

4 Trasformazioni termodinamiche

4.1 Trasformazioni quasistatiche

Una **trasformazione termodinamica** è un qualsiasi processo che porta un sistema termodinamico da uno stato di equilibrio iniziale i a uno stato di equilibrio finale f . Durante la trasformazione, in generale, il sistema può non essere in equilibrio: in tal caso le coordinate termodinamiche *non* sono definite durante la trasformazione.

Pensiamo ad esempio ad un gas racchiuso in un grande cilindro, che viene scaldato lambendo con una fiamma una parete esterna: durante il processo di riscaldamento il gas più vicino alla parete può essere più caldo di quello più lontano, quindi non è ben definita *una* temperatura del sistema. Il gas comunque si rimescola continuamente con moti convettivi, tendendo ad uniformare la temperatura al suo interno. Se spegniamo la fiamma e attendiamo qualche istante, la temperatura diventerà uniforme e ben definita su tutto il sistema. La stessa osservazione potrebbe essere fatta per quanto riguarda la pressione. È dunque solo all'inizio e alla fine della trasformazione che le coordinate termodinamiche sono propriamente definite.

Si può immaginare che, tanto più una trasformazione avviene lentamente, lasciando il tempo al sistema di riequilibrarsi mentre si trasforma, tanto più anche gli stati intermedi saranno con buona approssimazione stati di equilibrio. Si definisce **quasistatica** una trasformazione che porta un sistema termodinamico da uno stato iniziale a uno stato finale (di equilibrio) *passando attraverso infiniti stati di equilibrio intermedi, infinitamente vicini tra di loro*. Perciò, in ciascun punto di una siffatta trasformazione le coordinate termodinamiche sono ben definite.

È importante anche ricordare che, affinché avvenga una trasformazione termodinamica, è *in qualche modo necessario che il sistema sia squilibrato* rispetto all'ambiente, altrimenti rimarrebbe così com'è e non si trasformerebbe. Il non-equilibrio può nascere da una differenza di pressione (squilibrio meccanico), temperatura (squilibrio termico) o differenze di densità e concentrazioni (squilibrio chimico). Il concetto di trasformazione quasistatica è dunque un concetto limite, per una trasformazione che passa per squilibri successivi al limite infinitamente piccoli. In quanto concetto limite, una trasformazione reale potrà solamente approssimare questa condizione.

Consideriamo ad esempio un cilindro contenente un gas con un pistone mobile, su cui sono appoggiati molti pesetti uguali (vedi Figura 4). Il sistema è inizialmente in una certa condizione di equilibrio, in cui in particolare la pressione interna è equilibrata dai pesi posti sul pistone. Se togliamo un pesetto, diminuendo così la pressione esterna, il gas aumenterà di un poco il suo volume, raggiungendo un nuovo stato di equilibrio in cui la pressione interna bilancia quella esterna. Durante l'espansione, tuttavia, la pressione del gas potrebbe non essere uguale in ogni punto del cilindro: è chiaro che non possiamo definire bene le coordinate termodinamiche del sistema durante la trasformazione. Se però il peso tolto fosse estremamente piccolo (si potrebbe pensare a granelli di sabbia, tolti uno alla volta)

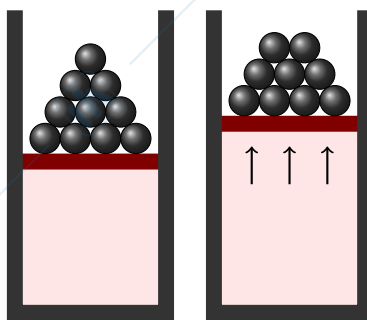


Figura 4: Un cilindro contenente del gas è chiuso da un pistone mobile, su cui sono posti un certo numero di pesi. Togliendo un peso alla volta, il gas si espande e si produce una trasformazione termodinamica tra due stati con un diverso volume. La trasformazione può diventare *quasistatica* nel limite in cui ciascun peso ha una massa infinitamente piccola.

le disuniformità di pressione così come le oscillazioni potrebbero diventare trascurabili. Togliendo (o aggiungendo, per la trasformazione inversa) un pesetto alla volta, e ripetendo molte volte l'operazione, potremmo allora compiere una trasformazione approssimativamente quasistatica tra due punti con pressione o volume anche molto diversi.

4.2 Trasformazioni reversibili e irreversibili

In genere, una trasformazione termodinamica che porta un sistema da uno stato i a uno stato f provocherà una trasformazione anche nell'ambiente circostante. Infatti, come già menzionato, una trasformazione agisce in conseguenza di un disequilibrio tra il sistema in esame e uno o più altri sistemi con cui interagisce (che fa parte, dunque, dell'ambiente) e con cui in seguito alla trasformazione raggiunge un equilibrio comune.

Questa considerazione sta alla base di una importante categorizzazione delle trasformazioni termodinamiche, quella di trasformazioni **reversibili** o **irreversibili**. Il pieno significato di queste espressioni diventerà più chiaro più avanti, studiando le conseguenze del Secondo Principio della Termodinamica, ma possono essere definite fin d'ora come segue:

Trasformazione irreversibile: una trasformazione da i a f tale per cui non è possibile riportare (tramite un'altra trasformazione) il sistema in i e anche l'ambiente nel suo stato iniziale. In pratica rimane sempre una traccia della trasformazione nell'ambiente.

Trasformazione reversibile: una trasformazione da i a f tale per cui è possibile riportare (tramite un'altra trasformazione) sia il sistema sia l'ambiente nello stato originario.

Affinché una trasformazione sia *reversibile* devono sussistere due condizioni:

- La trasformazione deve essere *quasistatica*.
- Non devono agire forze dissipative.

Tutte le trasformazioni reali hanno sempre un certo grado di irreversibilità, se non altro perché gli attriti (forze dissipative) non possono mai essere eliminati del tutto. Gli attriti possono essere attriti meccanici tra varie parti in movimento (ad es. pistone e cilindro), ma anche fenomeni dissipativi interni al sistema. Il concetto di trasformazione reversibile è quindi, di nuovo, un concetto limite che può solo essere avvicinato da trasformazioni reali, con tanto migliore approssimazione quanto più queste sono graduali (quasistatiche) e si svolgono in condizioni di attrito trascurabile. In realtà, i concetti di trasformazione *quasistatica* e *reversibile* sono indispensabili per potere fare delle considerazioni quantitative e analitiche sulle trasformazioni termodinamiche e saranno ampiamente utilizzati nel seguito.

4.3 Rappresentazione grafica e trasformazioni notevoli

Per un sistema idrostatico, due variabili indipendenti (come la pressione p e il volume V) sono sufficienti per caratterizzare univocamente lo stato termodinamico. Lo stato di un sistema idrostatico è perciò spesso rappresentato come un punto in un piano pV (*piano di Clapeyron*).

Per quanto riguarda le trasformazioni, le trasformazioni quasistatiche, che passano attraverso infiniti e successivi stati di equilibrio, possono essere rappresentate nel piano pV come linee continue che congiungono i punti iniziale e finale. Le trasformazioni non quasistatiche invece, a rigore, non possono essere rappresentate fedelmente sul piano pV perché le coordinate termodinamiche non sono definite durante la trasformazione; si usa a volte rappresentarle come linee ondulate o bande che uniscono il punto iniziale e finale (vedi Figura 5).

Alcune trasformazioni termodinamiche particolari acquisiscono un nome specifico:

trasformazioni isocore: trasformazioni a volume costante

trasformazioni isobare: trasformazioni a pressione costante

trasformazioni isoterme: trasformazioni a temperatura costante

Per la loro stessa definizione, le trasformazioni isocore quasistatiche di un qualsiasi sistema termodinamico si rappresentano come un segmento verticale nel piano pV , le trasformazioni isobare con un

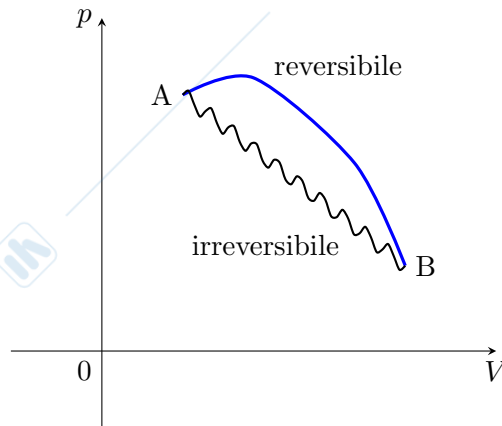


Figura 5: Esempio di rappresentazione sul piano pV di due trasformazioni dallo stato iniziale A allo stato finale B: una reversibile (e perciò quasistatica) rappresentata con una linea continua, e una irreversibile, rappresentata con una linea ondolata.

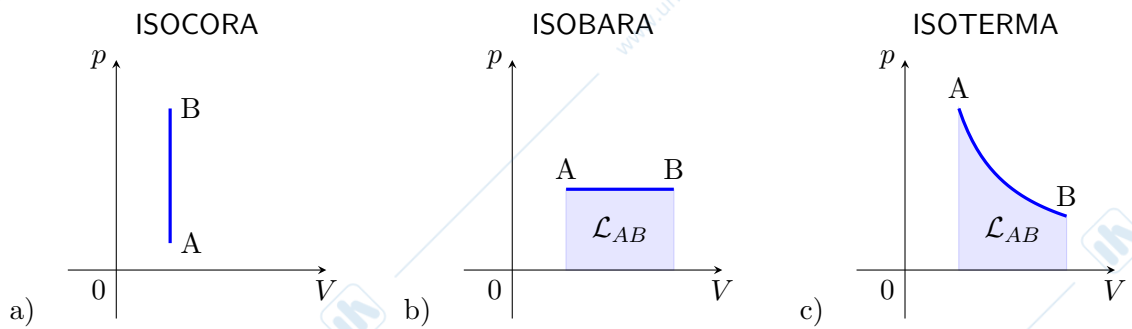


Figura 6: Rappresentazione nel piano di Clapeyron di una trasformazione quasistatica isocora (a), isobara (b) e isoterma di un gas perfetto (c). L'area colorata al di sotto di ciascuna curva indica il lavoro termodinamico \mathcal{L}_{AB} prodotto sull'ambiente dal sistema durante la trasformazione. Le trasformazioni isocore non compiono mai lavoro.

segmento orizzontale. Nel caso di un gas perfetto, in cui a T costante si ha $p \cdot V = \text{cost.}$ (legge di Boyle), le trasformazioni isoterme quasistatiche sono rami di iperbole equilatera, aventi per asintoti gli assi p e V . In Figura 6 sono riportati esempi di grafici di questi tre tipi di trasformazioni.

Infine, si definisce *ciclo termodinamico* una successione di trasformazioni termodinamiche connesse tra loro in cui lo stato finale coincide con lo stato iniziale. Un ciclo di trasformazioni quasistatiche descrive una curva chiusa nel piano pV .

4.4 Lavoro di una trasformazione termodinamica

In Termodinamica ci si concentra sul cosiddetto *lavoro esterno*, cioè il lavoro che il sistema compie sull'ambiente (o viceversa). Un'interazione meccanica tra il sistema e l'ambiente può avvenire solo con uno spostamento della sua *frontiera* ovvero una variazione di volume; in particolare si assume convenzionalmente che il lavoro compiuto dal sistema è positivo quando la variazione di volume del sistema è positiva, ed è negativo quando la variazione di volume del sistema è negativa.

Consideriamo un elemento di superficie dS della frontiera del sistema termodinamico, che durante una trasformazione termodinamica si sposta di un tratto $d\vec{r}$, mentre sulla superficie dS agiscono forze di pressione sia dall'interno sia dall'esterno (Figura 7a). In questo spostamento infinitesimo, applicando il Teorema delle Forze Vive a questo tratto di frontiera, si ha:

$$\delta\mathcal{L}_{tot} = dE_K = 0 \quad (4-1)$$

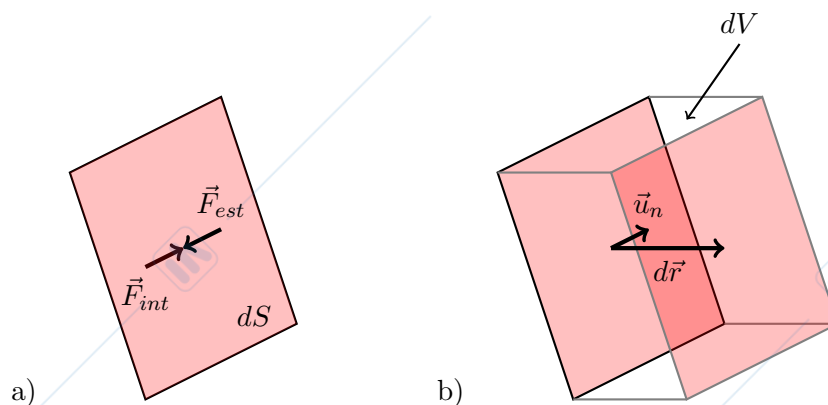


Figura 7: a) Su ciascuna superficie dS infinitesima della frontiera del sistema termodinamico agiscono forze esterne ed interne. b) Uno spostamento della superficie dS di $d\vec{r}$ varia il volume del sistema di una quantità $dV = d\vec{r} \cdot \vec{u}_n dS$, essendo \vec{u}_n il versore normale uscente.

dove $\delta\mathcal{L}_{tot}$ è il lavoro infinitesimo netto fatto da tutte le forze, sia dall'interno che dall'esterno. Infatti, la frontiera, in quanto superficie ideale, non ha massa e la sua energia cinetica rimane costantemente nulla, così come le sue variazioni infinitesime. Considerando separatamente i contributi $\delta\mathcal{L}_{est}$ (svolto dalle forze di pressione esterne) e $\delta\mathcal{L}_{sistema}$ (svolto dal sistema) si ha:

$$\begin{aligned}\delta\mathcal{L}_{tot} &= \delta\mathcal{L}_{est} + \delta\mathcal{L}_{sistema} = 0 \\ \delta\mathcal{L}_{sistema} &= -\delta\mathcal{L}_{est}\end{aligned}\quad (4-2)$$

Poiché in generale, durante una trasformazione termodinamica, le coordinate termodinamiche del sistema, e quindi anche la sua pressione, potrebbero non essere ben definite, si preferisce procedere basandosi solo sulle forze esterne. La forza agente sulla superficie dall'esterno è $d\vec{F}_{est} = -p_{est} dS \vec{u}_n$. Perciò:

$$\delta\mathcal{L}_{est} = d\vec{F}_{est} \cdot d\vec{r} = -p_{est} dS (d\vec{r} \cdot \vec{u}_n) = -p_{est} dV \quad (4-3)$$

dove $dV = dS(d\vec{r} \cdot \vec{u}_n)$ è effettivamente la variazione infinitesima di volume del sistema termodinamico in corrispondenza della superficie dS (Figura 7b). Integrando su tutta la frontiera e su tutta la trasformazione termodinamica si usa scrivere, come definizione generale di lavoro termodinamico:

Lavoro di una trasformazione termodinamica

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_{sistema} = \int_{V_i}^{V_f} p_{est} dV \quad (4-4)$$

dove V_i e V_f sono rispettivamente il volume iniziale e finale del sistema. Si sottolinea che in questo integrale p_{est} è la pressione *esterna*, esercitata dall'ambiente sul sistema, mentre dV è il differenziale del volume *del sistema stesso*. Non è superfluo inoltre ricordare che p_{est} deriva dalla risultante di tutte le forze esterne sull'unità di superficie, che deve includere anche le eventuali forze di attrito.

Si può osservare che, pur rimanendo valida la definizione data, l'integrale potrebbe non essere calcolabile in tutti i casi pratici. Infatti, il valore del volume potrebbe non essere noto durante la trasformazione, o potrebbero non essere note le forze esterne. Possiamo comunque elencare alcuni casi notevoli in cui il calcolo si può svolgere:

- Il sistema si trova immerso in un ambiente a **pressione costante** (come può essere un cilindro pieno di gas, chiuso da un pistone mobile, che si espande contro la pressione atmosferica). In questo caso p_{est} è costante nella trasformazione, allora:

$$\mathcal{L} = \int_{V_i}^{V_f} p_{est} dV = p_{est} \int_{V_i}^{V_f} dV = p_{est} (V_f - V_i)$$

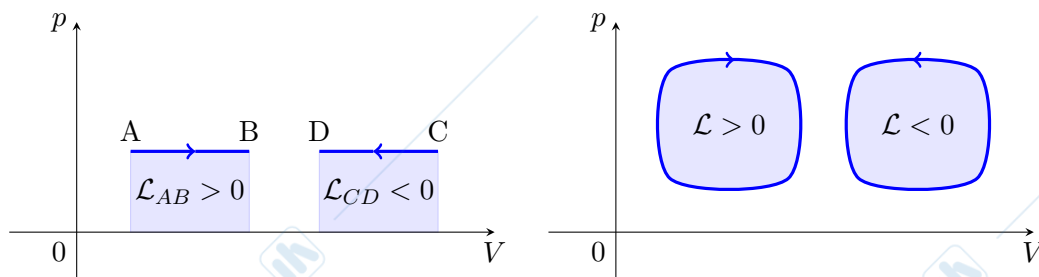


Figura 8: Esempio di trasformazioni (a sinistra) e cicli termodinamici (a destra) orientati in modo differente: a seconda dell'orientazione cambia il segno del lavoro.

- Il sistema si può **espandere liberamente nel vuoto**. In questo caso $p_{est} = 0$ e quindi:

$$\mathcal{L} = 0$$

- La trasformazione termodinamica è **quasistatica**. In questo caso $p_{est} = p$ cioè la pressione esterna è sempre pari (a meno di differenze infinitesime) alla pressione p del sistema, che è ben definita durante la trasformazione. Se è noto come varia il volume durante la trasformazione ed è funzione di stato del sistema, come nel caso di un gas perfetto, si può scrivere la pressione interna in funzione del volume:

$$\mathcal{L} = \int_{V_i}^{V_f} p_{est} dV = \int_{V_i}^{V_f} p dV = \int_{V_i}^{V_f} p(V) dV$$

In un grafico pV il lavoro equivale all'area sottesa alla curva che rappresenta la trasformazione quasistatica (vedi Figura 6), con il segno adeguato: positivo in caso di aumento di volume, negativo viceversa. Nel caso di una trasformazione ciclica, il lavoro corrisponde all'area racchiusa dalla curva che raffigura il ciclo.

Quest'ultima osservazione ci indica anche che il lavoro termodinamico non è funzione di stato, cioè non dipende dai soli stati iniziale e finali (altrimenti per un ciclo sarebbe nullo sempre), e quindi il lavoro elementare non può essere espresso formalmente come differenziale esatto. Infatti non si indica con $d\mathcal{L}$ ma, correttamente, con $\delta\mathcal{L}$.

Se il sistema termodinamico è costituito da un **gas perfetto**, si possono ricavare delle espressioni semplici per il lavoro nel caso di trasformazioni quasistatiche notevoli:

- **Trasformazioni isocore:** $\mathcal{L} = 0$
- **Trasformazioni isobare:** $\mathcal{L} = \int_{V_i}^{V_f} p dV = p \int_{V_i}^{V_f} dV = p(V_f - V_i)$
- **Trasformazioni isoterme:** $\mathcal{L} = \int_{V_i}^{V_f} p dV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$

5 Calorimetria e propagazione del calore

5.1 La legge fondamentale della calorimetria

Il concetto di **calore** è legato intuitivamente a qualcosa che deve essere fornito a un corpo per riscaldarlo, cioè per fare aumentare la sua temperatura, o sottratto ad esso per raffreddarlo, cioè per fare diminuire la sua temperatura. È inoltre esperienza comune che non tutti i corpi rispondono allo stesso modo alla stessa sorgente di calore, come può essere una fiamma: alcuni (più grandi e pesanti, o fatti di particolari materiali) accrescono lentamente la propria temperatura, altri (più piccoli e leggeri, o fatti di altri materiali) accrescono più velocemente la propria temperatura.

Come abbiamo già discusso, due corpi a temperatura diversa, messi a contatto tramite una parete diatermica, raggiungono dopo un certo tempo l'equilibrio termico. In pratica, raggiungono una temperatura di equilibrio uguale per entrambi, in generale intermedia rispetto a quelle di partenza. Il corpo inizialmente più caldo cede calore e abbassa la sua temperatura; il corpo più freddo acquista calore e innalza la sua temperatura. Lo studio di questo tipo di fenomeni con esperimenti mirati può essere molto utile per arrivare a una descrizione quantitativa del calore.

Possiamo anzitutto pensare di prendere due corpi, portarli a diverse temperature (T_1 e T_2) e poi metterli in contatto termico, misurando alla fine la temperatura di equilibrio raggiunta T_{eq} . Nello svolgere l'esperimento si avrà cura che i due corpi non scambino calore con altri sistemi, usando opportunamente del materiale isolante con cui costruire pareti adiabatiche (in altre parole, costruendo o impiegando un cosiddetto *calorimetro*). Si avrà inoltre cura di limitare l'esperimento a intervalli di temperatura che non facciano cambiare stato di aggregazione alla materia di partenza, cioè corpi inizialmente solidi, liquidi o gassosi devono rimanere rispettivamente solidi, liquidi o gassosi in tutto il processo. Si osserva allora sperimentalmente che, per diverse scelte delle temperature iniziali, rimane costante il rapporto (Figura 9):

$$\frac{T_1 - T_{eq}}{T_{eq} - T_2} = \text{cost.}$$

Analizzando diverse coppie di corpi, si osserva che questa legge vale sempre, ma cambia il valore della costante. Questo risultato si può spiegare se si ipotizza che il corpo 1 abbia ceduto una quantità di calore $|Q_1| = C_1(T_1 - T_{eq})$ e il corpo 2 ne abbia acquisito la quantità $|Q_2| = |Q_1| = C_2(T_{eq} - T_2)$, dove C_1 e C_2 sono le *capacità termiche* dei due corpi (abbiamo qui assunto $T_1 > T_2$). In tal caso, imponendo che tutto il calore ceduto da 1 sia assorbito da 2, si ottiene facilmente $\frac{T_1 - T_{eq}}{T_{eq} - T_2} = \frac{C_2}{C_1}$ e perciò:

$$T_{eq} = \frac{C_1 T_1 + C_2 T_2}{C_1 + C_2} \quad (5-1)$$

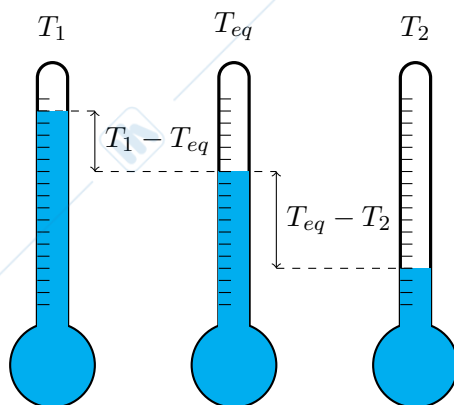


Figura 9: Portando in contatto termico due corpi, alla temperatura iniziale T_1 e T_2 rispettivamente, in modo che raggiungano la temperatura di equilibrio T_{eq} , si osserva che $\frac{T_1 - T_{eq}}{T_{eq} - T_2} = \text{cost.}$

Nel caso in cui $T_2 > T_1$ l'unica differenza è che bisogna cambiare i segni delle differenze di temperatura nelle espressioni di $|Q|$, volendo mantenere il calore una quantità positiva.

In realtà si preferisce dare un segno convenzionale al calore:

$Q > 0$, **calore positivo**: calore entrante nel sistema termodinamico

$Q < 0$, **calore negativo**: calore uscente dal sistema termodinamico.

Il calore scambiato da un corpo specifico si può allora scrivere in generale come:

$$Q = C \Delta T \quad (5-2)$$

dove $\Delta T = T_f - T_i$ riferendosi alle temperature finali (T_f) e iniziali (T_i) del processo di scambio termico del corpo in esame. Nel caso precedente si avrebbe quindi $Q_1 = C_1(T_{eq} - T_1)$ e $Q_2 = C_2(T_{eq} - T_2)$, e la temperatura di equilibrio potrebbe ricavare imponendo

$$Q_1 + Q_2 = 0 \quad (5-3)$$

Con esperimenti più approfonditi, effettuati impiegando corpi fatti dello stesso materiale ma diversa massa m , si può poi verificare che la capacità termica è proporzionale a m :

$$C = c^* m \quad (5-4)$$

dove si può definire c^* *calore specifico*, cioè capacità termica per unità di massa. Si giunge allora a scrivere la cosiddetta *legge fondamentale della calorimetria* nella sua forma più usata:

Legge fondamentale della calorimetria

$$Q = c^* m \Delta T \quad (5-5)$$

La temperatura di equilibrio tra due corpi, inizialmente a temperature T_1 e T_2 e posti in contatto termico, si può ricavare sempre imponendo $Q_1 + Q_2 = 0$ e vale:

$$T_{eq} = \frac{c_1^* m_1 T_1 + c_2^* m_2 T_2}{c_1^* m_1 + c_2^* m_2} \quad (5-6)$$

In realtà, il calore specifico c^* dipende anche dalla temperatura. Più rigorosamente, si dovrebbe definire

$$c^* = \frac{1}{m} \frac{\partial Q}{\partial T} \quad (5-7)$$

e quindi $Q = \int_{T_i}^{T_f} c^*(T) m dT$ (assumendo sempre una trasformazione quasistatica in cui la temperatura sia definita in ogni istante). Tuttavia, per intervalli di temperatura non troppo grandi e se non sono richieste accuratezze troppo elevate, è spesso usata la forma lineare (5-5).

Il calore specifico *dipende inoltre dalle condizioni in cui il trasferimento di calore è effettuato*, ad esempio se il processo avviene a pressione costante, a volume costante, oppure compiendo ancora un'altra trasformazione. Questo aspetto diventerà più chiaro nel seguito, trattando del Primo Principio della Termodinamica.

La legge fondamentale della calorimetria è stata adottata nel passato come definizione operativa del calore come grandezza fisica. Come vedremo meglio nel seguito, oggi questa definizione è superata, anche se naturalmente rimane valida come legge sperimentale per calcolare la quantità necessaria a variare di ΔT la temperatura di un corpo.

Storicamente si è usata come unità di misura del calore la **caloria**, definita come la quantità di calore necessaria per scaldare (a pressione atmosferica) un grammo di acqua distillata da 14.5°C a 15.5°C . Il calore specifico dell'acqua (a pressione costante) assume quindi il valore $c_p = 1 \text{ cal/g}^\circ \text{C}$. Un multiplo molto usato della caloria è la kilocaloria o grande caloria $1 \text{ kcal} = 1 \text{ Cal} = 1000 \text{ cal}$.

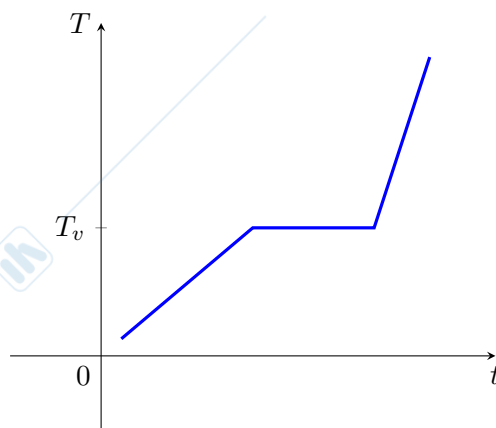


Figura 10: Tipico andamento della temperatura T in funzione del tempo t in un esperimento in cui viene fornita una quantità di calore costante per unità di tempo a una certa massa d'acqua. La temperatura dapprima cresce linearmente, poi, raggiunta la temperatura di ebollizione T_v , si stabilizza su di essa fino alla completa evaporazione del liquido.

5.2 Passaggi di stato

Un ulteriore interessante esperimento, che si potrebbe svolgere anche in una normale cucina, può essere il seguente. Si prende una certa massa m di liquido, ad esempio acqua in una pentola, e si fornisce ad esso una quantità di calore costante per unità di tempo, ad esempio ponendo una fiamma accesa al di sotto, alimentata da un flusso costante di gas metano. Si misura quindi la temperatura dell'acqua con un termometro adeguato, a intervalli di tempo regolari.

Dapprima, si noterà un incremento di temperatura praticamente costante per unità di tempo. Se infatti in un certo intervallo di tempo $\Delta\tau$ viene fornito all'acqua un calore Q , la sua temperatura aumenterà di $\Delta T = Q/mc_p$ (dove c_p è il calore specifico dell'acqua). Quando l'acqua raggiunge la temperatura di ebollizione $T_v = 100^\circ\text{C}$, però, nonostante venga ancora fornito costantemente calore all'acqua, si osserva che la temperatura non aumenta più. Il calore è qui impiegato non più per fare aumentare la temperatura, ma per trasformare l'acqua da liquido a vapore. Se l'acqua fosse contenuta non in una pentola aperta ma in un cilindro chiuso da un pistone mobile per mantenere costante la pressione, si osserverebbe che la temperatura rimane costante fino a che l'acqua non si è completamente trasformata in vapore. Quando nel contenitore è presente solo vapore, allora la temperatura ricomincia ad aumentare, a un tasso dettato dal calore specifico non più dell'acqua liquida, ma del vapore d'acqua a quella pressione e temperatura (vedi Figura 10).

Quanto osservato per l'acqua in ebollizione è in realtà comune a tutti i passaggi di stato di ogni sostanza. Per far compiere a una massa m di una certa sostanza un passaggio di stato è necessario scambiare una quantità di calore pari a:

$$Q = \lambda m \quad (5-8)$$

dove λ è detto **calore latente**. Il calore latente è caratteristico sia della sostanza impiegata sia dello specifico passaggio di stato. Se il passaggio è da solido a liquido o da liquido a gassoso (o da solido a gassoso, nel caso della sublimazione) il calore andrà fornito al sistema; nel passaggio di stato inverso invece la stessa quantità di calore deve essere ceduta dal sistema all'ambiente.

Nel caso dell'acqua il calore latente di fusione è $\lambda_f \simeq 80\text{ cal/g}$, il calore latente di vaporizzazione è $\lambda_v \simeq 540\text{ cal/g}$.

5.3 Termostati

È utile introdurre qui il concetto di **termostato** che sarà impiegato più volte nel seguito, soprattutto discutendo i cicli termodinamici⁴. In Termodinamica si denomina *termostato* un sistema con *capacità termica tendente all'infinito*, per cui nonostante gli venga fornito o sottratto calore la sua temperatura non varia. Infatti, in genere, $\Delta T = Q/C$ essendo C la capacità termica; quindi $C \rightarrow \infty$ implica $\Delta T \rightarrow 0$.

Evidentemente, nessun oggetto reale può avere capacità termica infinita e comportarsi come termostato in ogni condizione. Agli effetti pratici è però sufficiente che la capacità termica di un sistema considerato come termostato sia molto maggiore di quella degli altri sistemi in gioco. Per esempio, se si porta in contatto termico un corpo di capacità termica C_1 a temperatura T_1 con un sistema di capacità termica C_0 e temperatura T_0 , è immediato vedere che se $C_0 \gg C_1$:

$$T_{eq} = \frac{C_1 T_1 + C_0 T_0}{C_1 + C_0} = \frac{C_1/C_0 T_1 + T_0}{C_1/C_0 + 1} \simeq T_0$$

Sistemi termodinamici con delle ottime proprietà di termostati, a temperature ben determinate, sono le miscele costituite da due fasi della stessa sostanza, alla temperatura del passaggio di fase. Per esempio, una miscela molto usata è la miscela di ghiaccio e acqua a 0°C (cosiddetto ghiaccio fondente). Esso si comporta come termostato perché, fornendo ad esso del calore, non viene innalzata la sua temperatura ma viene semplicemente sciolto più ghiaccio; se viene sottratto calore si congelerà invece dell'ulteriore acqua senza abbassare la temperatura del sistema. Chiaramente, il sistema funziona in questo modo fintanto che tutto il ghiaccio non si è sciolto o tutta l'acqua non si è solidificata.

5.4 Trasporto del calore

Abbiamo dato per implicito in tutte le precedenti discussioni che il calore possa in qualche modo *propagarsi*. Abbiamo denominato pareti *diatermiche* o *conduttrici* quelle che permettono questa propagazione tra due sistemi in contatto, e pareti *adiabatiche* o *isolanti* quelle che invece la rallentano molto o la arrestano. Il trasporto del calore è in realtà un argomento molto vasto, alla base di molte applicazioni dell'ingegneria; qui ne saranno dati solo brevi cenni.

L'esperienza mostra che il calore può propagarsi essenzialmente in tre modi:

conduzione Il calore si propaga senza movimento macroscopico di materia, diffondendosi all'interno dello stesso corpo o in corpi a contatto l'uno con l'altro. È la modalità di trasporto tipica dei solidi.

convezione È la modalità di trasporto tipica dei fluidi, come i gas o i liquidi, interagenti con pareti solide. C'è movimento macroscopico di materia: il fluido si rimescola continuamente portando fluido più caldo verso le pareti fredde e viceversa.

irraggiamento Il calore è trasportato per mezzo di onde elettromagnetiche.

Abbiamo esperienza quotidiana della *conduzione* del calore quando osserviamo che, per esempio, una posata metallica lasciata con l'estremità appoggiata a una pentola calda, diventa calda anche nel manico. Nella conduzione il calore si propaga nei corpi solidi dai punti a temperatura più alta verso i punti a temperatura più bassa, seguendo un'equazione detta di *diffusione*. In particolare, in ciascun punto il flusso di calore è proporzionale in modulo e opposto in verso al gradiente di temperatura, secondo la *Legge di Fourier*. Nel caso semplice più semplice, rappresentato in Figura 11, in cui una sola dimensione x è rilevante (ad esempio una barretta di metallo riscaldata a un estremo, o una parete

⁴Altri termini che in Termodinamica sono talvolta usati con lo stesso significato di *termostato* sono *sorgente termica* e *serbatoio termico*.

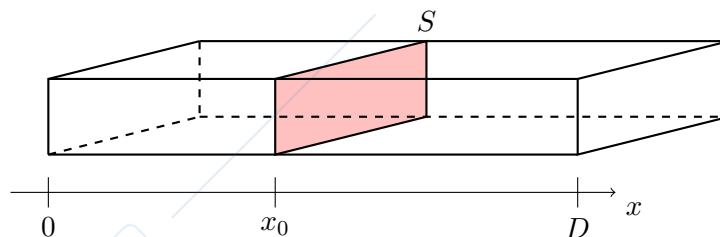


Figura 11: Schema di una barretta di materiale omogeneo di lunghezza D e sezione S uniforme, con un andamento spaziale della temperatura che dipende solo dalla coordinata x . Qui è applicabile in modo semplice la legge di Fourier per la conduzione del calore. Si ricava che il calore che fluisce attraverso qualsiasi sezione S è pari a $\frac{dQ}{d\tau} = -\kappa S \frac{\Delta T}{D}$.

in cui il calore si trasmette da una faccia all'altra), il calore trasmesso nell'unità di tempo $dQ/d\tau$ attraverso la sezione S , in un punto x_0 è dato da:

$$\frac{dQ}{d\tau} = -\kappa S \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x=x_0} \quad (5-9)$$

dove κ è la *conducibilità termica*. Integrando opportunamente l'equazione, supponendo la barretta o la parete omogenee, otteniamo:

$$\frac{dQ}{d\tau} = -\kappa S \frac{\Delta T}{D} \quad (5-10)$$

dove D è la lunghezza della barretta o lo spessore della parete, e ΔT è la differenza di temperatura tra gli estremi. Una parete diatermica potrà quindi essere costruita impiegando un materiale con κ elevata o ridotto spessore d ; una parete isolante necessiterà di uno spessore più elevato o κ ridotto.

Nella *convezione*, come già menzionato, il fluido caldo si porta in contatto con le pareti fredde e il fluido più freddo ritorna verso le pareti calde, in un movimento circolare detto, appunto *convettivo*. Tale fluido scambia calore con le pareti per conduzione; tuttavia è il trasporto stesso di massa del fluido a condurre il calore da una parete all'altra. La convezione può essere artificiale, cioè questo moto può essere innescato da ventilatori, oppure può essere naturale, suscitato dalle stesse variazioni di densità del fluido con la temperatura. Infatti, il fluido a contatto con pareti fredde è più denso e tende a scendere verso il basso, per gravità; il fluido a contatto con pareti più calde invece è meno denso e tende a salire verso l'alto. L'acqua che si scalda in una pentola sul fuoco è oggetto di questi moti convettivi: si riesce a riscaldare in modo abbastanza uniforme proprio perchè si rimescola continuamente. Il calore trasferito nell'unità di tempo dai moti convettivi a una parete di superficie S può essere quantificato sperimentalmente da una legge simile a quella della conduzione:

$$\frac{dQ}{d\tau} = hS(T - T_\infty) \quad (5-11)$$

dove T è la temperatura della parete, T_∞ la temperatura del fluido a grande distanza da essa, h è detto *coefficiente liminare* e dipende da numerosi fattori (convezione naturale o forzata, natura del fluido, geometria e natura della parete...).

L'*irraggiamento* è il meccanismo che permette al calore generato dal Sole di raggiungere anche la Terra. Onde elettromagnetiche (in molta parte non visibili, come i raggi infrarossi) viaggiano anche attraverso il vuoto alla velocità della luce e, quando vengono assorbite da un corpo che incontrano sul loro percorso, lo riscaldano. Tutti i corpi in realtà irraggiano onde elettromagnetiche, a seconda della loro temperatura, emettendo una potenza (calore emesso nell'unità di tempo) data dalla *Legge di Stefan-Boltzmann*:

$$\frac{dQ}{d\tau} = \varepsilon \sigma S T^4 \quad (5-12)$$

dove S è la superficie emittente, T la sua temperatura, $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$ è una costante universale (costante di Stefan-Boltzmann), ε una costante che dipende dalle caratteristiche della superficie.

Se un corpo è immerso nell'atmosfera terrestre o è a contatto con altri corpi il meccanismo di trasferimento di calore per irraggiamento è presente insieme agli altri meccanismi di conduzione e convezione. Data la proporzionalità a T^4 il calore emesso per irraggiamento sarà in genere significativo solo per corpi con temperature molto alte. Di fatto, è il meccanismo di funzionamento dei cosiddetti pannelli a infrarossi: un filamento è portato a una temperatura molto alta e il calore emesso da questo, sotto forma di radiazione, è riflesso nella direzione voluta da una parete riflettente. Stufette a infrarossi sono impiegate ad esempio all'esterno di bar o locali nelle stagioni più fredde. I clienti che vi sostano sotto da una parte disperdono calore, per il contatto con l'aria fredda invernale, ma dall'altra ricevono a distanza il calore irraggiato da questi apparecchi, così da raggiungere comunque una condizione abbastanza confortevole.