CAPITOLO

10

Il primo principio della termodinamica

Calore e lavoro sono due porte della stessa stanza: l'energia che entra da una può uscire dall'altra, ma il conto, alla fine, torna sempre.

OBIETTIVI

1. Distinguere sistema e ambiente, sistemi aperti, chiusi e isolati, trasformazioni reversibili e irreversibili.
2. Calcolare il lavoro di un gas come $p\Delta V$ e come area nel piano p–V, con il segno giusto, e riconoscere che dipende dal percorso.
3. Enunciare e applicare il primo principio della termodinamica, $\Delta U = Q - W$, come conservazione dell'energia generalizzata.
4. Analizzare le trasformazioni isocora, isobara, isoterma e adiabatica di un gas perfetto e ricavare la relazione di Mayer.
5. Calcolare lavoro e calori scambiati in un ciclo e leggerli su un grafico.

INDICE DEL CAPITOLO

10.1 Sistemi e trasformazioni 2
10.2 Il lavoro di un gas 4
10.3 Il primo principio della termodinamica 7
10.4 Le trasformazioni del gas perfetto 9
10.5 I cicli 16

Fisica 4 · Parte IV · La termodinamica · versione 1.0
Capitolo 10: Il primo principio della termodinamica · pagine 267–290 del volume completo · estratto per lo studio

Gonfia con energia la ruota di una bicicletta e poi tocca il fondo della pompa: è caldo, a volte quasi scotta. Premi invece a lungo il pulsante di una bomboletta spray: la bomboletta diventa fredda in mano. In nessuno dei due casi c'è una fiamma o un frigorifero; eppure la temperatura cambia. Nel primo caso abbiamo compiuto un lavoro sull'aria, comprimendola; nel secondo è il gas che, uscendo ed espandendosi, compie lavoro a spese della propria energia.

Nel capitolo 7 hai visto che l'energia interna di un corpo cresce sia ricevendo calore sia subendo un lavoro; nel capitolo 9 che quella di un gas perfetto dipende soltanto dalla temperatura. Qui le due idee diventano una sola legge, il *primo principio della termodinamica*: la conservazione dell'energia estesa a tutti i fenomeni in cui c'è di mezzo il calore.

10.1 Sistemi e trasformazioni

10.1.1 Il sistema e l'ambiente

La termodinamica studia gli scambi di energia fra un corpo e ciò che lo circonda, e come negli urti del capitolo 2 bisogna prima dire di che cosa si parla. Il **sistema termodinamico** è la porzione di materia che si sceglie di studiare: il gas di un cilindro, l'acqua di una pentola. Tutto il resto, con cui il sistema può scambiare energia, è l'**ambiente**.

A seconda di ciò che attraversa il confine, i sistemi si distinguono in tre tipi.

- Un **sistema aperto** scambia con l'ambiente sia energia sia materia: una pentola d'acqua che bolle senza coperchio, il nostro corpo che respira e mangia.
- Un **sistema chiuso** scambia energia ma non materia: il gas di un cilindro chiuso da un pistone, che può ricevere calore e spingere il pistone, ma non perde molecole.
- Un sistema isolato non scambia con l'ambiente né materia né energia, né come calore né come lavoro: un thermos ben chiuso ci si avvicina per qualche ora. Nel capitolo 1 un sistema isolato era quello su cui la risultante delle forze esterne è nulla; in termodinamica la condizione è più forte, perché riguarda ogni scambio di energia.

10.1.2 Stati di equilibrio e trasformazioni

Lo stato di un gas in equilibrio è descritto dalle sue variabili di stato, la pressione p, il volume V e la temperatura T (capitolo 9), legate dall'equazione $pV = nRT$. Basta conoscerne due per avere la terza: per questo ogni stato di equilibrio di una data quantità di gas si rappresenta con un *punto* nel piano che ha il volume in ascissa e la pressione in ordinata, il **piano p–V**.

Una **trasformazione termodinamica** è il passaggio del sistema da uno stato iniziale a uno stato finale. Se avviene in modo molto lento, il gas attraversa una successione di stati di equili-

brio, uno dopo l'altro: si parla allora di **trasformazione quasistatica**, e nel piano p–V la si rappresenta con una *linea* che congiunge i due punti. Immagina di comprimere un gas aggiungendo sul pistone un granello di sabbia alla volta: a ogni granello il gas ha il tempo di tornare in equilibrio.

Una trasformazione quasistatica e senza attriti è **reversibile**: si può percorrere all'indietro, passando per gli stessi stati, con una variazione piccolissima delle condizioni esterne (basta togliere i granelli uno alla volta). Ogni altra trasformazione è **irreversibile**: lo sono quelle rapide e quelle spontanee, come una compressione brusca, in cui vicino al pistone il gas è più denso e più caldo che altrove, o un gas che si espande di colpo nel vuoto. I loro stati intermedi non sono di equilibrio, e nel piano p–V se ne possono segnare soltanto il punto iniziale e quello finale. Le trasformazioni reali sono tutte, più o meno, irreversibili; quelle reversibili sono un modello ideale, come il moto senza attrito in meccanica.

COLLEGAMENTI

Le parole della fisica

Termodinamica unisce il greco θέρμη, «calore», e δύναμις, «forza, potenza»: è la scienza della «potenza del calore», cioè del modo in cui il calore può produrre movimento e lavoro. Il nome rivela l'origine pratica della disciplina, nata nell'Ottocento per capire le macchine a vapore.

Isocoro, **isobaro** e **isotermo** cominciano tutti con ἴσος, «uguale». Nella trasformazione *isocora* resta uguale lo spazio occupato, il volume (χώρα, «spazio»); nella *isobara* resta uguale la pressione, che il nome chiama con il greco βάρος, «peso»; nella *isoterma* resta uguale la temperatura (θέρμη).

Adiabatico viene da ἀδιάβατος, «che non si può attraversare», composto di ἀ- privativo e del verbo διαβαίνω, «attraversare». Una parete adiabatica è una parete che il calore non riesce ad attraversare; una trasformazione adiabatica è una trasformazione senza scambi di calore.

10.2 Il lavoro di un gas

10.2.1 Il gas che spinge un pistone

DA RICORDARE

Dal volume del terzo anno: il lavoro di una forza

Una forza costante di modulo F, diretta come lo spostamento Δs del suo punto di applicazione, compie il lavoro $W = F\,\Delta s$; il lavoro è positivo se forza e spostamento hanno lo stesso verso, negativo se hanno verso opposto, e si misura in joule, 1 J = 1 N·m (Fisica 3, capitolo 15). Quando la forza cambia durante lo spostamento, il lavoro è l'*area* sotto il grafico della forza in funzione dello spostamento: è così che hai calcolato il lavoro per deformare una molla. Il lavoro è energia in transito: chi lo compie ne perde, chi lo subisce ne guadagna (Fisica 3, capitolo 16).

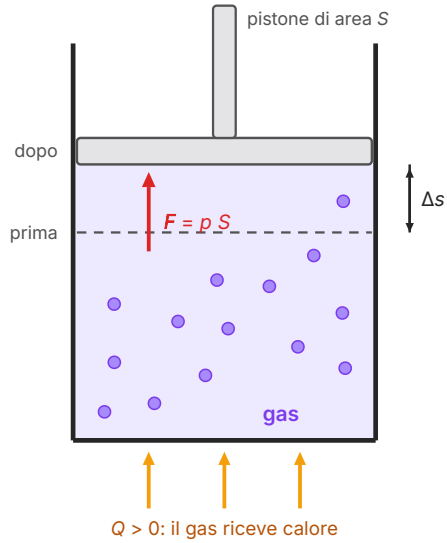
Un gas chiuso in un cilindro preme su tutte le pareti, e anche sul pistone di area S, con una forza di modulo $F = pS$ (Figura 10.1). Se il gas si espande lentamente, a pressione costante, il pistone si sposta di Δs e la forza del gas compie il lavoro

$$W = F\,\Delta s = pS\,\Delta s = p\,\Delta V$$

perché il prodotto $S\,\Delta s$ è proprio l'aumento di volume del gas, ΔV. Con la pressione in pascal e il volume in metri cubi si ottengono joule, perché $\text{Pa} \cdot \text{m}^3 = (\text{N/m}^2) \cdot \text{m}^3 = \text{N·m} = \text{J}$. Comodo da ricordare: anche $\text{kPa} \cdot \text{L} = (10^3\ \text{Pa}) \cdot (10^{-3}\ \text{m}^3) = 1\ \text{J}$.

Per esempio, un gas che a pressione costante di $2{,}0 \times 10^5$ Pa passa da 3,0 L a 5,0 L compie il lavoro $W = 2{,}0 \times 10^5\ \text{Pa} \cdot 2{,}0 \times 10^{-3}\ \text{m}^3 = 4{,}0 \times 10^2$ J.

In questo libro W è sempre il **lavoro compiuto dal sistema** sull'ambiente. Con questa convenzione $W > 0$ quando il gas si espande ($\Delta V > 0$) e spinge il pistone verso l'esterno, $W < 0$ quando il gas viene compresso ($\Delta V < 0$): in quel caso è l'ambiente a compiere lavoro sul gas. Per il calore teniamo la convenzione del capitolo 7: $Q > 0$ quando il sistema lo riceve, $Q < 0$ quando lo cede.



Calore Q

$Q > 0$ se il sistema lo riceve

$Q < 0$ se il sistema lo cede

(come nel capitolo 7)

Lavoro W compiuto dal gas

$W > 0$ se il gas si espande

$W < 0$ se il gas è compresso

$W = F\,\Delta s = p\,S\,\Delta s = p\,\Delta V$

Figura 10.1 Un gas in un cilindro chiuso da un pistone di area S. Il gas riceve calore dal basso ($Q > 0$), si espande e solleva il pistone di Δs spingendolo con la forza $F = pS$: compie il lavoro $W = p\Delta V > 0$. A destra le convenzioni sui segni usate in tutto il volume.

10.2.2 Il lavoro come area

Nel piano p–V una trasformazione a pressione costante è un segmento orizzontale, e il prodotto $p\,\Delta V$ è l'area del rettangolo che ha per base ΔV e per altezza p (Figura 10.2a). Se la pressione cambia durante la trasformazione, si può dividere il cambiamento di volume in tanti piccoli tratti, in ciascuno dei quali la pressione è quasi costante: il lavoro totale è la somma delle aree di tanti rettangoli sottili, cioè l'area sotto la curva. In generale, quindi,

il lavoro compiuto dal gas in una trasformazione quasistatica è l'area compresa fra la curva e l'asse dei volumi

Il segno si legge dal verso di percorrenza: l'area conta come positiva se la trasformazione va verso volumi maggiori, da sinistra a destra, e come negativa se va verso sinistra (Figura 10.2b). Una trasformazione a volume costante, un segmento verticale, ha area nulla: *se il volume non cambia, il gas non compie lavoro*, per quanto cambi la sua pressione.

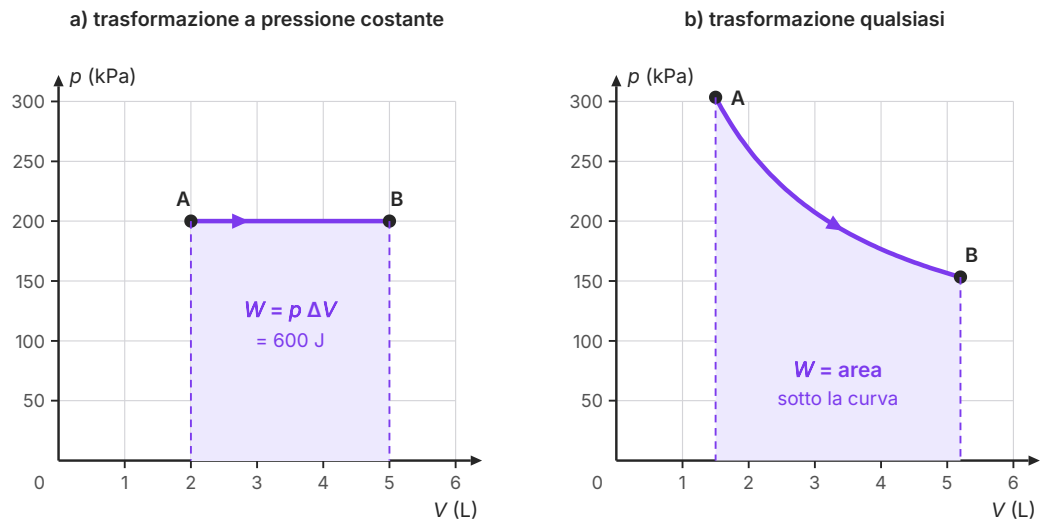


Figura 10.2 Il lavoro compiuto da un gas come area nel piano p–V. a) A pressione costante, 200 kPa, da 2 L a 5 L: l'area del rettangolo è $W = p\Delta V$ = 600 J. b) In una trasformazione qualsiasi da A a B il lavoro è l'area sotto la curva; percorsa da B ad A, la stessa area dà un lavoro negativo.

10.2.3 Il lavoro dipende dal percorso

Fra due stati A e B si può passare in infiniti modi diversi. Nella Figura 10.3 un gas va dallo stato A (10 L, 300 kPa) allo stato B (30 L, 100 kPa) per tre strade. Lungo A → C → B si espande prima a pressione costante, fino a 30 L, e poi si raffredda a volume costante: il lavoro è l'area del rettangolo alto 300 kPa, W = 300 kPa · 20 L = 6,0 kJ. Lungo A → D → B fa il contrario, prima si raffredda a volume costante e poi si espande a 100 kPa: W = 100 kPa · 20 L = 2,0 kJ. Lungo l'iperbole che congiunge i due punti, pV = 3000 J costante, il lavoro è un'area intermedia, circa 3,3 kJ.

Gli stati iniziale e finale sono gli stessi, ma il lavoro no: *il lavoro non dipende soltanto dagli stati iniziale e finale, ma da tutta la trasformazione*. Per questo non ha senso parlare del «lavoro posseduto» da un gas nello stato A, come non ha senso parlare del suo «calore» (capitolo 7). Lavoro e calore esistono solo durante una trasformazione: sono modi di scambiare energia, non proprietà del sistema.

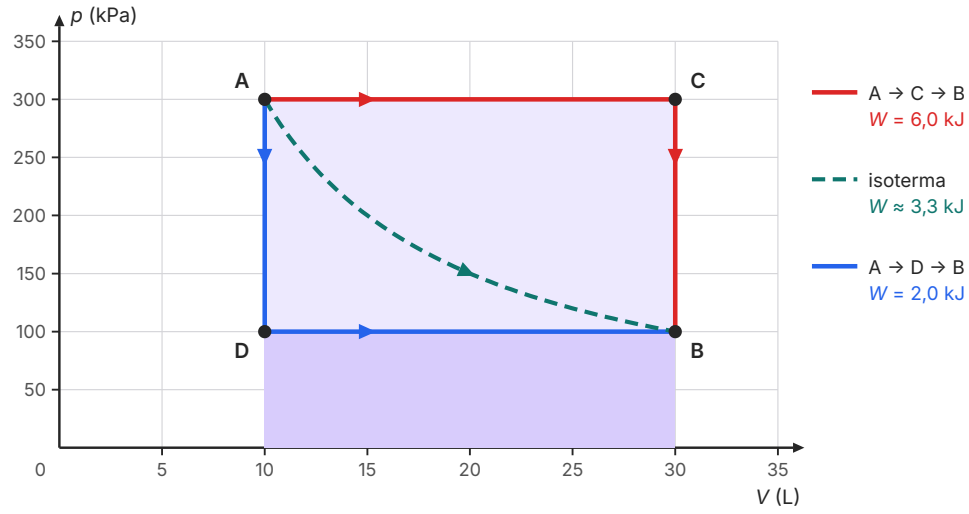


Figura 10.3 Tre trasformazioni dallo stesso stato A (10 L, 300 kPa) allo stesso stato B (30 L, 100 kPa). Il lavoro è l'area sotto ciascun percorso: 6,0 kJ lungo A → C → B, 2,0 kJ lungo A → D → B, circa 3,3 kJ lungo l'isoterma tratteggiata. A e B stanno sulla stessa isoterma: il gas ha la stessa temperatura nei due stati.

ERRORE FREQUENTE

Lavoro «del» gas o «sul» gas?

Non tutti i libri usano la stessa convenzione. Molti testi, soprattutto di chimica, chiamano W il lavoro compiuto *sul* gas dall'ambiente, l'opposto del nostro, e scrivono il primo principio (paragrafo seguente) come $\Delta U = Q + W$. Le due scritture dicono la stessa cosa; l'errore è mescolarle. Prima di usare una formula trovata altrove controlla la sua convenzione, e in un problema fissa i segni ragionando sulla fisica: il gas si espande? Compie lavoro positivo. Riceve calore? Q è positivo.

10.3 Il primo principio della termodinamica

10.3.1 Calore e lavoro, due vie per la stessa energia

Torniamo al gas del cilindro. Se lo scaldiamo tenendo bloccato il pistone, il calore ricevuto fa crescere tutta la sua energia interna. Se lasciamo libero il pistone, una parte dell'energia ricevuta esce di nuovo come lavoro. Se lo comprimiamo in un cilindro dalle pareti isolanti, il lavoro subito ne aumenta l'energia interna, come nella pompa della bicicletta. In ogni caso l'energia interna aumenta di quanto il sistema riceve come calore e diminuisce di quanto cede come lavoro. È il **primo principio della termodinamica**:

$$\Delta U = Q - W$$

in ogni trasformazione la variazione dell'energia interna di un sistema è uguale al calore ricevuto meno il lavoro compiuto dal sistema. Le tre grandezze sono energie e si misurano in joule. Il principio vale per qualunque sistema, un gas, un liquido, un pezzo di metallo, e per qualunque trasformazione, reversibile o no; il gas perfetto è solo il caso in cui ΔU e W si calcolano più facilmente.

Rispetto alla conservazione dell'energia meccanica di Fisica 3, l'energia interna, che lì compariva solo come energia «perduta» per attrito, entra ora nel conto a pieno titolo, e il calore si affianca al lavoro come secondo modo di scambiarla. Per un sistema isolato $Q = 0$ e $W = 0$, quindi $\Delta U = 0$: la sua energia non cambia.

Il principio fu stabilito negli anni Quaranta dell'Ottocento da Mayer (1842), da Joule con le sue misure e da Helmholtz (1847), per strade diverse (capitolo 7 e Approfondimento più avanti).

10.3.2 L'energia interna è una funzione di stato

Torna alla Figura 10.3. Il lavoro fra A e B dipende dal percorso, e quindi anche il calore; ma la loro differenza no. L'energia interna di un sistema dipende soltanto dal suo stato: è la somma delle energie delle sue molecole, e in un dato stato di equilibrio ha un valore preciso, qualunque sia la storia con cui il sistema ci è arrivato. Una grandezza con questa proprietà si chiama **funzione di stato**: pressione, volume, temperatura ed energia interna lo sono; calore e lavoro no.

Ne segue che ΔU fra due stati è la stessa per ogni trasformazione che li congiunge: *calore e lavoro cambiano da un percorso all'altro, ma la loro differenza no*. Nella Figura 10.3 A e B hanno la stessa temperatura, quindi per un gas perfetto $\Delta U = 0$ su tutti i percorsi e $Q = W$: il gas assorbe 6,0 kJ lungo A → C → B, 2,0 kJ lungo A → D → B, e restituisce tutto come lavoro.

C'è un'analogia con la meccanica: il dislivello fra due punti di una montagna non dipende dal sentiero scelto, la lunghezza del cammino sì. L'energia interna è come la quota; calore e lavoro sono come i passi fatti per salire, che cambiano da un sentiero all'altro.

ESEMPIO SVOLTO

L'acqua che bolle

Problema. In una pentola alla pressione atmosferica normale, 1,00 kg di acqua a 100 °C si trasforma completamente in vapore, sempre a 100 °C. Il calore latente di vaporizzazione è 2,26 × 10^6 J/kg (capitolo 8). Considera il vapore un gas perfetto, con massa molare 18,0 g/mol, e trascura il volume dell'acqua liquida, circa 1 L. a) Quale volume occupa il vapore? b) Quanto lavoro compie contro l'atmosfera? c) Di quanto aumenta l'energia interna dell'acqua?

Il sistema è l'acqua, che riceve calore dal fornello ($Q > 0$) e, diventando vapore, si espande a pressione costante spingendo indietro l'aria ($W > 0$).

a) Le moli sono n = 1000 g / 18,0 g/mol = 55,6 mol. Con T = 373 K e $p = 1{,}013 \times 10^5$ Pa:

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{55{,}6\ \text{mol} \cdot 8{,}31\ \text{J/(mol·K)} \cdot 373\ \text{K}}{1{,}013 \times 10^5\ \text{Pa}} \approx 1{,}70\ \text{m}^3$$

Il volume diventa circa 1700 volte maggiore di quello del liquido; tenendo conto che a 100 °C un kilogrammo d'acqua liquida occupa 1,04 L, il rapporto è circa 1600, come nel capitolo 8.

b) $W = p\,\Delta V \approx 1{,}013 \times 10^5\ \text{Pa} \cdot 1{,}70\ \text{m}^3 \approx 1{,}72 \times 10^5$ J.

c) $Q = m\,L_v = 1{,}00\ \text{kg} \cdot 2{,}26 \times 10^6\ \text{J/kg} = 2{,}26 \times 10^6$ J, e per il primo principio

$$\Delta U = Q - W = 2{,}26 \times 10^6\ \text{J} - 0{,}17 \times 10^6\ \text{J} \approx 2{,}09 \times 10^6\ \text{J}$$

Osservazione. Meno dell'8% del calore ricevuto esce di nuovo come lavoro; più del 92% resta nell'acqua come energia interna, e serve ad allontanare le molecole vincendo le forze che le tenevano unite nel liquido. È il dato anticipato nel capitolo 8.

10.3.3 Niente energia dal nulla

Per secoli si è cercata una macchina capace di produrre lavoro senza consumare nulla: il **moto perpetuo di prima specie**. Il primo principio ne dimostra l'impossibilità. Una macchina che lavora in modo continuo ripete un ciclo e torna ogni volta allo stato iniziale, quindi $\Delta U = 0$ e $W = Q$: il lavoro prodotto è uguale al calore ricevuto. Senza ricevere energia, nessun lavoro.

10.4 Le trasformazioni del gas perfetto

Per un gas perfetto monoatomico, come l'elio o l'argon, nel capitolo 9 hai trovato che l'energia interna è l'energia cinetica totale delle molecole, $U = (3/2)\,nRT$. Dipende soltanto dalla temperatura, e la sua variazione è

$$\Delta U = \frac{3}{2} nR\,\Delta T$$

per qualunque trasformazione. Per un gas biatomico, come l'azoto e l'ossigeno dell'aria, a temperatura ambiente $U = (5/2)\,nRT$: anche in questo caso U dipende solo da T.

Per i gas è comodo riferire il calore scambiato al numero di moli invece che alla massa (capitolo 7). Il **calore specifico molare** c è il calore necessario per far variare di 1 K la temperatura di una mole: $Q = nc\,\Delta T$, in J/(mol·K). Per un gas il suo valore dipende moltissimo da come lo si scalda, perché un gas che si scalda può anche espandersi e compiere lavoro. Vediamo le quattro trasformazioni più semplici.

10.4.1 La trasformazione isocora

Una trasformazione isocora avviene a volume costante: un gas in un recipiente rigido, una bombola, una pentola a pressione con la valvola chiusa. Nel piano p–V è un segmento verticale. Poiché il volume non cambia, $W = 0$, e il primo principio dà $\Delta U = Q$: *tutto il calore ricevuto diventa energia interna*. Scaldando, temperatura e pressione crescono insieme, con p/T costante (capitolo 9).

Per un gas monoatomico $Q = \Delta U = (3/2)\,nR\,\Delta T$. Il confronto con $Q = nc_V\,\Delta T$ dà il **calore specifico molare a volume costante**:

$$c_V = \frac{3}{2}R \approx 12{,}5\ \text{J/(mol·K)} \quad \text{(gas monoatomico)}$$

10.4.2 La trasformazione isobara e la relazione di Mayer

Una trasformazione isobara avviene a pressione costante: un gas sotto un pistone libero di muoversi, caricato sempre dallo stesso peso, o un pallone che si scalda al sole. Nel piano p–V è un segmento orizzontale. Il gas compie il lavoro $W = p\,\Delta V$, che con l'equazione di stato si scrive $W = nR\,\Delta T$: se la pressione è costante, $p\,\Delta V = \Delta(pV) = \Delta(nRT) = nR\,\Delta T$.

Il calore da fornire è $Q = \Delta U + W$. Rispetto all'isocora, a parità di ΔT serve *più* calore: la stessa quantità per aumentare l'energia interna, che dipende solo da ΔT, più quella che esce come lavoro. Scrivendo $Q = nc_p\,\Delta T$, dove c_p è il **calore specifico molare a pressione costante**, si ha

$$nc_p\,\Delta T = nc_V\,\Delta T + nR\,\Delta T$$

e dividendo per $n\,\Delta T$ si ottiene la **relazione di Mayer**, valida per ogni gas perfetto, monoatomico o no:

$$c_p - c_V = R$$

Per un gas monoatomico $c_p = (5/2)\,R \approx 20{,}8$ J/(mol·K); per un biatomico $c_V = (5/2)\,R \approx 20{,}8$ J/(mol·K) e $c_p = (7/2)\,R \approx 29{,}1$ J/(mol·K). Il rapporto fra i due calori specifici si indica con la lettera greca γ (gamma):

$$\gamma = \frac{c_p}{c_V} \qquad \gamma = \frac{5}{3} \approx 1{,}67\ \text{(monoatomico)}, \quad \gamma = \frac{7}{5} = 1{,}40\ \text{(biatomico)}$$

Il modello funziona: il calore specifico dell'aria a pressione costante, nella Tabella A.4 dell'Appendice, è circa 1005 J/(kg·K); moltiplicato per la massa molare dell'aria, 0,029 kg/mol, dà 29,1 J/(mol·K), proprio (7/2) R.

ESEMPIO SVOLTO

Scaldare l'elio in due modi

Problema. 2,00 mol di elio, un gas monoatomico, alla pressione di $1{,}00 \times 10^5$ Pa, vengono scaldate da 300 K a 400 K. Calcola ΔU, W e Q a) a pressione costante; b) a volume costante. c) Di quanto cambia il volume nel caso a)?

a) L'energia interna dipende solo da $\Delta T = 100$ K:

$$\Delta U = \frac{3}{2} nR\,\Delta T = 1{,}5 \cdot 2{,}00\ \text{mol} \cdot 8{,}31\ \text{J/(mol·K)} \cdot 100\ \text{K} \approx 2{,}49 \times 10^3\ \text{J}$$

Il lavoro a pressione costante è $W = nR\,\Delta T = 2{,}00\ \text{mol} \cdot 8{,}31\ \text{J/(mol·K)} \cdot 100\ \text{K} \approx 1{,}66 \times 10^3$ J. Il calore è $Q = \Delta U + W \approx 4{,}16 \times 10^3$ J; lo stesso valore si ottiene con $Q = nc_p\,\Delta T = 2{,}00 \cdot 20{,}8 \cdot 100$ J.

b) A volume costante $W = 0$ e $Q = \Delta U \approx 2{,}49 \times 10^3$ J: lo stesso aumento di energia interna, con il 40% di calore in meno.

c) $V_\text{i} = nRT_\text{i}/p = 2{,}00 \cdot 8{,}31 \cdot 300 \,/\, 1{,}00 \times 10^5\ \text{m}^3 \approx 4{,}99 \times 10^{-2}\ \text{m}^3 \approx 49{,}9$ L; a 400 K, $V_\text{f} \approx 66{,}5$ L. Controllo: $p\,\Delta V = 1{,}00 \times 10^5\ \text{Pa} \cdot 1{,}66 \times 10^{-2}\ \text{m}^3 \approx 1{,}66 \times 10^3$ J, come prima.

Osservazione. Il rapporto fra i due calori, 4,16/2,49 ≈ 1,67, è proprio $\gamma = 5/3$.

10.4.3 La trasformazione isoterma

Una trasformazione isoterma avviene a temperatura costante: un gas in un cilindro immerso in una grande vasca d'acqua, che si espande o viene compresso molto lentamente. Nel piano p–V è un ramo dell'iperbole pV = costante, la legge di Boyle (capitolo 9). L'energia interna del gas perfetto non cambia, $\Delta U = 0$, e quindi

$$Q = W$$

in un'espansione isoterma tutto il calore ricevuto esce come lavoro; in una compressione isoterma tutto il lavoro subito esce come calore. Il gas scambia calore anche se la sua temperatura non cambia: è proprio lo scambio con la vasca a tenerla costante. Temperatura costante non vuol dire «niente calore».

Il lavoro è l'area sotto l'iperbole, che non è un rettangolo né un triangolo; ma la si può stimare con buona precisione, come nella Figura 10.4. Per 1,00 mol di gas a 300 K il prodotto pV vale $nRT = 8{,}31 \cdot 300$ J ≈ 2493 J. Dividiamo l'espansione da 10 L a 30 L in quattro intervalli di 5 L e calcoliamo la pressione agli estremi: 249, 166, 125, 100 e 83 kPa. Sostituendo in ogni intervallo l'arco di iperbole con un segmento, l'area diventa la somma di quattro trapezi:

$$W \approx 5\ \text{L} \cdot \left(\frac{249 + 83}{2} + 166 + 125 + 100\right)\ \text{kPa} \approx 2{,}78\ \text{kJ}$$

Un calcolo più preciso, con strumenti di matematica che non hai ancora, dà 2,74 kJ: con soli quattro trapezi l'errore è meno del 2%. La stima è un po' in eccesso perché l'iperbole volge la concavità verso l'alto e i segmenti che ne congiungono due punti le passano sopra; con intervalli più stretti l'errore diminuisce. Il gas compie 2,78 kJ di lavoro e assorbe dalla vasca altrettanto calore.

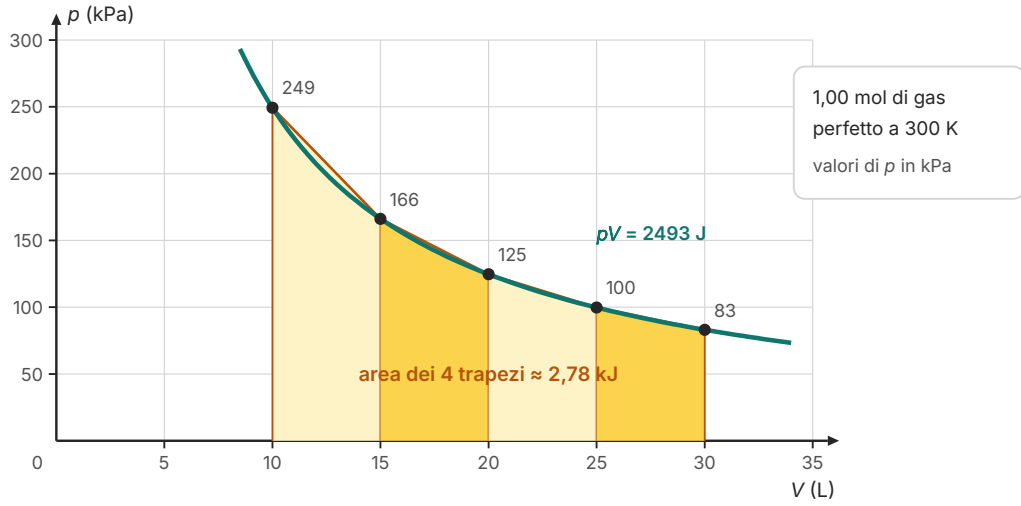


Figura 10.4 Espansione isoterma di 1,00 mol di gas perfetto a 300 K da 10 L a 30 L. Il lavoro è l'area sotto l'iperbole pV = 2493 J; i quattro trapezi, costruiti sulle pressioni indicate (in kPa), la stimano in 2,78 kJ contro il valore preciso di 2,74 kJ.

10.4.4 La trasformazione adiabatica

Una **trasformazione adiabatica** avviene senza scambi di calore con l'ambiente, $Q = 0$: un gas in un recipiente dalle pareti isolanti, oppure, ed è il caso più comune, un gas compresso o espanso così in fretta che il calore non ha il tempo di passare. Il primo principio dà

$$\Delta U = -W$$

Se il gas si espande compie lavoro positivo a spese della propria energia interna: *in un'espansione adiabatica il gas si raffredda*. Se viene compresso il lavoro è negativo, l'energia interna aumenta e *il gas si scalda*. È la pompa della bicicletta, la cui aria è compressa più in fretta di quanto riesca a cedere calore; è la bomboletta spray, il cui gas espandendosi si raffredda (nelle bombolette a gas liquefatto vi contribuisce molto anche l'evaporazione del liquido, capitolo 8). Nel moto-

re diesel l'aria è compressa così tanto e così in fretta da superare la temperatura di accensione del gasolio, che si incendia da solo, senza candela.

Per un gas perfetto si dimostra, e qui lo assumiamo senza dimostrazione, che in una trasformazione adiabatica reversibile pressione e volume sono legati dalla relazione

$$pV^{\gamma} = \text{costante}$$

con $\gamma = 5/3$ per un gas monoatomico e 1,40 per uno biatomico come l'aria; la potenza si calcola con il tasto x^y della calcolatrice. Poiché $\gamma > 1$, quando il volume raddoppia la pressione scende più che nell'isoterma: per $\gamma = 5/3$ si riduce a $2^{-5/3} \approx 0{,}31$ volte il valore iniziale, invece che alla metà. Nel piano p–V la curva adiabatica è dunque *più ripida* dell'isoterma che passa per lo stesso punto (Figura 10.5). Il motivo fisico: espandendosi, il gas si raffredda, e alla diminuzione di pressione dovuta all'aumento di volume si aggiunge quella dovuta al calo di temperatura.

Tabella 10.1 Le quattro trasformazioni del gas perfetto e il primo principio (convenzione del libro: $Q > 0$ se il gas riceve calore, $W > 0$ se il gas si espande). Per un gas monoatomico $\Delta U = (3/2)\, nR\, \Delta T$.

Trasformazione	Che cosa resta costante	Lavoro W	ΔU	Calore Q
isocora	volume	0	$nc_V\, \Delta T$	$Q = \Delta U$
isobara	pressione	$p\, \Delta V = nR\, \Delta T$	$nc_V\, \Delta T$	$nc_p\, \Delta T$
isoterma	temperatura	area sotto l'iperbole	0	$Q = W$
adiabatica	pV^{γ} (nessuno scambio di calore)	$W = -\Delta U$	$nc_V\, \Delta T$	0

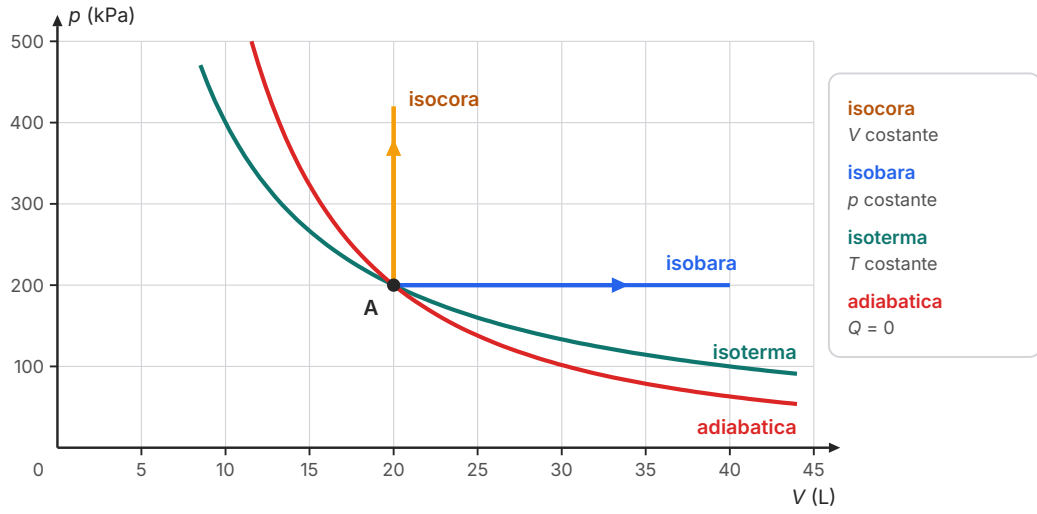


Figura 10.5 Le quattro trasformazioni del gas perfetto a partire dallo stesso stato A (20 L, 200 kPa), calcolate per un gas monoatomico: isocora (volume costante), isobara (pressione costante), isoterma (pV costante) e adiabatica ($pV^{5/3}$ costante), più ripida dell'isoterma. Le frecce indicano un riscaldamento isocoro e un'espansione isobara; isoterma e adiabatica sono disegnate senza verso, perché da A si possono percorrere sia in espansione sia in compressione.

APPROFONDIMENTO

Mayer, Joule e il gas che si espande nel vuoto

Julius Robert Mayer era medico di bordo su una nave olandese diretta a Giava quando notò che, nei tropici, il sangue venoso dei marinai era di un rosso molto più vivo del solito: nel clima caldo, pensò, il corpo consuma meno ossigeno per mantenere la sua temperatura. Da qui arrivò all'idea che calore e lavoro siano forme di una stessa grandezza indistruttibile, e nel 1842 ne calcolò il rapporto con il ragionamento che oggi è la relazione di Mayer: la differenza fra il calore necessario a pressione costante e quello a volume costante corrisponde al lavoro fatto per spingere indietro l'atmosfera.

Il ragionamento conteneva un'ipotesi nascosta: che un gas che si espande senza compiere lavoro non cambi la sua energia interna, cioè che questa dipenda dalla temperatura e non dal volume. Joule la mise alla prova a metà degli anni Quaranta (Figura 10.6). Due recipienti di rame, collegati da un tubo con un rubinetto, erano immersi in una vasca d'acqua; il primo conteneva aria compressa a più di venti atmosfere, nel secondo era stato fatto il vuoto. Aperto il rubinetto, l'aria si distribuiva nei due recipienti. In questa **espansione libera** il gas non spinge nulla, perché si espande nel vuoto, e $W = 0$. Joule non osservò alcuna variazione di temperatura dell'acqua, quindi $Q = 0$ e, per il primo principio, $\Delta U = 0$: l'energia interna del gas non era cambiata, benché il volume fosse raddoppiato.

L'esperimento era poco sensibile, perché l'acqua della vasca aveva una capacità termica molto più grande dell'aria; misure più accurate, fatte in seguito da Joule con William Thomson, mostrarono che nei gas reali un piccolo raffreddamento c'è, dovuto alle deboli attrazioni fra le molecole. Nel gas perfetto, invece, l'energia interna dipende esattamente e soltanto dalla temperatura. L'espansione libera è anche l'esempio tipico di trasformazione irreversibile: il gas non torna mai da solo nel primo recipiente.

ERRORE FREQUENTE

Adiabatica non vuol dire isoterma

«Adiabatica» significa che il gas non scambia *calore*, non che la sua *temperatura* resta costante: anzi, in un'adiabatica la temperatura cambia sempre, salvo che il gas non compia lavoro. Vale anche il contrario: in un'isoterma la temperatura è costante ma il gas scambia calore, tanto quanto lavoro. Calore e temperatura sono grandezze diverse (capitolo 7), e qui la differenza diventa evidente: si può scaldare un gas senza dargli calore (compressione adiabatica) e dargli calore senza scaldarlo (espansione isoterma).

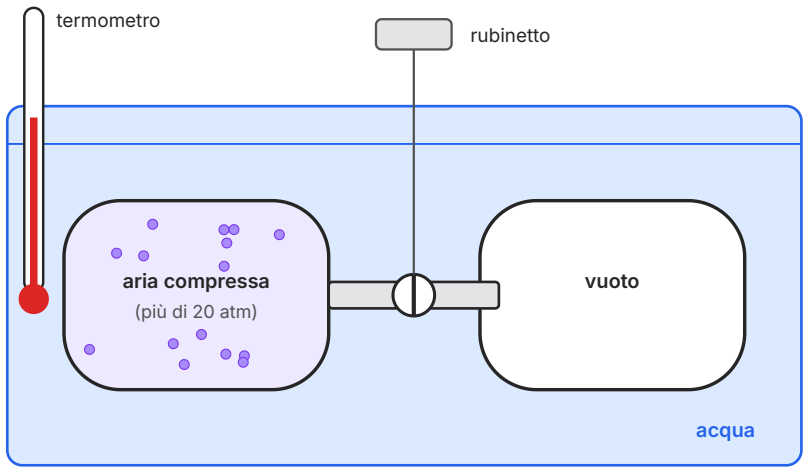


Figura 10.6 L'esperimento dell'espansione libera di Joule (schema, non in scala). L'aria compressa del primo recipiente si espande nel vuoto del secondo senza compiere lavoro; il termometro immerso nell'acqua della vasca non segnala variazioni di temperatura.

COLLEGAMENTI

Scienze: l'aria che sale e le nuvole

Una massa d'aria che sale nell'atmosfera, scaldata dal suolo o spinta dal vento contro una montagna, trova una pressione sempre minore e si espande. L'aria conduce male il calore e la massa è grande: l'espansione è quasi adiabatica, e l'aria si raffredda di circa 10 °C per ogni kilometro di salita finché resta secca. Quando la temperatura scende abbastanza, il vapore acqueo condensa in goccioline (capitolo 8) e si forma una nuvola.

Il processo inverso spiega il *föhn*, il vento caldo e secco che a volte scende dalle Alpi: l'aria che scende dal versante opposto viene compressa dalla pressione crescente e si scalda.

10.5 I cicli

10.5.1 Lavoro e calore in un ciclo

Un **ciclo termodinamico** è una successione di trasformazioni che riporta il sistema allo stato iniziale. Nel piano p–V un ciclo reversibile è una linea chiusa. Due conseguenze si leggono subito.

- L'energia interna, funzione di stato, torna al valore di partenza: in un ciclo $\Delta U = 0$, e quindi $\boldsymbol{Q_{\text{tot}} = W_{\text{tot}}}$. Il calore netto ricevuto in un giro è uguale al lavoro netto compiuto.

- Il lavoro netto è l'**area racchiusa dal ciclo**. Nel tratto in cui il gas si espande l'area sotto la curva conta come positiva, in quello in cui viene compresso come negativa; la somma è la differenza fra le due aree, cioè l'area interna. Se il ciclo è percorso in senso orario, l'espansione avviene a pressione più alta della compressione e il lavoro netto è positivo: il gas fornisce lavoro all'ambiente, come in un motore. In senso antiorario il lavoro netto è negativo: è l'ambiente a compiere lavoro sul gas, come in un frigorifero.

I cicli più facili da calcolare sono quelli formati da isobare e isocore, rettangoli nel piano p–V, in cui tutte le aree sono rettangoli.

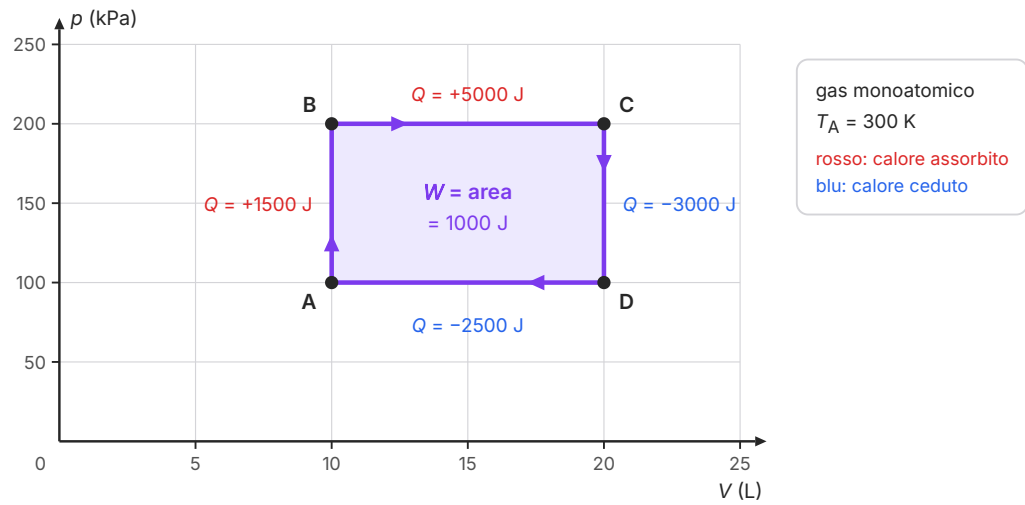


Figura 10.7 Un ciclo rettangolare percorso in senso orario da un gas monoatomico: A (10 L, 100 kPa), B (10 L, 200 kPa), C (20 L, 200 kPa), D (20 L, 100 kPa). Il lavoro netto è l'area racchiusa, 1000 J. Accanto a ogni lato il calore scambiato: in rosso quello assorbito, in blu quello ceduto; la somma è uguale al lavoro netto.

DA RICORDARE

Come si risolve un problema di trasformazioni

1) Fissa il sistema e scrivi la convenzione: $Q > 0$ se il gas riceve calore, $W > 0$ se si espande. 2) Riconosci la trasformazione: che cosa resta costante? 3) Usa le temperature in kelvin e, se servono, ricava le grandezze mancanti da $pV = nRT$. 4) Calcola le due grandezze più facili fra ΔU, W e Q (Tabella 10.1) e ottieni la terza da $\Delta U = Q - W$. 5) Controlla i segni con la fisica: se il gas si espande senza ricevere calore, deve raffreddarsi; in un ciclo la somma delle ΔU deve essere zero.

ESEMPIO SVOLTO

Il bilancio di un ciclo rettangolare

Problema. Un gas monoatomico percorre il ciclo della Figura 10.7. Nello stato A la temperatura è 300 K. a) Leggi dal grafico il lavoro netto. b) Calcola il calore scambiato lungo ciascun lato. c) Trova le temperature negli altri vertici.

a) Il rettangolo ha base 10 L e altezza 100 kPa: $W = 100\ \text{kPa} \cdot 10\ \text{L} = 1000\ \text{J}$, positivo perché il ciclo è orario.

b) Un modo rapido: per un gas monoatomico $\Delta U = (3/2)\, nR\, \Delta T = (3/2)\, \Delta(pV)$. Nei vertici pV vale A 1000 J, B 2000 J, C 4000 J, D 2000 J.

- A → B, isocora: $W = 0$; $Q = \Delta U = 1{,}5 \cdot (2000 - 1000)\ \text{J} = +1500\ \text{J}$.
- B → C, isobara: $\Delta U = 1{,}5 \cdot (4000 - 2000)\ \text{J} = 3000\ \text{J}$; $W = 200\ \text{kPa} \cdot 10\ \text{L} = 2000\ \text{J}$; $Q = 3000\ \text{J} + 2000\ \text{J} = +5000\ \text{J}$.
- C → D, isocora: $W = 0$; $Q = \Delta U = 1{,}5 \cdot (2000 - 4000)\ \text{J} = -3000\ \text{J}$.
- D → A, isobara: $\Delta U = 1{,}5 \cdot (1000 - 2000)\ \text{J} = -1500\ \text{J}$; $W = 100\ \text{kPa} \cdot (-10\ \text{L}) = -1000\ \text{J}$; $Q = -1500\ \text{J} - 1000\ \text{J} = -2500\ \text{J}$.

Controllo. La somma delle ΔU è zero; la somma dei calori è 1500 + 5000 − 3000 − 2500 = 1000 J, uguale al lavoro netto, come vuole il primo principio. Il gas assorbe in tutto 6500 J e ne cede 5500.

c) A volume costante T è proporzionale a p, a pressione costante a V: $T_B = 600\ \text{K}$, $T_C = 1200\ \text{K}$, $T_D = 600\ \text{K}$. (Le moli sono $n = pV/(RT) = 1000\ \text{J} / (8{,}31\ \text{J/(mol·K)} \cdot 300\ \text{K}) \approx 0{,}401\ \text{mol}$.)

Osservazione. Il ciclo trasforma in lavoro soltanto 1000 J dei 6500 J di calore assorbito, circa il 15%: il resto viene ceduto all'ambiente. Che una parte del calore debba sempre essere ceduta non lo dice il primo principio, ma il secondo, nel prossimo capitolo.

COLLEGAMENTI

In laboratorio: compressione lenta e compressione rapida

Materiali. Una siringa da 20 mL con lo stantuffo ben lubrificato; un sensore di pressione collegato al computer, con incertezza di ± 0,5 kPa e almeno 100 misure al secondo; un breve tubetto per collegare la siringa al sensore (il suo piccolo volume va sommato a quello letto sulla siringa); un fermo, per esempio un anello di nastro adesivo sullo stantuffo, da spostare di volta in volta perché blocchi la corsa a 16, 13 o 10 mL.

Procedimento. Porta lo stantuffo a 20,0 mL con la siringa aperta all'aria e collegala al sensore. *Compressione lenta:* spingi lo stantuffo fermandoti a 16, 13 e 10 mL e leggi la pressione quando si è stabilizzata. *Compressione rapida:* ripartendo ogni volta da 20,0 mL, porta lo stantuffo al volume voluto con un colpo secco, in meno di un decimo di secondo, e leggi sul grafico registrato il valore massimo della pressione; osserva che subito dopo la pressione scende verso il valore della compressione lenta.

Tabella 10.2 Compressione dell'aria in una siringa (dati tipici; volumi ± 0,2 mL, pressioni nella compressione lenta ± 0,5 kPa, valori massimi nella compressione rapida ± 2 kPa). Le colonne «previste» sono calcolate da 101,3 kPa e 20,0 mL con pV costante (isoterma) e con $pV^{1,40}$ costante (adiabatica, aria).

V (mL)	p lenta (kPa)	isoterma prevista (kPa)	p rapida (kPa)	adiabatica prevista (kPa)
20,0	101,3	101,3	101	101
16,0	126,9	126,6	137	138
13,0	156,0	155,8	180	185
10,0	202,2	202,6	253	267

Che cosa concludere. Nella compressione lenta pV resta costante entro le incertezze (fra 2,02 e 2,03 kPa·L, cioè J): il gas ha il tempo di cedere calore e la trasformazione è praticamente isoterma. Nella compressione rapida la pressione è molto più alta e vicina a quella prevista per un'adiabatica: il lavoro subito ha alzato la temperatura dell'aria, a 10 mL per un istante a circa $293\ \text{K} \cdot (253 \cdot 10{,}0)/(101{,}3 \cdot 20{,}0) \approx 366\ \text{K}$, più di 90 °C. Le pressioni restano qualche per cento sotto l'adiabatica ideale perché in un decimo di secondo un po' di calore passa comunque alle pareti.

Sicurezza. Non superare i limiti di pressione del sensore indicati dal costruttore; tieni la siringa puntata lontano dal viso, perché il tubetto potrebbe sfilarsi sotto pressione.

Per la relazione. Segui lo schema di Fisica 3, capitolo 4: riporta i dati con le incertezze; disegna nello stesso piano p–V i punti delle due serie e le due curve previste; calcola pV per la serie lenta e discuti se è costante entro le incertezze; spiega con il primo principio perché la compressione rapida dà pressioni più alte, e quali errori sistematici (calore ceduto alle pareti, volume del tubetto, attrito dello stantuffo) possono spiegare la differenza dall'adiabatica ideale.

IN SINTESI

Le formule del capitolo e il loro significato

Lavoro a pressione costante: $W = p\,\Delta V$: il lavoro compiuto dal gas; positivo se il gas si espande, negativo se è compresso. In joule, con p in Pa e V in m^3 (oppure kPa · L = J). In generale W è l'area sotto la curva nel piano p–V, e dipende dal percorso.

Primo principio: $\Delta U = Q - W$: l'energia interna aumenta del calore ricevuto e diminuisce del lavoro compiuto dal sistema. U è una funzione di stato; Q e W no.

Energia interna del gas perfetto: $\Delta U = nc_V\,\Delta T = (3/2)\,nR\,\Delta T$ (monoatomico): dipende solo dalla variazione di temperatura.

Calori specifici molari: $Q = nc\,\Delta T$, in J/(mol·K); $c_V = (3/2)\,R$, $c_p = (5/2)\,R$ (monoatomico), $(5/2)\,R$ e $(7/2)\,R$ (biatomico); relazione di Mayer $c_p - c_V = R$; $\gamma = c_p/c_V$.

Le quattro trasformazioni: isocora $W = 0$, $Q = \Delta U$; isobara $W = p\,\Delta V = nR\,\Delta T$, $Q = nc_p\,\Delta T$; isoterma $\Delta U = 0$, $Q = W$; adiabatica $Q = 0$, $W = -\Delta U$, pV^γ = costante.

Ciclo: $\Delta U = 0$, $Q_{tot} = W_{tot}$ = area racchiusa; positivo se il ciclo è orario.

Il primo principio dice che l'energia non si crea e non si distrugge, ma non dice tutto. Non vieta a una tazza di caffè di scaldarsi da sola raffreddando l'aria della stanza, né a una macchina di trasformare in lavoro tutto il calore che riceve; eppure nessuno ha mai visto accadere né l'una né l'altra cosa. Il prossimo capitolo, con il secondo principio, spiegherà perché.

SINTESI

- Un sistema termodinamico scambia energia con l'ambiente; è aperto se scambia anche materia, chiuso se scambia solo energia, isolato se non scambia nulla.
- Ogni stato di equilibrio di un gas è un punto del piano p–V; una trasformazione quasistatica è una linea. Le trasformazioni reversibili sono quasistatiche e senza attriti; quelle reali, rapide o spontanee, sono irreversibili.
- Un gas che si espande a pressione costante compie il lavoro $W = p\Delta V$. In questo libro W è il lavoro compiuto dal sistema: positivo in espansione, negativo in compressione.
- In generale il lavoro è l'area sotto la curva nel piano p–V: dipende dal percorso, non solo dagli stati iniziale e finale; a volume costante è nullo.
- Il primo principio della termodinamica, $\Delta U = Q - W$, è la conservazione dell'energia estesa ai fenomeni termici (Mayer, Joule, Helmholtz, anni Quaranta dell'Ottocento).
- L'energia interna è una funzione di stato; calore e lavoro sono modi di scambiare energia e dipendono dalla trasformazione. Il moto perpetuo di prima specie è impossibile.
- Nel gas perfetto U dipende solo dalla temperatura: $\Delta U = (3/2)\, nR\Delta T$ per un gas monoatomico, in qualunque trasformazione. L'espansione libera di Joule lo conferma.
- Isocora: $W = 0$, $Q = \Delta U = nc_V\Delta T$. Isobara: $W = p\Delta V$, $Q = nc_p\Delta T$. Isoterma: $\Delta U = 0$, $Q = W$, area sotto l'iperbole.
- Adiabatica: $Q = 0$, $W = -\Delta U$; il gas si scalda se compresso, si raffredda se si espande; pV^γ = costante e la curva è più ripida dell'isoterma.
- Calori specifici molari: $c_V = (3/2)R$, $c_p = (5/2)R$, $\gamma = 5/3$ per un gas monoatomico; $(5/2)R$, $(7/2)R$, $\gamma = 1{,}40$ per uno biatomico; relazione di Mayer $c_p - c_V = R$.
- In un ciclo $\Delta U = 0$ e il lavoro netto, uguale al calore netto ricevuto, è l'area racchiusa: positivo se il ciclo è percorso in senso orario.

ESERCIZI

Comprendere e ricordare

1. ● Nella convenzione di questo libro, il lavoro W che compare nel primo principio è:
   - **A.** il lavoro compiuto dal sistema sull'ambiente
   - **B.** il lavoro compiuto dall'ambiente sul sistema
   - **C.** sempre positivo
   - **D.** il calore trasformato in energia interna

2. ● Un gas si espande a pressione costante p, aumentando il suo volume di ΔV. Il lavoro che compie è:
   - **A.** pV
   - **B.** V/p
   - **C.** $p\Delta V$
   - **D.** $\Delta p\ \Delta V$

3. ● Quale di queste grandezze è una funzione di stato?
   - **A.** il calore scambiato
   - **B.** l'energia interna
   - **C.** il lavoro compiuto
   - **D.** nessuna delle tre

4. ● In una trasformazione isocora:
   - **A.** l'energia interna non cambia
   - **B.** il gas non scambia calore
   - **C.** la temperatura resta costante
   - **D.** il gas non compie lavoro

5. ● In un'espansione isoterma di un gas perfetto:
   - **A.** il gas non scambia calore
   - **B.** il calore assorbito è uguale al lavoro compiuto
   - **C.** l'energia interna aumenta
   - **D.** la pressione resta costante

6. ● Un gas compresso molto rapidamente, senza il tempo di scambiare calore, subisce una trasformazione:
   - **A.** adiabatica, e si scalda
   - **B.** adiabatica, e si raffredda
   - **C.** isoterma
   - **D.** isobara

7. ●● In un ciclo percorso in senso orario nel piano p–V:
   - **A.** l'energia interna aumenta a ogni giro
   - **B.** il lavoro netto è nullo, perché il gas torna allo stato iniziale
   - **C.** il calore netto scambiato è nullo
   - **D.** il lavoro netto compiuto dal gas è positivo e uguale all'area racchiusa

8. ●● Per un gas perfetto monoatomico il calore specifico molare a pressione costante vale:
   A. (3/2) *R*
   B. (7/2) *R*
   C. (5/2) *R*
   D. *R*

Vero o falso

9. ● In una trasformazione adiabatica la temperatura del gas non cambia. V / F

10. ● Dopo un ciclo completo l'energia interna di un gas è la stessa dell'inizio. V / F

11. ● Il calore assorbito da un gas per passare da uno stato A a uno stato B è lo stesso, qualunque trasformazione si segua. V / F

12. ●● Per scaldare di 1 K una mole di gas perfetto serve più calore a pressione costante che a volume costante. V / F

13. ●● Un gas perfetto che si espande nel vuoto, in un recipiente dalle pareti isolanti, non cambia la sua temperatura. V / F

Applicare

14. ● Un gas, alla pressione costante di $1{,}5 \times 10^5$ Pa, si espande da 2,0 L a 6,0 L. Quanto lavoro compie?

15. ● Un gas riceve 800 J di calore e intanto compie 300 J di lavoro. Di quanto varia la sua energia interna?

16. ● Un gas viene compresso con un lavoro di 450 J compiuto su di esso, e intanto cede all'ambiente 450 J di calore. Quanto valgono Q, W e ΔU con la convenzione del libro? Di che trasformazione potrebbe trattarsi, se il gas è perfetto?

17. ● Completa. In una trasformazione adiabatica $Q =$ _____ , quindi $\Delta U =$ _____ ; se il gas si espande, W è _____ e la temperatura _____ .

18. ●● 3,00 mol di elio (monoatomico) vengono scaldate a volume costante da 20 °C a 80 °C. Calcola il calore assorbito e la variazione dell'energia interna.

19. ●● Leggi la Figura 10.3: quanto calore assorbe il gas lungo il percorso A → D → B? E lungo A → C → B? Ricorda che A e B stanno sulla stessa isoterma.

20. ●●● Con le pressioni indicate nella Figura 10.4, stima il lavoro dell'espansione isoterma da 10 L a 30 L usando soltanto due trapezi (da 10 a 20 L e da 20 a 30 L). Confronta il risultato con la stima a quattro trapezi e con il valore preciso, 2,74 kJ: perché tutte e due le stime sono in eccesso, e quale è migliore?

Problemi

21. ●● 0,500 mol di un gas monoatomico, alla pressione costante di $1{,}00 \times 10^5$ Pa, vengono scaldate da 300 K a 450 K. Calcola: a) il volume iniziale e quello finale; b) il lavoro compiuto dal gas; c) la variazione dell'energia interna; d) il calore assorbito.

22. ●●● (Con Fisica 3, capitolo 16.) Un cilindro verticale contiene aria sotto un pistone di massa 5,0 kg e area 0,010 m^2, libero di scorrere senza attrito; sopra il pistone c'è l'atmosfera, a $1{,}01 \times 10^5$ Pa. Scaldando lentamente l'aria, il pistone sale di 0,20 m. a) Qual è la pressione dell'aria nel cilindro? b) Quanto lavoro compie l'aria? c) Quanta parte di questo lavoro aumenta l'energia potenziale del pistone, e quanta serve a spingere indietro l'atmosfera? d) Considerando l'aria un gas biatomico, quanto calore ha ricevuto e di quanto è aumentata la sua energia interna?

23. ●●● Un gas monoatomico percorre in senso orario il ciclo A (2,0 L; $1{,}0 \times 10^5$ Pa) → B (2,0 L; $3{,}0 \times 10^5$ Pa) → C (6,0 L; $3{,}0 \times 10^5$ Pa) → D (6,0 L; $1{,}0 \times 10^5$ Pa) → A. a) Disegna il ciclo e calcola il lavoro netto. b) Calcola il calore scambiato in ciascuna trasformazione e verifica il primo principio sull'intero ciclo. c) Quale frazione del calore assorbito diventa lavoro? d) Quante volte la temperatura in C è maggiore di quella in A?

24. ●● (Con Fisica 3, capitolo 16, e il capitolo 7.) Un'auto di 1200 kg viaggia a 20 m/s e si ferma frenando. a) Quanta energia cinetica deve perdere? b) Considera come sistema i dischi dei freni, d'acciaio, di massa complessiva 8,0 kg (c = 450 J/(kg·K)): se tutta l'energia finisse in loro e non avessero il tempo di cedere calore, di quanto si scalderebbero? c) Scrivi il primo principio per i dischi durante la frenata: quali segni hanno Q e W?

25. ●●● L'aria di una pompa da bicicletta ($\gamma = 1{,}40$), inizialmente a $1{,}00 \times 10^5$ Pa e 20 °C, viene compressa rapidamente da 0,300 L a 0,150 L, in modo adiabatico. a) Quale pressione raggiunge? b) Quale temperatura? c) Quale pressione raggiungerebbe con una compressione isoterma? d) Perché nella realtà la temperatura raggiunta è un po' più bassa?

26. ●● La Tabella A.4 dell'Appendice dà per l'aria a pressione costante un calore specifico di circa 1005 J/(kg·K); la massa molare dell'aria è 0,029 kg/mol. a) Calcola il calore specifico molare c_p dell'aria. b) Con la relazione di Mayer trova c_V. c) Calcola γ e confronta i risultati con i valori del modello del gas biatomico.

Ragionare e argomentare

27. ●● Commenta questa frase di Sadi Carnot (*Réflexions sur la puissance motrice du feu*, 1824; traduzione della redazione): «La produzione della potenza motrice è dunque dovuta, nelle macchine a vapore, non a un consumo reale del calorico, ma al suo trasporto da un corpo caldo a un corpo freddo». Che cosa afferma Carnot sul calore? Che cosa dice in proposito il primo principio? Con quali misure su una macchina reale si potrebbe decidere chi ha ragione?

28. ●● Trova l'errore. Uno studente scrive: «In un'espansione isoterma la temperatura non cambia, quindi il gas non scambia calore: $Q = 0$, e per il primo principio anche $W = 0$». Correggi il ragionamento.

29. ●● Spiega con il primo principio perché, gonfiando una ruota, la pompa della bicicletta si scalda, e perché una bomboletta spray si raffredda quando la usi a lungo. Perché in tutti e due i casi è importante che il processo sia rapido?

30. ●●● Due recipienti contengono la stessa quantità dello stesso gas perfetto alla stessa temperatura. Nel primo il gas si espande lentamente spingendo un pistone, a temperatura costante, fino a raddoppiare il volume; nel secondo raddoppia il volume espandendosi nel vuoto, in un recipiente isolato (espansione libera). Confronta per i due casi Q, W, ΔU e lo stato finale. Si possono rappresentare entrambe le trasformazioni con una linea nel piano p–V?

PER APPROFONDIRE

- [EIN] A. Einstein, L. Infeld, *L'evoluzione della fisica*: le pagine sul calore come forma di energia raccontano con esempi semplici la strada che porta dall'esperimento di Joule al principio di conservazione dell'energia.
- [FEY] R.P. Feynman, R.B. Leighton, M. Sands, *La fisica di Feynman*, vol. I: i capitoli sulla teoria cinetica e sui principi della termodinamica collegano il lavoro di un gas sul pistone agli urti delle molecole.
- [HRW] D. Halliday, R. Resnick, J. Walker, *Fondamenti di fisica*: il capitolo sul primo principio presenta il lavoro nel piano p–V, le trasformazioni del gas perfetto e molti problemi sui cicli. Attenzione alla convenzione dei segni usata.
- [CAR] Sadi Carnot, *Réflexions sur la puissance motrice du feu*: scritto prima del primo principio, nel linguaggio del calorico; leggerne le prime pagine aiuta a capire che cosa il primo principio ha cambiato, e prepara il prossimo capitolo.

Glossario del capitolo

Calore specifico molare
Calore necessario per far variare di 1 K la temperatura di una mole: $Q = nc\Delta T$, in J/(mol·K).

Ciclo termodinamico
Successione di trasformazioni che riporta il sistema allo stato iniziale: $\Delta U = 0$ e il lavoro netto è l'area racchiusa.

Espansione libera
Espansione di un gas nel vuoto, senza lavoro; per un gas perfetto isolato l'energia interna e la temperatura non cambiano.

Funzione di stato
Grandezza che dipende solo dallo stato del sistema e non dalla trasformazione con cui ci è arrivato, come l'energia interna.

Lavoro compiuto dal sistema
$W = p\Delta V$ a pressione costante, in generale l'area sotto la curva nel piano p–V; positivo in espansione.

Moto perpetuo di prima specie
Macchina che produrrebbe lavoro senza ricevere energia; impossibile per il primo principio.

Piano p–V
Piano con il volume in ascissa e la pressione in ordinata: ogni stato di equilibrio di un gas è un punto, una trasformazione quasistatica una linea.

Primo principio della termodinamica
$\Delta U = Q - W$: la variazione dell'energia interna è uguale al calore ricevuto meno il lavoro compiuto dal sistema.

Relazione di Mayer
$c_p - c_V = R$ per ogni gas perfetto.

Sistema chiuso
Sistema che scambia energia con l'ambiente, ma non materia; un sistema aperto scambia anche materia.

Sistema termodinamico
Porzione di materia scelta per lo studio; tutto ciò con cui scambia energia è l'ambiente.

Trasformazione adiabatica
Trasformazione senza scambi di calore: $W = -\Delta U$; per un gas perfetto pV^γ = costante.

Trasformazione irreversibile
Trasformazione rapida o spontanea, i cui stati intermedi non sono di equilibrio: espansione nel vuoto, compressione brusca.

Trasformazione quasistatica
Trasformazione così lenta che il sistema attraversa una successione di stati di equilibrio.

Trasformazione reversibile
Trasformazione quasistatica e senza attriti, che si può percorrere all'indietro passando per gli stessi stati.

Soluzioni

1. A. W è il lavoro compiuto *dal* sistema: positivo in espansione.

2. C. $W = F\Delta s = pS\Delta s = p\Delta V$.

3. B. L'energia interna dipende solo dallo stato; calore e lavoro dipendono dalla trasformazione.

4. D. Il volume non cambia, quindi $W = 0$ e $Q = \Delta U$.

5. B. $\Delta U = 0$ perché T è costante, quindi $Q = W$.

6. A. $Q = 0$ e $W < 0$ (compressione), quindi $\Delta U = -W > 0$: la temperatura sale.

7. D. In un ciclo $\Delta U = 0$ e $Q_{\text{tot}} = W_{\text{tot}}$ = area racchiusa, positiva se il verso è orario.

8. C. $c_p = c_V + R = (3/2)R + R = (5/2)R \approx 20{,}8$ J/(mol·K).

9. F. Adiabatica significa $Q = 0$; in generale la temperatura cambia, perché $\Delta U = -W$; resta costante solo se il gas non compie lavoro, come nell'espansione libera.

10. V. L'energia interna è una funzione di stato e il gas torna allo stato iniziale: $\Delta U = 0$.

11. F. $Q = \Delta U + W$, e W dipende dal percorso (Figura 10.3: 6,0 kJ o 2,0 kJ fra gli stessi stati).

12. V. A pressione costante una parte del calore esce come lavoro: $c_p = c_V + R$.

13. V. $W = 0$ (si espande nel vuoto) e $Q = 0$ (pareti isolanti): $\Delta U = 0$, e per il gas perfetto T resta la stessa.

14. $\Delta V = 4{,}0 \times 10^{-3}$ m^3; $W = p\Delta V = 1{,}5 \times 10^5$ Pa · $4{,}0 \times 10^{-3}$ m^3 = $6{,}0 \times 10^2$ J.

15. $\Delta U = Q - W = 800$ J − 300 J = +500 J.

16. $Q = -450$ J (calore ceduto), $W = -450$ J (lavoro subito), $\Delta U = Q - W = 0$. L'energia interna non cambia, quindi per un gas perfetto la temperatura è costante: una compressione isoterma.

17. $Q = 0$; $\Delta U = -W$; W è positivo; la temperatura diminuisce.

18. $\Delta T = 60$ K; $Q = \Delta U = (3/2)nR\Delta T = 1{,}5 \cdot 3{,}00$ mol · 8,31 J/(mol·K) · 60 K ≈ $2{,}24 \times 10^3$ J.

19. A e B hanno la stessa temperatura, quindi $\Delta U = 0$ e $Q = W$ = area sotto il percorso: lungo A → D → B, $Q = 100$ kPa · 20 L = 2,0 kJ; lungo A → C → B, $Q = 300$ kPa · 20 L = 6,0 kJ.

20. $W \approx 10$ L · [(249 + 125)/2 + (125 + 83)/2] kPa = 10 · (187 + 104) J ≈ 2,91 kJ. Con quattro trapezi 2,78 kJ, valore preciso 2,74 kJ: l'errore passa da circa il 6% a meno del 2%. Le stime sono in eccesso perché l'iperbole volge la concavità verso l'alto e i segmenti che ne congiungono due punti le passano sopra; più gli intervalli sono stretti, più i segmenti seguono la curva, e la stima a quattro trapezi è migliore.

21. a) $V_{\text{i}} = nRT_{\text{i}}/p = 0{,}500 \cdot 8{,}31 \cdot 300 / 1{,}00 \times 10^5$ m^3 ≈ $1{,}25 \times 10^{-2}$ m^3 = 12,5 L; $V_{\text{f}} = 0{,}500 \cdot 8{,}31 \cdot 450 / 1{,}00 \times 10^5$ m^3 ≈ $1{,}87 \times 10^{-2}$ m^3 = 18,7 L. b) $W = nR\Delta T = 0{,}500 \cdot 8{,}31 \cdot 150$ J ≈ 623 J (= $p\Delta V$). c) $\Delta U = (3/2)nR\Delta T \approx 935$ J. d) $Q = \Delta U + W \approx 1{,}56 \times 10^3$ J (= $n(5/2)R\Delta T$).

22. a) All'equilibrio del pistone $p = p_{\text{atm}} + mg/S = 1{,}01 \times 10^5$ Pa + (5,0 · 9,8 N)/(0,010 m^2) = $1{,}01 \times 10^5$ Pa + $4{,}9 \times 10^3$ Pa ≈ $1{,}06 \times 10^5$ Pa. b) $\Delta V = 0{,}010$ m^2 · 0,20 m = $2{,}0 \times 10^{-3}$ m^3; $W = p\Delta V \approx 1{,}06 \times 10^5$ Pa · $2{,}0 \times 10^{-3}$ m^3 ≈ 212 J. c) Energia potenziale del pistone: $mgh = 5{,}0 \cdot 9{,}8 \cdot 0{,}20$ J ≈ 9,8 J; lavoro contro l'atmosfera: $p_{\text{atm}}\Delta V = 1{,}01 \times 10^5 \cdot 2{,}0 \times 10^{-3}$ J ≈ 202 J; la somma dà 212 J. d) Per un'isobara $nR\Delta T = p\Delta V \approx 212$ J; $\Delta U = (5/2)nR\Delta T \approx 530$ J; $Q = (7/2)nR\Delta T \approx 741$ J ≈ $7{,}4 \times 10^2$ J (verifica: 530 J + 212 J ≈ 741 J).

23. a) Rettangolo di base 4,0 L e altezza $2{,}0 \times 10^5$ Pa: $W = 2{,}0 \times 10^5$ Pa · $4{,}0 \times 10^{-3}$ m^3 = 800 J. b) pV: A 200 J, B 600 J, C 1800 J, D 600 J; $\Delta U = (3/2)\Delta(pV)$. A → B: $W = 0$, $Q = 1{,}5 \cdot 400$ J = +600 J. B → C: $\Delta U = 1800$ J, $W = 3{,}0 \times 10^5 \cdot 4{,}0 \times 10^{-3}$ J = 1200 J, $Q = +3000$ J. C → D: $W = 0$, $Q = 1{,}5 \cdot (600 - 1800)$ J = −1800 J. D → A: $\Delta U = -600$ J, $W = -400$ J, $Q = -1000$ J. Somma dei calori: 600 + 3000 − 1800 − 1000 = 800 J = W; somma delle $\Delta U = 0$. c) Calore assorbito 3600 J; 800/3600 ≈ 0,22, cioè il 22%. d) T è proporzionale a pV: $T_{\text{C}}/T_{\text{A}} = 1800/200 = 9$.

24. a) $K = \frac{1}{2} \cdot 1200\ \text{kg} \cdot (20\ \text{m/s})^2 = 2{,}4 \times 10^5$ J. b) $\Delta T = K/(mc) = 2{,}4 \times 10^5\ \text{J} / (8{,}0\ \text{kg} \cdot 450\ \text{J/(kg·K)}) \approx 67$ K. c) Durante la frenata l'attrito compie lavoro *sui* dischi: $W = -2{,}4 \times 10^5$ J (lavoro subito); se non c'è tempo per cedere calore, $Q \approx 0$ e $\Delta U = -W = +2{,}4 \times 10^5$ J. Poi i dischi cedono questa energia all'aria come calore ($Q < 0$) e si raffreddano.

25. a) $p_f = p_i\,(V_i/V_f)^{\gamma} = 1{,}00 \times 10^5\ \text{Pa} \cdot 2^{1{,}40} \approx 2{,}64 \times 10^5$ Pa. b) Da pV/T costante: $T_f = 293\ \text{K} \cdot (2{,}64 \cdot 0{,}150)/(1{,}00 \cdot 0{,}300) \approx 387$ K, circa 114 °C. c) Isoterma: $p_f = 1{,}00 \times 10^5\ \text{Pa} \cdot 2 = 2{,}00 \times 10^5$ Pa. d) La compressione non è perfettamente adiabatica: durante il colpo un po' di calore passa alle pareti della pompa (che infatti si scaldano), e lo stantuffo non è a tenuta perfetta.

26. a) $c_p = 1005\ \text{J/(kg·K)} \cdot 0{,}029\ \text{kg/mol} \approx 29{,}1$ J/(mol·K). b) $c_V = c_p - R \approx 29{,}1 - 8{,}31 \approx 20{,}8$ J/(mol·K). c) $\gamma = 29{,}1/20{,}8 \approx 1{,}40$. Coincidono con $(7/2)R \approx 29{,}1$, $(5/2)R \approx 20{,}8$ e $\gamma = 7/5$ del gas biatomico: l'aria è fatta quasi tutta di azoto e ossigeno, molecole biatomiche.

27. Traccia di risposta. Carnot pensa il calore come un fluido, il calorico, che si conserva: la macchina produce lavoro facendolo «cadere» dal corpo caldo al corpo freddo, come l'acqua fa girare un mulino scendendo, senza consumarlo, sicché il calore ceduto al corpo freddo sarebbe uguale a quello preso dal corpo caldo. Il primo principio dice invece che in un ciclo $W = Q_{ass} - |Q_{ced}|$: il calore ceduto è *minore* di quello assorbito, e la differenza è proprio il lavoro prodotto; una parte del calore si consuma. Ha ragione a metà: è vero che serve un passaggio dal caldo al freddo (lo vedrai nel capitolo 11), non che il calore si conservi. Per decidere: misurare con un calorimetro il calore fornito dal combustibile e quello ceduto al condensatore in un certo numero di cicli, e confrontarne la differenza con il lavoro prodotto (convertito in joule con l'equivalente di Joule).

28. Traccia di risposta. È vero che $\Delta U = 0$, perché l'energia interna del gas perfetto dipende solo dalla temperatura; ma da $\Delta U = 0$ il primo principio dà $Q = W$, non $Q = 0$. Il gas che si espande compie lavoro positivo, l'area sotto l'iperbole, e per mantenere costante la temperatura deve ricevere dall'ambiente altrettanto calore. L'errore è confondere temperatura costante con assenza di scambi di calore.

29. Traccia di risposta. Nella pompa l'aria viene compressa: il lavoro è subito ($W < 0$) e, se la compressione è rapida, il calore non fa in tempo a uscire ($Q \approx 0$), quindi $\Delta U = -W > 0$ e l'aria si scalda; scalda poi la pompa. Nella bomboletta il gas, uscendo, si espande e compie lavoro sull'aria esterna a spese della propria energia interna ($Q \approx 0$, $\Delta U = -W < 0$): si raffredda, e raffredda la bomboletta (vi contribuisce anche l'evaporazione del liquido rimasto dentro, capitolo 8). La rapidità rende la trasformazione quasi adiabatica; una compressione o un'espansione lenta lascerebbe il tempo di scambiare calore con l'ambiente e sarebbe quasi isoterma, senza effetti sensibili sulla temperatura.

30. Traccia di risposta. Espansione isoterma lenta: $\Delta U = 0$, $W > 0$ (area sotto l'iperbole), $Q = W > 0$: il gas riceve calore e lo restituisce come lavoro. Espansione libera: $W = 0$ (nulla da spingere), $Q = 0$ (recipiente isolato), $\Delta U = 0$. In entrambi i casi la temperatura finale è quella iniziale e il volume è doppio, quindi anche la pressione si dimezza: lo stato finale è lo *stesso*, mentre calore e lavoro sono diversi, perché non sono funzioni di stato. La prima trasformazione è quasistatica e si rappresenta con un arco di iperbole; la seconda è irreversibile, gli stati intermedi non sono di equilibrio, e nel piano p–V se ne possono segnare solo i punti iniziale e finale.