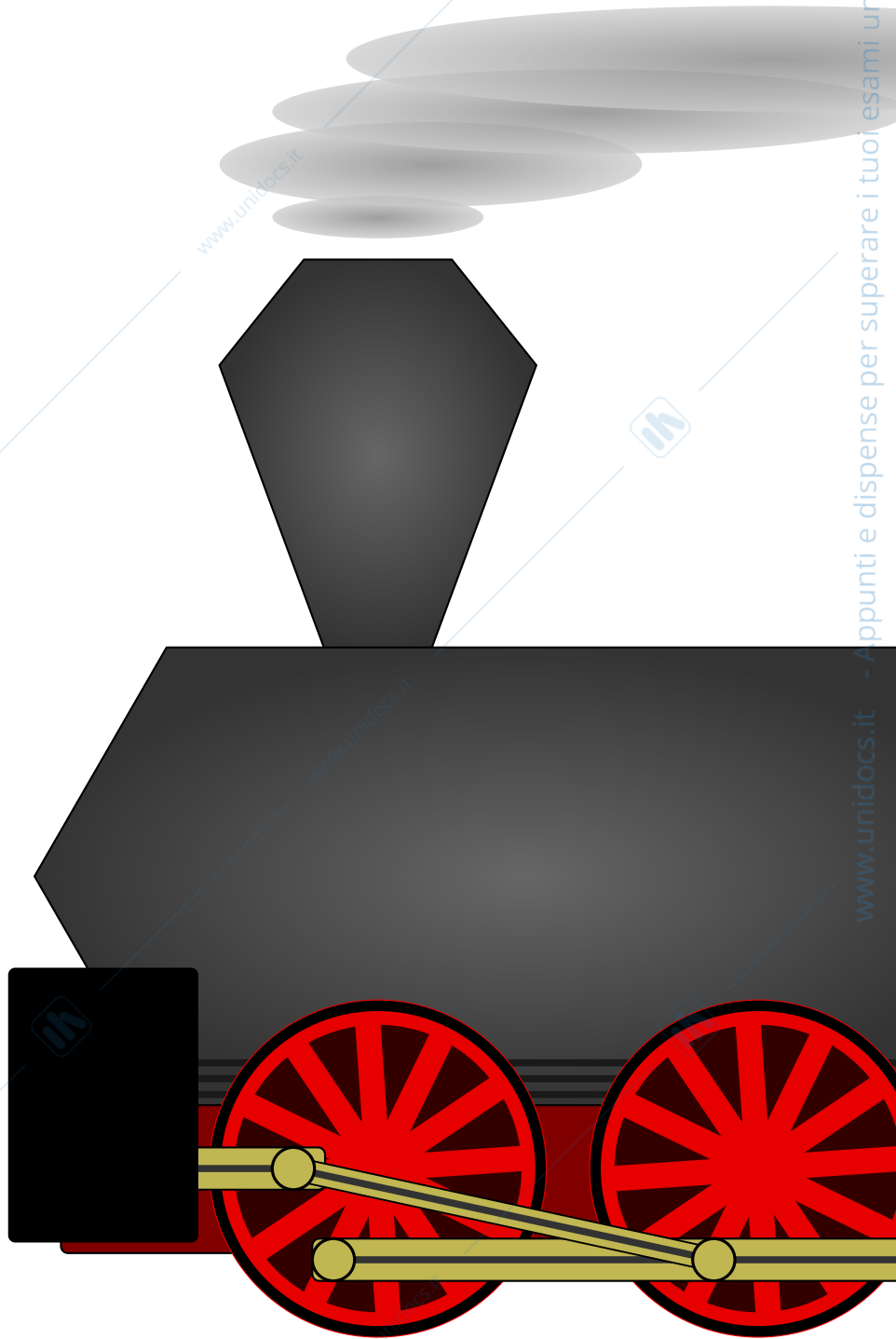


Termodinamica

Andrea Crespi



Indice

1	Introduzione alla Termodinamica	5
1.1	L'approccio della Termodinamica	5
1.2	Definizioni fondamentali	6
2	Il Principio Zero e la definizione di temperatura	8
2.1	Equilibrio termico e temperatura	8
2.2	Il termometro a liquido	9
2.3	Il termometro a gas perfetto	9
3	Leggi di stato	11
3.1	Coordinate termodinamiche indipendenti	11
3.2	Equazione di stato dei gas perfetti	11
3.3	Dilatazione termica nei solidi e nei liquidi	14
4	Trasformazioni termodinamiche	16
4.1	Trasformazioni quasistatiche	16
4.2	Trasformazioni reversibili e irreversibili	17
4.3	Rappresentazione grafica e trasformazioni notevoli	17
4.4	Lavoro di una trasformazione termodinamica	18
5	Calorimetria e propagazione del calore	21
5.1	La legge fondamentale della calorimetria	21
5.2	Passaggi di stato	23
5.3	Termostati	24
5.4	Trasporto del calore	24
6	Il Primo Principio della Termodinamica	27
6.1	La natura del calore e l'esperimento di Joule	27
6.2	Enunciazione del Primo Principio	28
6.3	Forme differenziali	30
7	Proprietà dei gas perfetti	31
7.1	Energia interna di un gas perfetto	31
7.2	La relazione di Mayer	32
7.3	Trasformazioni adiabatiche di gas perfetti	33
7.4	Trasformazioni politropiche	34
8	Cicli termodinamici	37
8.1	Macchine termodinamiche e termostati	37
8.2	Il ciclo di Carnot	38
8.3	Il ciclo frigorifero di Carnot	39
9	Il Secondo Principio della Termodinamica	41
9.1	Enunciato di Kelvin-Planck	41
9.2	Enunciato di Clausius ed equivalenza all'enunciato di Kelvin-Planck	43
9.3	Teorema di Carnot	45
9.4	Teorema di Clausius	47

10 Entropia	51
10.1 La definizione di entropia	51
10.2 Principio di aumento dell'entropia	52
10.3 Significato dell'entropia	54
10.4 Entropia dei sistemi idrostatici	57
A Il Terzo Principio della Termodinamica	59
B Gas reali	61
C Elementi di Teoria Cinetica dei gas	64
C.1 I fondamenti del modello	64
C.2 Approccio statistico	64
C.3 Interpretazione microscopica della pressione	65
C.4 La temperatura	66
C.5 L'energia interna e il calore molare	67
C.6 La distribuzione delle velocità	68

1 Introduzione alla Termodinamica

1.1 L'approccio della Termodinamica

Nello studio della Meccanica è stato affrontato lo studio di punti materiali e sistemi di punti. In particolare, nella Cinematica sono state poste le basi per la descrizione matematica del moto, mentre nella Dinamica si è visto come tale moto sia legato quantitativamente alle forze applicate. Nella Meccanica dunque, data la conoscenza delle coordinate spaziali e delle velocità iniziali di tutti i punti (per ogni punto, in pratica, la conoscenza di 6 grandezze scalari), e delle forze che intercorrono tra di essi e con l'esterno, è in linea di principio possibile calcolare le coordinate e le velocità finali dopo un tempo arbitrario.

Con la Termodinamica ci interessiamo di oggetti (o meglio, *sistemi*, come si definirà meglio in seguito) che in linea di principio potrebbero essere concepiti come sistemi di punti materiali, in generale *multi* punti materiali, come può essere un certo volume di gas composto da moltissime molecole. Tuttavia, si sceglie di rappresentare tutto lo stato del sistema con poche grandezze scalari che lo descrivano complessivamente, dette *coordinate termodinamiche*, come la pressione, la temperatura, il volume... Infatti, l'approccio termodinamico è conveniente quando il numero dei punti o delle particelle coinvolte è talmente elevato che:

- *non è possibile considerare tutte le coordinate dei singoli punti.*

Al di là del fatto che sia poi veramente concepibile misurare e conoscere tutte queste coordinate, anche solo lo spazio per 'scrivere' o 'memorizzarle' diventa rapidamente insostenibile. Ad esempio, in un litro di gas sono presenti più di 10^{22} molecole: immaginiamo per ciascuna di immagazzinare in un computer l'informazione delle tre coordinate spaziali e delle tre componenti di velocità (6 scalari, ciascuno rappresentato con 32 bit). Servirebbero quasi 600 miliardi di terabyte.

- *non si desidera considerare le coordinate dei singoli punti*

Si può anche valutare il fatto che, effettivamente, del comportamento di un certo volume di gas difficilmente ci interessa conoscere la posizione e la velocità di ciascuna molecola che lo compone. Le grandezze di interesse ai fini pratici sono proprio queste coordinate termodinamiche complessive.

Si può ora osservare che tutta la conoscenza della Dinamica si riconduce a tre leggi fondamentali, detti Principi (i principi di Newton), da cui si possono dimostrare tutti le altre leggi, come Teoremi. Chiaramente sono necessarie una serie di definizioni delle varie grandezze in gioco (forze, quantità di moto, energia...), e di relazioni empiriche che descrivano le forze di diversa natura (forza gravitazionale, forza peso, forza elastica... ciascuna con la sua espressione ricavata in modo empirico). Le prove sperimentali che si possono portare alle varie leggi della Meccanica in realtà confermano ulteriormente proprio quei tre Principi, che in quanto principi non si dimostrano matematicamente, ma sono corroborati dalle conferme sperimentali.

Nell'approccio termodinamico, decidendo di non conoscere o non considerare le coordinate dei singoli punti, non possiamo fare affidamento sui principi di Newton anche se sappiamo che, per i punti materiali costituenti il sistema, questi necessariamente varranno. Invece, abbiamo bisogno di altri *principi* generali che saranno i Principi della Termodinamica. Anche questi non saranno dimostrati matematicamente, ma saranno comprovati sperimentalmente. Da essi, con l'ausilio di altre leggi empiriche più particolari, che descrivono le specificità dei diversi sistemi (ad esempio lo stato di un gas), si potranno ricavare altre leggi e altri teoremi in modo matematico. Le validazioni sperimentali di questi ultimi non riproveranno quanto è già provato dalla matematica, ma confermeranno la validità di quei principi.

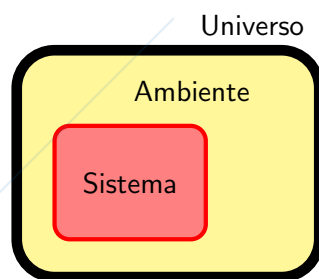


Figura 1: Il *sistema* e l'*ambiente* circostante, con cui il sistema può eventualmente scambiare energia o materia, costituiscono l'*universo termodinamico*.

1.2 Definizioni fondamentali

Termodinamica

La termodinamica è la scienza che studia sistemi macroscopici (*sistemi termodinamici*), descritti tramite coordinate (*coordinate termodinamiche*) che caratterizzano il sistema nel suo complesso.

Sistema, ambiente, universo

Un *sistema termodinamico* è definito come l'insieme di uno o più corpi che si trovano in un volume delimitato da una superficie reale o ideale, eventualmente variabile nel tempo, detta *frontiera*. Si denomina *ambiente* l'insieme degli altri corpi o sistemi esterni al sistema termodinamico, con cui il sistema può eventualmente interagire. L'insieme di *sistema* e *ambiente* è detto *universo* (Fig. 1).

Un sistema si può definire:

aperto: se può scambiare materia ed energia con l'ambiente

chiuso: se può scambiare energia con l'ambiente, ma non può scambiare materia

isolato: se non può scambiare né materia né energia con l'ambiente

Coordinate termodinamiche

Sono le grandezze fisiche macroscopiche utilizzate per descrivere il sistema. Sono suggerite dall'esperienza, direttamente osservabili e misurabili. Non implicano di per sé alcuna ipotesi particolare sulla struttura microscopica della materia, anche se possono essere eventualmente ricondotte a medie o somme di grandezze microscopiche, dato un certo modello microscopico utilizzato.

Queste grandezze possono essere:

estensive: se sono di tipo globale e sono additive fra le singole parti del sistema (ad es. il volume: supponendo di dividere il sistema in due parti, il volume totale è la somma dei volumi delle parti)

intensive: se hanno carattere locale o puntuale e non sono additive (ad es. la pressione, che si può misurare in ogni punto, e la pressione dell'insieme non è la somma delle pressioni delle parti)

Lo *stato termodinamico* di un sistema è definito dai valori delle sue coordinate termodinamiche. Un sistema termodinamico il cui stato è descritto unicamente da pressione, volume e temperatura (p , V e T) è detto *sistema idrostatico* (vedi anche Tabella 1). I sistemi idrostatici sono tipicamente costituiti da fluidi o da gas con una sola specie chimica. Quando sono presenti più specie chimiche può essere necessario considerare un maggior numero di coordinate.

Stati di equilibrio e interazioni tra sistemi termodinamici

Un sistema si dice in *equilibrio termodinamico* se, ferme restando le condizioni esterne ovvero dell'ambiente circostante, lo stato del sistema è stabile e non varia nel tempo. In altre parole, rimangono ben definite e costanti nel tempo le sue coordinate termodinamiche.

Due sistemi distinti, inizialmente ciascuno nel proprio stato di equilibrio, se messi in condizione di interagire tra loro, possono cambiare il proprio stato e raggiungere un nuovo equilibrio comune. Questo fatto riflette una fondamentale legge della Natura che è il Secondo Principio della Termodinamica, su cui ritorneremo più avanti. Il tipo di interazione tra i due sistemi dipende dalla natura della parete che li divide.

Grandezza	Descrizione	Unità di misura
<i>Volume</i>	È la misura quantitativa della porzione di spazio racchiusa dalla superficie di frontiera.	m^3
<i>Pressione</i>	È la misura della forza esercitata dal sistema sull'unità di superficie.	$\text{Pa} = \text{N}/\text{m}^2$
<i>Temperatura</i>	Corrisponde a una misura quantitativa della sensazione di caldo o freddo. Per la sua definizione operativa si sfrutta una particolare proprietà del sistema detta <i>termometrica</i> , che si assume cioè variare con la temperatura con una determinata relazione funzionale. Per esempio, il volume del mercurio liquido contenuto in un capillare è una proprietà termometrica di cui si può assumere una relazione lineare con la grandezza temperatura.	K

Tabella 1: Coordinate termodinamiche che definiscono lo stato di un sistema idrostatico. Ritorreremo più avanti sulla definizione rigorosa della temperatura.

Una parete *mobile* o *deformabile* permette al sistema di cambiare il suo volume: due sistemi messi in comunicazione da una parete mobile possono raggiungere l'*equilibrio meccanico*. Una parete *diatermica* o *diatermana* consente un'interazione di tipo non meccanico, che porta i due sistemi a raggiungere per definizione l'*equilibrio termico*. Pareti che invece isolano due sistemi dal punto di vista termico sono dette *adiabatiche* o *adiatermane*. Se due sistemi vengono messi in completa comunicazione, possano scambiare materia e possono avvenire in certi casi anche reazioni chimiche. Raggiungeranno allora l'*equilibrio chimico*, definito come una situazione stazionaria in cui la massa, la composizione e la concentrazione delle diverse specie chimiche costituenti non cambiano nel tempo. Si possono considerare anche pareti *pervie* per un certo tipo di specie chimiche e non per altre (membrane semipermeabili). Affinché un sistema sia in equilibrio termodinamico, esso deve essere *insieme* in equilibrio termico, meccanico e chimico.

2 Il Principio Zero e la definizione di temperatura

2.1 Equilibrio termico e temperatura

Nella Sezione 1 abbiamo definito l'equilibrio termico come quella condizione che si raggiunge quando due sistemi vengono messi in contatto tramite una parete diatermica. Abbiamo inoltre osservato che per definire la temperatura di un sistema occorre considerare una caratteristica cosiddetta *termometrica*; la temperatura si definisce operativamente sulla base di questa altra grandezza.

Da queste due sole definizioni non si potrebbe escludere, in linea di principio, che quello che passa attraverso la parete diatermica e che porta all'equilibrio (che più tardi definiremo come *calore*) sia una grandezza fisica diversa per coppie diverse di sistemi. Se così fosse, la temperatura non sarebbe una grandezza molto utile, perché potrebbe essere qualcosa di diverso in ciascun sistema (non intendiamo che abbia un valore diverso, ma proprio che sia una grandezza diversa e non confrontabile con le altre). Occorre quindi procedere con un'ipotesi ulteriore, molto importante, che prende il nome di Principio Zero della Termodinamica, e che può essere verificata sperimentalmente (vedi Figura 2).

Principio Zero della Termodinamica

Due sistemi in equilibrio termico con un terzo sistema sono anche in equilibrio termico tra di loro.

Il Principio Zero afferma la *proprietà transitiva* dell'equilibrio termico. Dando per implicite le proprietà riflessiva (un sistema è in equilibrio termico con se stesso) e simmetrica (se un sistema A è in equilibrio termico con B, allora B è in equilibrio termico con A), ciò significa che l'equilibrio termico è una relazione di equivalenza. Dal punto di vista dell'insiemistica, possiamo allora assumere che la relazione di equivalenza definita dal principio zero della termodinamica divida l'insieme dei vari sistemi termodinamici in classi aventi la stessa temperatura.

Il Principio Zero suggerisce anche un modo con cui possiamo misurare operativamente la temperatura di diversi sistemi termodinamici. Possiamo prendere un sistema campione, di cui è ben nota la proprietà termometrica (diremmo, un *termometro*) e accostarlo al sistema da misurare, portandolo all'equilibrio termico con esso. Tramite il Principio Zero la temperatura diventa una grandezza fisica ben definita con cui possiamo confrontare diversi sistemi termodinamici.

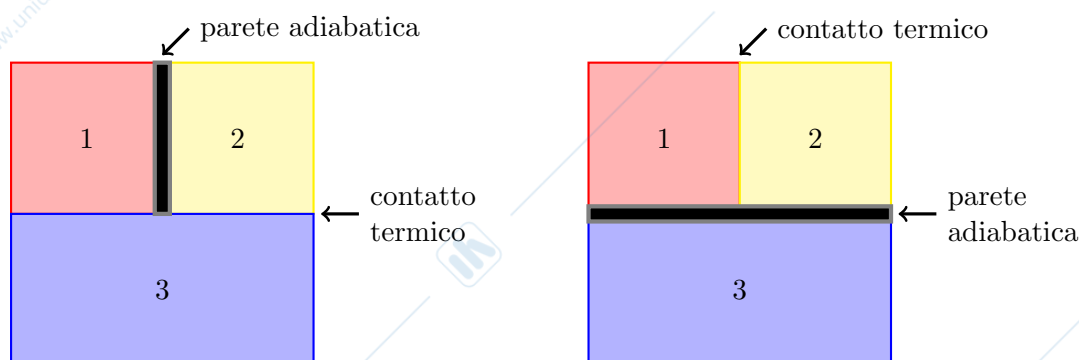


Figura 2: Schema per una possibile verifica sperimentale del Principio Zero della Termodinamica. Due sistemi termodinamici (1 e 2), separati da una parete adiabatica, sono posti in contatto termico con un terzo sistema (3) così da raggiungere l'equilibrio termico con quest'ultimo, ma separatamente. Successivamente si separa il sistema 3 dagli altri due con una parete adiabatica e si toglie la prima parete, portando in contatto termico i sistemi 1 e 2. Si osserva che non c'è nessuna variazione macroscopica dei due sistemi 1 e 2 a seguito di quest'ultima operazione, quindi erano già in equilibrio termico tra di loro. Può essere così verificato sperimentalmente il Principio Zero della Termodinamica.

2.2 Il termometro a liquido

Uno degli strumenti più usati per la misura della temperatura è il *termometro a liquido*. Esso consiste in un bulbo di vetro sormontato da un sottile capillare, riempito in parte da una sostanza liquida a temperatura ambiente, come l'alcool etilico o il mercurio. Riscaldando (o raffreddando) il termometro il volume del fluido cresce (o diminuisce) facendo salire (o abbassare) il livello del liquido nel capillare (vedi anche Riquadro 2-1). La proprietà termometrica di questo sistema è dunque l'altezza del fluido nel capillare; si può misurare la temperatura assumendo una relazione lineare con tale altezza.¹ Se chiamiamo h l'altezza del fluido nel termometro, la temperatura sarà:

$$t = ah + b \quad (2-1)$$

Per definire univocamente questa relazione lineare, ovvero per definire univocamente una *scala di temperatura*, servono due punti di riferimento detti *punti fissi*. In pratica servono due punti a temperatura notevole a cui si assegneranno convenzionalmente due valori numerici. Nella scala Celsius (o centigrada), largamente usata nel quotidiano, si usano come punti fissi il punto di fusione e il punto di ebollizione dell'acqua a pressione atmosferica, a cui si assegnano rispettivamente le temperature di 0°C e 100°C .

La definizione della scala di temperatura tramite un termometro a liquido, effettuata come sopra, va incontro ad alcuni inconvenienti:

- l'intervallo di operatività del termometro è limitato dai punti di fusione ed ebollizione del liquido stesso impiegato nel termometro. Per misurare altre temperature, più calde o più fredde, bisogna fare affidamento a termometri con liquidi diversi. Bisognerà avere cura che i diversi termometri abbiano a coppie intervalli di funzionamento comune, per calibrare le scale degli uni sugli altri.
- si osserva sperimentalmente che il comportamento del termometro dipende grandemente dalla natura del liquido, per cui liquidi diversi possono dare scale diverse.
- le stesse temperature di fusione ed ebollizione dell'acqua, scelte come punti fissi, possono essere difficile da riprodurre con estrema precisione, visto che dipendono anche dalla pressione atmosferica

2.3 Il termometro a gas perfetto

Per una definizione più affidabile di una scala di temperatura si può fare affidamento a un *termometro a gas a volume costante*, costituito da un contenitore indeformabile e sigillato, che contiene una certa quantità di gas. Si osserva sperimentalmente che la pressione aumenta riscaldando il gas e diminuisce raffreddandolo; si può allora definire la temperatura secondo la relazione:

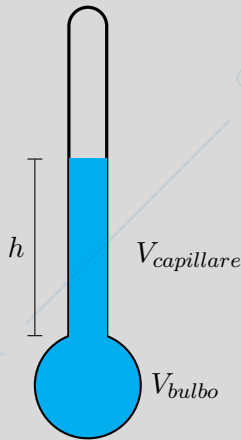
$$T = \frac{p}{p_0} T_0 \quad (2-2)$$

dove T_0 è la temperatura assegnata a un punto di riferimento convenzionale e p_0 è la sua corrispondente pressione. Di fatto, abbiamo qui assunto che la temperatura $T = 0$ corrisponda al caso limite di pressione nulla, ammesso che si possa raggiungerlo. Non potendo esistere pressioni negative, questa scala di temperatura è limitata inferiormente a 0 (*scala termometrica assoluta*).

In questo modo è necessario *un solo punto fisso* per definire la scala di temperatura. Nella pratica si può adottare come unico punto fisso il *punto triplo dell'acqua*, cioè la temperatura di un sistema in cui l'acqua coesiste allo stato di vapore, liquido e solido. Questa condizione avviene per una sola temperatura e per un solo valore possibile di pressione; per questo è riproducibile con precisione e non soffre delle ambiguità menzionate sopra per il termometro a liquido. La scala termometrica Kelvin

¹Stiamo usando il termometro per definire la temperatura, quindi la relazione lineare è *imposta*, non è scoperta a posteriori.

Riquadro 2-1



Assumere una relazione lineare tra la temperatura e l'altezza h del liquido nel capillare del termometro è equivalente ad assumere una relazione lineare tra la temperatura e l'aumento di volume del liquido.

Il liquido nel termometro si distribuisce parte nel bulbo (che è riempito) e parte nel capillare:

$$V_{\text{liquido}} = V_{\text{bulbo}} + V_{\text{capillare}}$$

dove $V_{\text{bulbo}} \gg V_{\text{capillare}}$. Si assuma che per un aumento di temperatura ΔT il volume del liquido cambi di

$$\Delta V_{\text{liquido}} = V_{\text{liquido}} \beta \Delta T$$

Il volume del liquido nel bulbo è fissato, perciò:

$$\Delta V_{\text{liquido}} = \Delta V_{\text{capillare}} = \pi r^2 \Delta h$$

essendo r il raggio del capillare. Ne consegue allora che:

$$\Delta h = \frac{V_{\text{liquido}} \beta}{\pi r^2} \Delta T$$

impiega proprio questo punto fisso e assegna ad esso la temperatura convenzionale $T_0 = 273.16$ K. La scelta di questo valore rende l'ampiezza del grado Celsius uguale a quella del grado Kelvin, anche se le due scale mantengono chiaramente zeri diversi. I valori di temperatura possono essere convertiti da una scala all'altra con la semplice formula:²

$$t_{\text{Celsius}} = T_{\text{Kelvin}} - 273.15 \quad (2-3)$$

Un ulteriore vantaggio del termometro a gas è che utilizzando strumenti contenenti gas diversi si ottengono scale termometriche molto simili, e in particolare tanto più simili quanto più è bassa la pressione del gas di partenza. A bassa pressione tutti i gas tendono a comportarsi allo stesso modo, come sarà approfondito più avanti (cfr. sezione 3.2), e questo comportamento si dice di *gas perfetto*. La temperatura del termometro a gas perfetto (scala di Avogadro) si può definire come:

$$T = \lim_{p_0 \rightarrow 0} \frac{p}{p_0} T_0 \quad (2-4)$$

Definendola come limite, non è necessario che il 'gas perfetto' esista realmente, ma si può effettuare la misura estrapolando i dati ottenuti con gas reali, per pressioni tendenti a zero.

Per concludere, ricordiamo che nel Sistema Internazionale la temperatura è una grandezza fisica fondamentale (assieme a lunghezza, massa e tempo), la cui unità di misura è il Kelvin.

²La temperatura del punto triplo dell'acqua, nella scala Celsius, è 0.01° C.

3 Leggi di stato

3.1 Coordinate termodinamiche indipendenti

Tipicamente le coordinate termodinamiche che descrivono un certo sistema non sono tutte indipendenti, ma sono legate le une alle altre da una qualche legge. Prendendo ad esempio un sistema idrostatico, delle tre coordinate p , V e T solo due sono indipendenti: se si fissa il valore di due di queste, il valore della terza sarà determinato.

Più in generale, per un sistema termodinamico dove sono presenti C specie chimiche diverse in F fasi (la fase è uno stato di aggregazione della materia: solido, liquido, aeriforme, in soluzione) si può verificare che il numero di coordinate termodinamiche indipendenti è pari a:

$$N = C - F + 2 \quad (3-1)$$

È questa la Regola delle Fasi, dimostrata da Willard Gibbs a fine '800. Infatti, un tipico sistema idrostatico è un gas ($F = 1$) composto da una sola specie chimica ($C = 1$) e le coordinate termodinamiche indipendenti sono $N = 1 - 1 + 2 = 2$.

La legge matematica che mette in relazione i valori delle diverse coordinate termodinamiche di un dato sistema è detta **legge di stato** o **equazione di stato**. Essa è sempre determinata in modo sperimentale. Per un sistema idrostatico essa ha la forma:

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

Più in generale, per un sistema a molte coordinate, può essere espressa come un sistema di equazioni. È importante sottolineare che l'equazione di stato si riferisce *unicamente agli stati di equilibrio termodinamico del sistema*. Se il sistema non si trova in uno stato di equilibrio le sue coordinate termodinamiche in generale non sono ben definite. Un sistema può non essere all'equilibrio se sta compiendo una trasformazione ovvero sta passando da uno stato di equilibrio a un altro (cfr. sezione 4).

3.2 Equazione di stato dei gas perfetti

Le leggi termodinamiche riguardanti i gas hanno avuto un'importanza storica fondamentale, legata anche allo sviluppo delle macchine a vapore, e costituiscono una importante applicazione della Termodinamica.

Una prima osservazione sperimentale, già menzionata per quanto riguarda il termometro a gas perfetto, è che tutti i gas tendono a comportarsi allo stesso modo, purché la pressione sia sufficientemente bassa e la temperatura sufficientemente lontana dalla temperatura di liquefazione. Dal punto di vista microscopico, questo fatto può essere spiegato pensando che più la pressione è bassa e il gas lontano dalle condizioni di liquefazione, meno gli atomi o le molecole del gas si troveranno a urtarsi e interagire tra loro. È l'interazione tra le molecole che potrebbe distinguere, infatti, il comportamento di un gas da quello di un altro chimicamente differente. Meno le molecole interagiscono e più il gas si comporta in un modo sempre uguale, detto appunto di **gas perfetto**.

Andremo ora a studiare le leggi che mettono in relazione tra loro le coordinate di un sistema termodinamico costituito da una certa quantità di gas perfetto. Per quanto detto sopra, trattare un gas perfetto equivale a considerare una condizione idealizzata in cui le molecole del gas non interagiscono fra loro e in cui il gas non si liquefa. Questo modello si addice particolarmente alla descrizione dei gas nobili (elio, neon, krypton... noti per la bassa reattività chimica) a temperature e pressioni ordinarie (la temperatura di liquefazione dell'elio, per esempio, è circa 1 K a pressione ambiente). Tuttavia, fintanto che la reattività chimica può essere trascurata, esso può essere un buon modello per tutti i tipi di gas e anche per miscele come l'aria.

Per studiare come le coordinate termodinamiche sono in relazione le une con le altre è conveniente studiare le relazioni a coppie. In pratica, si agisce su una coordinata permettendo solo a un'altra di variare, tenendo fissa la terza.

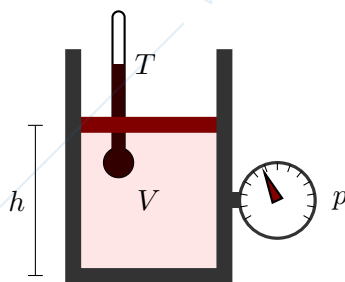


Figura 3: Rappresentazione schematica di uno strumento che può essere usato per studiare le leggi dei gas perfetti. Un cilindro, chiuso da un pistone mobile, è riempito di gas. Un manometro e un termometro sono collegati all'interno del cilindro, per consentire di misurare rispettivamente la pressione p e la temperatura T del gas. Il volume V del gas è calcolabile a partire dall'altezza h del pistone: se il cilindro ha raggio r è semplicemente $V = \pi r^2 h$.

Per studiare la relazione tra p e V con T costante possiamo inserire il gas in un cilindro con un pistone mobile (vedi Figura 3) e mantenerlo a temperatura costante, ad esempio in un bagno d'acqua con ghiaccio fondente. Abbassando e alzando il pistone facciamo variare il volume V ; aspettando che si raggiunga ogni volta l'equilibrio termodinamico, possiamo misurare p per ogni valore di V . Si ricava che p e V sono inversamente proporzionali:

$$p = \text{cost.}/V \quad (\text{se } T \text{ costante}) \quad (3-2)$$

è questa la *legge di Boyle*.

Possiamo quindi prendere lo stesso cilindro, toglierlo dal bagno di ghiaccio fondente e bloccare la corsa del pistone per tenere il volume V costante. Scaldando o raffreddando il cilindro possiamo valutare come varia la pressione p in funzione della temperatura T (consideriamo la temperatura assoluta). Si verifica in questo caso una proporzionalità diretta (*legge di Gay-Lussac*):

$$p = \text{cost.} \cdot T \quad (\text{se } V \text{ costante}) \quad (3-3)$$

In realtà questa legge è implicita nella definizione di temperatura, se si adotta la definizione tramite il termometro a gas perfetto.

Infine, possiamo lasciare il pistone libero di muoversi, eventualmente con un peso noto appoggiato sopra di esso. In questo modo manteniamo costante la pressione p all'interno del cilindro a un valore voluto. Di nuovo scaldiamo e raffreddiamo il cilindro e misuriamo di quanto si alza e si abbassa il pistone, valutando così le variazioni di volume V . Anche in questo caso notiamo una proporzionalità diretta (*legge di Charles*):

$$V = \text{cost.} \cdot T \quad (\text{se } p \text{ costante}) \quad (3-4)$$

Per riunire insieme queste leggi particolari ed ottenere una equazione di stato complessiva possiamo immaginare di prendere un sistema termodinamico inizialmente in uno stato determinato dalla terna (p_0, V_0, T_0) e poi farlo raggiungere un nuovo stato con pressione p e volume V tramite la successione di trasformazioni descritte qui di seguito.

Dapprima facciamo variare il volume da V_0 a V mantenendo costante la pressione. In questa trasformazione, per la legge di Charles, la temperatura passa da T a T^* secondo la relazione:

$$\frac{V}{V_0} = \frac{T^*}{T}$$

Con la seconda trasformazione invece facciamo variare la pressione da p_0 a p , mantenendo costante il volume. La temperatura passerà da T^* (punto di arrivo della trasformazione precedente) a una T finale secondo la legge di Gay-Lussac:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{T}{T^*}$$

Moltiplicando membro a membro le due ultime equazioni scritte:

$$\frac{pV}{p_0V_0} = \frac{T}{T_0} \quad \rightarrow \quad \frac{pV}{T} = \frac{p_0V_0}{T_0}$$

Ora, poiché lo stato del sistema è determinato unicamente dalla terna p, V, T e il procedimento può essere ripetuto per un qualsiasi punto finale è chiaro che pV/T assume un valore costante che dipende solo dal sistema scelto. L'equazione di stato per un gas perfetto è dunque del tipo $\frac{pV}{T} = \text{cost.}$

Per dettagliare ulteriormente il valore della costante $\text{cost.} = \frac{p_0V_0}{T_0}$ possiamo ricordare la *legge di Avogadro* che afferma che “volumi uguali di gas diversi, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, contengono la stessa quantità di materia.” Misurando la quantità di materia in moli (una mole corrisponde a un numero di Avogadro $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ di atomi o molecole), si può scrivere:

$$V_0 = n V_m \quad (3-5)$$

dove V_m è il volume di una mole di gas alla temperatura T_0 e alla pressione p_0 , e n è il numero di moli di gas che costituiscono il sistema. Come detto, V_m non dipende dallo specifico gas, o miscela di gas, preso in esame. Perciò, il termine $\frac{p_0V_m}{T_0}$ assume un valore costante universale, che è detto *costante universale dei gas*, ed è determinabile sperimentalmente. Esso risulta pari a:

$$R = 8.3145 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} = 0.082 \frac{\text{l atm}}{\text{mol K}}$$

Si può giungere a questo punto alla forma tipicamente impiegata per l'equazione di stato dei gas perfetti:

Equazione di stato dei gas perfetti

$$pV = nRT \quad (3-6)$$

Alternativamente, volendo esprimere la formula in termini di numero di molecole $N = N_A \cdot n$, invece che di moli, possiamo definire la costante di Boltzmann $k_B = R/N_A = 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{J/K}$ e riscrivere:

$$pV = Nk_B T \quad (3-7)$$

Per concludere, notiamo che l'espressione ricavata per l'equazione di stato dei gas perfetti include come casi particolari le tre leggi di Boyle, Charles e Gay-Lussac. Possiamo quindi considerare questa legge complessiva alla stregua di *principio* da cui ricavare le altre come conseguenze.

Si può cogliere qui l'occasione per sottolineare come la Fisica tenda sempre a ridurre al minimo numero le proposizioni da assumere come *principi* o assiomi dal punto di vista logico. Ciò permette di chiarire quali concetti siano veramente fondamentali e quali invece dipendano da altri concetti. In questo caso, il concetto fondamentale è che un gas perfetto ha una certa equazione di stato, provata sperimentalmente, che include tutte le coordinate termodinamiche. Ciò che accade per trasformazioni particolari, cioè a temperatura, volume o pressione costante è naturale considerarlo una specificazione e una conseguenza di questa legge generale.

Riquadro 3-1

Consideriamo un sistema costituito da una miscela di gas diversi, alla temperatura in cui il gas i -esimo è presente in n_i moli. Come già menzionato, se i gas non interagiscono tra di loro, la temperatura è sufficientemente alta e la pressione è sufficientemente bassa, vale la legge (3-6) anche per la miscela, considerando il numero di moli totale n_{tot} . In particolare la pressione della miscela si può scrivere come:

$$p = n_{tot} \frac{kT}{V} = \sum n_i \frac{kT}{V}$$

dove è stata effettuata anche la sostituzione $n_{tot} = \sum n_i$.

È semplice a questo punto notare che ciascun addendo altro non è che la pressione p_i che avrebbe il gas i -esimo se occupasse da solo tutto il volume:

$$p_i = n_i \frac{kT}{V} = \frac{n_i}{n_{tot}} p$$

Tale pressione si denomina **pressione parziale** del gas nella miscela. Si può quindi scrivere la pressione della miscela semplicemente come *somma delle pressioni parziali dei suoi costituenti*:

$$p = \sum p_i \quad (3-8)$$

Questa legge è nota come **legge di Dalton** delle pressioni parziali, dal nome del chimico inglese che la formulò nel 1807.

3.3 Dilatazione termica nei solidi e nei liquidi

Anche un corpo solido o una certa quantità di liquido possono essere descritti nei termini di un sistema termodinamico, le cui coordinate sono legate reciprocamente da una legge di stato determinabile sperimentalmente, diversa ovviamente da quella di un gas perfetto. Per caratterizzarla si può procedere comunque come per il caso dei gas, ovvero facendo variare a coppie le variabili termodinamiche. La dipendenza più notevole (per quanto molto più piccola che nel caso dei gas) è la dipendenza del volume dalla temperatura: un corpo riscaldato tende tipicamente a dilatare il suo volume. Tale dipendenza può essere considerata con buona approssimazione lineare per intervalli di temperatura non troppo grandi:

$$V = V_0 (1 + \beta(T - T_0)) \quad (3-9)$$

dove V_0 è il volume osservato alla temperatura t_0 , e β è caratteristico per la sostanza esaminata ed è detto *coefficiente di dilatazione cubica*. La temperatura può essere qui misurata nella scala assoluta o anche in un'altra scala, come quella Celsius.

Più rigorosamente, il volume V sarà una funzione non lineare di T e l'espressione riportata sopra costituisce lo sviluppo di Taylor arrestato al primo ordine.³ Il coefficiente di dilatazione cubica si può definire più rigorosamente come:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (3-10)$$

dove il pedice p precisa che la misura è effettuata a *pressione costante*. Data la non-linearità della funzione, β dipenderà dalla temperatura.

³Se si impiegasse il termometro a liquido per *definire* la temperatura, la legge lineare sarebbe vera *per definizione* per il fluido impiegato come sostanza termometrica (ma *solo* per quella sostanza: per altre si evidenzerebbero comunque delle non-linearità).

Se stiamo considerando un solido, alla variazione del volume corrisponderà una variazione di ciascuna dimensione lineare, secondo una legge anch'essa lineare:

$$l = l_0 (1 + \alpha(T - T_0)) \quad (3-11)$$

dove l_0 è la lunghezza di quella dimensione osservata alla temperatura T_0 e α prende il nome di *coefficiente di dilatazione lineare*. Naturalmente vale per questo coefficiente una definizione simile alla (3-10):

$$\alpha = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_p \quad (3-12)$$

È facile mostrare (vedi Riquadro 3-2) che, per una data sostanza omogenea, il coefficiente di dilatazione cubica è legato al coefficiente di dilatazione lineare dalla semplice relazione:

$$\beta = 3\alpha \quad (3-13)$$

Per la maggior parte delle sostanze, il coefficiente β è positivo, per ogni temperatura. Una eccezione particolarmente significativa è tuttavia quella dell'acqua, per cui il coefficiente di dilatazione termica è negativo tra 0°C e 3.8°C , diventando positivo per temperature più alte. L'acqua liquida ha dunque una densità massima a circa 3.8°C e diventa meno densa per temperature più alte e più basse. La tendenza anomala continua nella trasformazione da liquido a solido: il ghiaccio è meno denso (ovvero ha volume maggiore) dell'acqua liquida. Questa caratteristica fa sì che, d'inverno, l'acqua dei laghi più fredda e più vicina agli 0°C stia più in superficie, e anche il ghiaccio si formi superficialmente e non sul fondo. Le proprietà isolanti del ghiaccio permettono spesso ai laghi di non ghiacciarsi completamente, mantenendo in vita i pesci che li abitano.

Sostanza	$\beta [10^{-6}\text{K}^{-1}]$
Mercurio	182
Alluminio	69
Cemento	36
Acciaio	33
Vetro	27
Invar	2

Tabella 2: Coefficienti di dilatazione cubica per alcune sostanze, mediati tra le temperature di 0°C e 100°C .

Riquadro 3-2

Possiamo osservare che per un cubo, il volume V è legato alla lunghezza l dello spigolo da $V = l^3$. Allora, derivando ambo i membri rispetto a T (a pressione costante):

$$\frac{\partial V}{\partial T} = 3l^2 \frac{\partial l}{\partial T}$$

da cui, utilizzando la (3-10) e la (3-12):

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{l^3} \cdot 3l^2 \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_p = 3 \cdot \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_p = 3\alpha$$

Per un solido di un'altra forma, di cui si considera una distanza arbitraria tra due punti l , il volume sarà sempre scrivibile come $V = Cl^3$, dove C è una costante: si possono ripetere analogamente i passaggi precedenti e si giunge ancora alla (3-13).