CAPITOLO

1

Il primo principio della termodinamica

Calore e lavoro sono due porte diverse, ma l'energia che le attraversa è la stessa moneta: il primo principio è il registro dei conti.

OBIETTIVI

1. Descrivere un sistema termodinamico, il suo ambiente e il suo stato di equilibrio, e distinguere le trasformazioni quasistatiche, reversibili e irreversibili.
2. Calcolare il lavoro compiuto da un gas come $p\Delta V$ e come area nel piano p–V, anche lungo un ciclo, e spiegare perché dipende dal percorso.
3. Riconoscere l'energia interna come funzione di stato e calcolarne la variazione per un gas perfetto.
4. Enunciare e applicare il primo principio, $\Delta U = Q - W$, con le convenzioni di segno corrette.
5. Applicare il primo principio alle trasformazioni isocore, isobare, isoterme, cicliche e adiabatiche di un gas perfetto e all'espansione libera.
6. Confrontare in laboratorio il riscaldamento previsto e quello misurato quando il lavoro diventa energia interna.

INDICE DEL CAPITOLO

1.1 Ripartiamo da calore, lavoro e gas 2
1.2 Il sistema termodinamico 3
1.3 Il lavoro di un gas 4
1.4 L'energia interna, una funzione di stato 9
1.5 Il primo principio della termodinamica 10
1.6 Il primo principio e il gas perfetto 14

Fisica 4 · Parte I · La termodinamica · versione 1.0
Capitolo 1: Il primo principio della termodinamica · pagine 23–48 del volume completo · estratto per lo studio

Gonfia in fretta la gomma di una bicicletta e tocca il fondo della pompa: è tiepido. Apri una bottiglia di acqua frizzante appena tolta dal frigorifero e guarda il collo: per un istante si forma una nebbiolina. Nel cilindro di un'automobile una miscela di aria e benzina brucia, si scalda e spinge un pistone, e quel pistone muove una tonnellata di metallo. In tutti e tre i casi un gas si comprime o si espande, scambia calore, compie lavoro o lo subisce, e la sua temperatura cambia.

Questo capitolo mette ordine in tutti questi scambi con una sola legge, il primo principio della termodinamica. È il principio di conservazione dell'energia che conosci dalla meccanica, esteso in modo da includere il calore: l'energia di un sistema può cambiare perché il sistema riceve o cede calore e perché compie o subisce lavoro, e il bilancio torna sempre. Per scriverlo con precisione ti servono tre strumenti nuovi: il concetto di sistema termodinamico, il lavoro compiuto da un gas e l'energia interna come grandezza che dipende soltanto dallo stato.

1.1 Ripartiamo da calore, lavoro e gas

Nel volume di due anni fa (*Fisica 2*, capitolo 12) hai imparato che il calore è energia che passa da un corpo a un altro a causa di una differenza di temperatura: non è una sostanza contenuta nei corpi, ma energia in transito. Per scaldare di ΔT un corpo di massa m serve il calore $Q = mc\Delta T$, dove c è il calore specifico della sostanza: per l'acqua 4186 J/(kg·K).

Nello stesso capitolo hai visto il mulinello di Joule: un peso che scende fa girare delle palette immerse nell'acqua, e l'acqua si scalda senza che nessuna fiamma la tocchi. Il lavoro meccanico produce lo stesso effetto del calore, e 4,186 J di lavoro equivalgono a una caloria. È l'equivalente meccanico del calore, e da qui partirà il primo principio.

Dal volume dello scorso anno (*Fisica 3*, capitolo 14) ti servono le variabili di stato di un gas, pressione p, volume V, temperatura assoluta T e numero di moli n, e il piano p–V, in cui ogni stato di equilibrio di una quantità fissata di gas è un punto e una trasformazione abbastanza lenta è una linea. Ricordi l'isoterma (un ramo di iperbole equilatera), l'isobara (un segmento orizzontale) e l'isocora (un segmento verticale), e l'equazione di stato dei gas perfetti:

$$pV = nRT \qquad R = 8{,}314\ \text{J/(mol·K)}$$

Lo scorso anno quelle trasformazioni ti interessavano soltanto come cambiamenti di stato; il capitolo 14 di *Fisica 3* annunciava che il lavoro e il calore scambiati lungo di esse sarebbero stati l'oggetto di questo volume. Ci siamo.

Infine, dalla teoria cinetica (*Fisica 3*, capitolo 15): l'energia interna di un gas perfetto è la somma delle energie cinetiche delle sue molecole, e dipende soltanto dalla temperatura. Per il principio di equipartizione vale

$$U = \frac{3}{2} nRT \text{ (gas monoatomico)}$$

$$U = \frac{5}{2} nRT \text{ (gas biatomico, a temperatura ambiente)}$$

Una notazione, che vale per tutto il volume: **log** indica il logaritmo in base 10 e **ln** il logaritmo naturale, in base e = 2,718..., che hai studiato in matematica lo scorso anno.

1.2 Il sistema termodinamico

1.2.1 Sistema, ambiente e confine

Per fare un bilancio dell'energia bisogna prima decidere di che cosa si fa il bilancio. In termodinamica si chiama **sistema termodinamico** la porzione di materia che si sceglie di studiare: il gas in un cilindro, l'acqua in una pentola, un essere umano, la Terra intera. Tutto ciò che sta fuori e può scambiare energia o materia con il sistema è l'**ambiente**. Fra i due c'è un confine, reale (le pareti di un recipiente) o immaginario (una superficie disegnata attorno a una nuvola).

La scelta del sistema è libera, ma va dichiarata, perché da essa dipende il segno di ogni scambio: il calore che il gas cede alle pareti del cilindro è calore assorbito dalle pareti. Secondo ciò che attraversa il confine, i sistemi si classificano così:

- un **sistema aperto** scambia con l'ambiente sia energia sia materia: una pentola d'acqua che bolle senza coperchio perde vapore e riceve calore dal fornello; un essere umano respira, mangia e cede calore;
- un **sistema chiuso** scambia energia ma non materia: una lattina sigillata messa in frigorifero, il gas chiuso in un cilindro da un pistone a tenuta;
- un sistema isolato (*Fisica 2*, capitolo 12) non scambia con l'ambiente né energia né materia; è un'idealizzazione, a cui si avvicinano un thermos ben chiuso o un calorimetro, per tempi non troppo lunghi.

In questa parte del libro il sistema sarà quasi sempre chiuso: una quantità fissata di gas, che scambia con l'ambiente energia in due soli modi, come calore e come lavoro.

1.2.2 L'equilibrio termodinamico

Lo scorso anno hai visto che le variabili di stato di un gas hanno un valore ben definito soltanto in uno stato di equilibrio. Ora possiamo dire con più precisione che cosa significa. Un sistema è in **equilibrio termodinamico** quando sono soddisfatte insieme tre condizioni:

- **equilibrio termico**: la temperatura è la stessa in ogni punto del sistema, e uguale a quella dell'ambiente se il confine lascia passare calore;

- **equilibrio meccanico**: non ci sono forze non bilanciate, né all'interno né sul confine; per un gas, la pressione è uniforme e il pistone è fermo;
- **equilibrio chimico**: la composizione non cambia, perché non avvengono reazioni chimiche né passaggi di sostanza da una fase all'altra.

Una miscela di aria e benzina appena accesa da una scintilla non è in equilibrio: temperatura, pressione e composizione cambiano da punto a punto, e non la si può rappresentare con un punto del piano p–V.

1.2.3 Trasformazioni quasistatiche

Quando un sistema passa da uno stato di equilibrio a un altro, in genere attraversa stati che di equilibrio non sono. Se però il cambiamento è abbastanza lento, il sistema ha il tempo di ritrovare l'equilibrio a ogni passo: la trasformazione diventa una successione di stati di equilibrio, ciascuno pochissimo diverso dal precedente. Una trasformazione così si chiama **trasformazione quasistatica**, ed è l'unica che si possa disegnare come una linea nel piano p–V.

Pensa al gas in una siringa chiusa. Se spingi lo stantuffo di un millimetro alla volta, aspettando ogni volta che il gas si assesti, la pressione è in ogni istante uniforme e uguale a quella che leggi sul manometro. Se invece dai al pistone un colpo violento, vicino allo stantuffo il gas si addensa prima che altrove, e per un attimo non esiste «la» pressione del gas. «Lento» significa lento rispetto al tempo che il sistema impiega a tornare in equilibrio, che per un gas in un cilindro di pochi centimetri è una frazione di millesimo di secondo.

Una trasformazione quasistatica senza attriti, in cui il calore passa soltanto fra corpi a temperature quasi uguali, si può percorrere anche all'indietro: tirando lo stantuffo con la stessa lentezza, il gas ripassa per gli stessi stati e anche l'ambiente torna com'era. Si chiama **trasformazione reversibile** una trasformazione che si può invertire riportando allo stato iniziale **sia il sistema sia l'ambiente**. Tutte le altre sono **trasformazioni irreversibili**. Un palloncino che scoppia è l'esempio più chiaro: l'aria si sparpaglia nella stanza e non tornerà mai da sola dentro il palloncino. Le trasformazioni reali sono tutte, in qualche misura, irreversibili; quelle reversibili sono un modello ideale, al quale ci si avvicina tanto più quanto più si procede lentamente e senza attriti. Vedrai nel capitolo 3 che cosa rende irreversibile una trasformazione, e perché la distinzione è tanto importante.

1.3 Il lavoro di un gas

1.3.1 Il lavoro a pressione costante

Un gas chiuso in un cilindro da un pistone mobile, di area S, esercita sul pistone la forza $F = pS$, perpendicolare al pistone e diretta verso l'esterno (Figura 1.1). Se il gas si espande lentamente a pressione costante e il pistone si sposta di Δx, la forza del gas compie il lavoro

$$W = F\Delta x = pS\Delta x$$

Il prodotto $S\Delta x$ è proprio l'aumento di volume del gas, ΔV. Quindi il lavoro compiuto da un gas in una trasformazione a pressione costante è

$$W = p\Delta V = p(V_f - V_i) \text{ (a } p \text{ costante)}$$

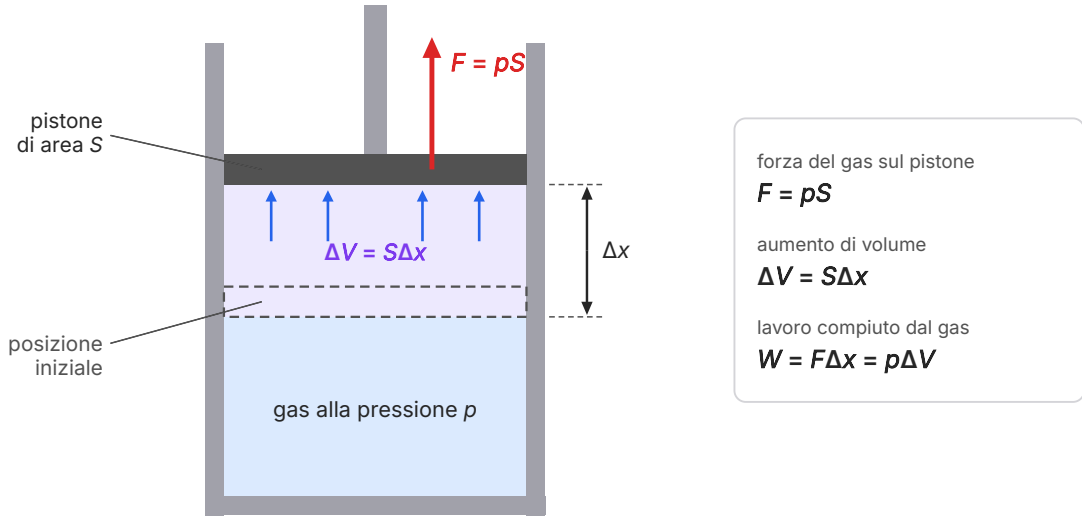


Figura 1.1 Un gas in un cilindro chiuso da un pistone di area S. Il gas spinge il pistone con la forza $F = pS$; se il pistone si sposta di Δx a pressione costante, il volume aumenta di $\Delta V = S\Delta x$ (in viola chiaro) e il gas compie il lavoro $W = F\Delta x = p\Delta V$.

La formula non dipende dalla forma del recipiente: un gas che a pressione costante gonfia un palloncino, solleva un pistone o spinge indietro l'aria della stanza compie sempre il lavoro $p\Delta V$. In unità SI, con p in pascal e ΔV in metri cubi, il lavoro risulta in joule: $\text{Pa}\cdot\text{m}^3 = (\text{N/m}^2)\cdot\text{m}^3 = \text{N}\cdot\text{m} = \text{J}$. Un'utile conversione: $1\ \text{kPa}\cdot\text{L} = 10^3\ \text{Pa} \times 10^{-3}\ \text{m}^3 = 1\ \text{J}$.

Il segno di ΔV decide il segno del lavoro. Indichiamo con W il **lavoro compiuto dal sistema** sull'ambiente:

- in un'**espansione** ($V_f > V_i$) il gas spinge il pistone nel verso in cui il pistone si muove: $W > 0$, il gas compie lavoro sull'ambiente;
- in una **compressione** ($V_f < V_i$) il pistone si muove contro la forza del gas: $W < 0$, è l'ambiente che compie lavoro sul gas;
- se il volume non cambia, $W = 0$, qualunque cosa accada alla pressione.

ESEMPIO SVOLTO

Il pistone di un cilindro

Problema. Un cilindro verticale, chiuso da un pistone di area 80,0 cm^2, contiene un gas alla pressione costante di $1{,}50 \times 10^5$ Pa. Scaldando il gas, il pistone sale lentamente di 12,0 cm. a) Quale forza esercita il gas sul pistone? b) Di quanto aumenta il volume del gas? c) Quanto lavoro compie il gas?

Soluzione. a) $S = 80{,}0\ \text{cm}^2 = 8{,}00 \times 10^{-3}\ \text{m}^2$, quindi $F = pS = (1{,}50 \times 10^5\ \text{Pa})(8{,}00 \times 10^{-3}\ \text{m}^2) = 1{,}20 \times 10^3$ N.

b) $\Delta V = S\Delta x = (8{,}00 \times 10^{-3}\ \text{m}^2)(0{,}120\ \text{m}) = 9{,}60 \times 10^{-4}\ \text{m}^3 = 0{,}960$ L.

c) Il volume aumenta: è un'espansione e il lavoro è positivo. $W = F\Delta x = (1{,}20 \times 10^3\ \text{N})(0{,}120\ \text{m}) = 144$ J; con l'altra formula, $W = p\Delta V = (1{,}50 \times 10^5\ \text{Pa})(9{,}60 \times 10^{-4}\ \text{m}^3) = 144$ J.

Commento. Con un pistone di area doppia basterebbe metà dello spostamento: per il lavoro di un gas conta la variazione di volume, non la forma del recipiente.

1.3.2 Il lavoro come area nel piano *p*–*V*

Nel piano p–V una trasformazione a pressione costante è un segmento orizzontale, e $p\Delta V$ è l'area del rettangolo compreso fra il segmento e l'asse dei volumi: base ΔV, altezza p. È lo stesso legame della cinematica, dove lo spostamento è l'area sotto il grafico velocità–tempo.

Se la pressione cambia durante la trasformazione, purché quasistatica, si procede come per lo spostamento con velocità variabile: si divide la trasformazione in tanti passi piccoli, così piccoli che in ciascuno la pressione è praticamente costante. Ogni passo dà il contributo $p\Delta V$, l'area di una sottile striscia; la somma delle strisce, quando diventano sempre più sottili, tende all'area sotto la curva. In generale, dunque:

DA RICORDARE

Il lavoro è un'area

In una trasformazione quasistatica il lavoro compiuto dal gas è l'**area compresa fra la curva della trasformazione e l'asse dei volumi**, nel piano p–V. Il lavoro è positivo se la trasformazione procede verso volumi maggiori (espansione), negativo se procede verso volumi minori (compressione).

Nel calcolo delle aree usa unità coerenti: con p in kPa e V in L l'area risulta direttamente in joule.

1.3.3 Il lavoro dipende dal percorso

Lungo una trasformazione il lavoro dipende soltanto dagli stati iniziale e finale? No, e lo mostra la Figura 1.2. Un gas perfetto (0,250 mol) passa dallo stato A (p = 300 kPa, V = 2,00 L) allo stato B (p = 100 kPa, V = 6,00 L). Lo può fare in molti modi; prendiamone due.

- **Percorso A → C → B**: prima un'espansione isobara a 300 kPa fino a 6,00 L (stato C), poi un raffreddamento isocoro fino a 100 kPa. Lungo l'isobara il lavoro è (300 kPa)(4,00 L) = 1200 J; lungo l'isocora è zero. In tutto, W = 1200 J.
- **Percorso A → D → B**: prima un raffreddamento isocoro fino a 100 kPa (stato D), poi un'espansione isobara a 100 kPa. Ora il lavoro è (100 kPa)(4,00 L) = 400 J.

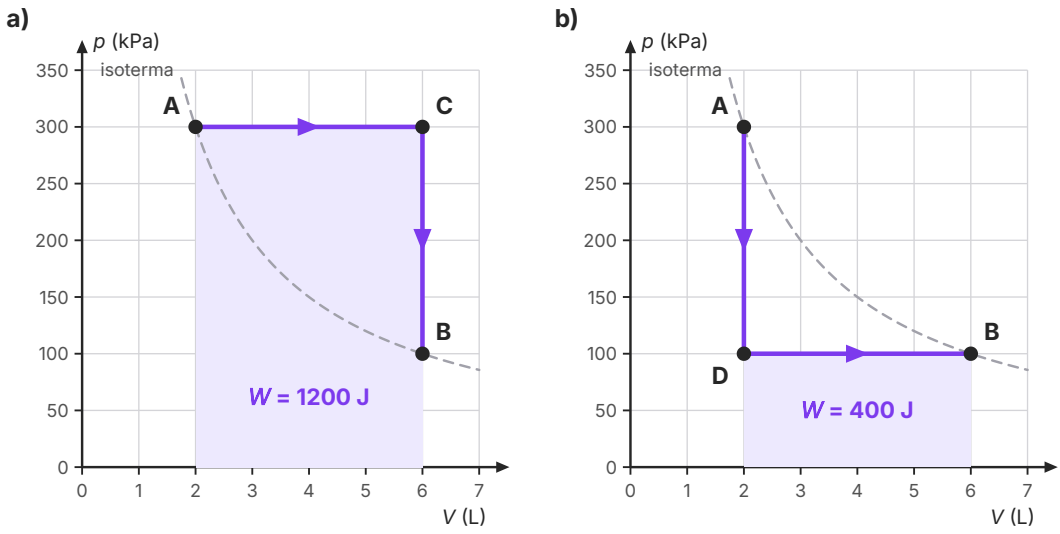


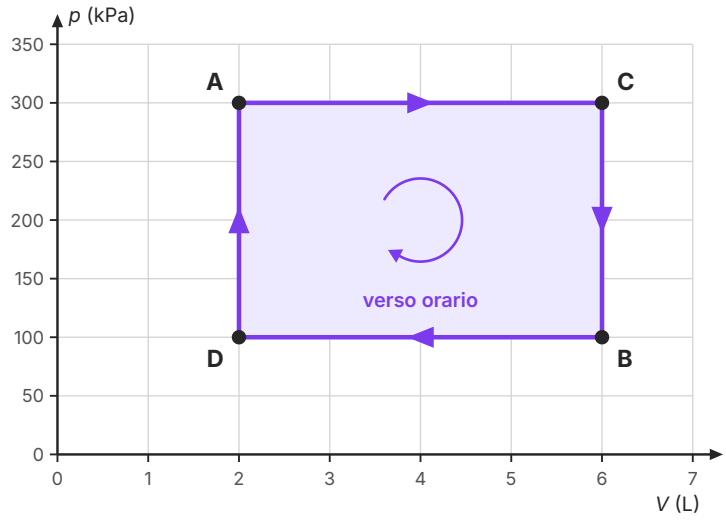
Figura 1.2 Due percorsi fra gli stessi stati A e B di 0,250 mol di gas perfetto. a) Lungo A → C → B il gas compie il lavoro W = 1200 J, l'area in viola. b) Lungo A → D → B compie W = 400 J. In entrambi i grafici, tratteggiata, l'isoterma a 289 K che passa per A e per B: lungo di essa il lavoro è 659 J.

Gli estremi sono gli stessi, i lavori sono diversi: il lavoro compiuto da un gas **dipende dal percorso**, non soltanto dagli stati iniziale e finale. Fra due punti passano infinite curve, con aree diverse. A e B stanno anche sulla stessa isoterma (pV = 600 J in entrambi, quindi T = 289 K), e lungo di essa il gas compie 659 J, come vedrai nell'ultimo paragrafo.

1.3.4 Le trasformazioni cicliche

Una **trasformazione ciclica**, o **ciclo**, è una successione di trasformazioni che riporta il sistema allo stato iniziale. Nel piano p–V è una linea chiusa. I motori funzionano così: il fluido al loro interno ripete lo stesso ciclo molte volte al secondo.

Percorriamo il ciclo A → C → B → D → A della Figura 1.3, formato dai due percorsi di prima, il secondo all'indietro. Lungo A → C → B il gas compie 1200 J. Lungo B → D → A il percorso è quello di prima, ma all'indietro: il volume diminuisce e il gas compie −400 J. Il **lavoro netto** del ciclo è la somma: W_{netto} = 1200 J − 400 J = 800 J. Geometricamente è la differenza fra l'area sotto il ramo superiore e l'area sotto il ramo inferiore, cioè l'**area racchiusa dal ciclo**: (200 kPa)(4,00 L) = 800 J.



lavoro del gas	
A → C	+1200 J
C → B	0
B → D	−400 J
D → A	0
ciclo	**+800 J**

Figura 1.3 Il ciclo A → C → B → D → A, percorso in senso orario. Il gas si espande ad alta pressione e si comprime a bassa pressione: il lavoro netto è positivo e uguale all'area racchiusa, 800 J. Percorso in senso antiorario, lo stesso ciclo avrebbe lavoro netto −800 J.

Il segno dipende dal verso. Se il ciclo è percorso in **senso orario** nel piano p–V, come nella figura, il gas si espande quando la pressione è alta e si comprime quando è bassa: compie più lavoro di quanto ne subisca, e $W_{\text{netto}} > 0$. Se è percorso in **senso antiorario**, si espande a bassa pressione e si comprime ad alta pressione, e $W_{\text{netto}} < 0$: per far compiere il ciclo al gas, l'ambiente deve fornire lavoro. Un motore percorre il suo ciclo in senso orario; un frigorifero, lo vedrai nel capitolo 3, in senso antiorario.

ESEMPIO SVOLTO

Leggere il lavoro in un grafico

Problema. Un gas perfetto percorre il ciclo della Figura 1.3. Leggi dal grafico pressioni e volumi dei quattro stati e calcola il lavoro compiuto dal gas in ciascuna delle quattro trasformazioni e in tutto il ciclo. Che cosa cambia se il ciclo si percorre come A → D → B → C → A?

Lettura del grafico. A (2,00 L; 300 kPa), C (6,00 L; 300 kPa), B (6,00 L; 100 kPa), D (2,00 L; 100 kPa). Le trasformazioni sono due isobare e due isocore.

Soluzione. A → C, isobara a 300 kPa, espansione: $W = (300\ \text{kPa})(6{,}00\ \text{L} - 2{,}00\ \text{L}) = +1200\ \text{J}$. C → B, isocora: $W = 0$. B → D, isobara a 100 kPa, compressione: $W = (100\ \text{kPa})(2{,}00\ \text{L} - 6{,}00\ \text{L}) = -400\ \text{J}$. D → A, isocora: $W = 0$. Lavoro netto: $W_{\text{netto}} = +1200\ \text{J} + 0 - 400\ \text{J} + 0 = +800\ \text{J}$.

Nel verso A → D → B → C → A ogni trasformazione è percorsa al contrario e ogni lavoro cambia segno: l'espansione avviene a 100 kPa (+400 J) e la compressione a 300 kPa (−1200 J), e $W_{\text{netto}} = -800\ \text{J}$.

Controllo. L'area del rettangolo è $(300\ \text{kPa} - 100\ \text{kPa})(6{,}00\ \text{L} - 2{,}00\ \text{L}) = 800\ \text{J}$, uguale al valore assoluto di W_{netto}; il verso orario dà il segno +. Nota che le unità kPa·L danno direttamente joule.

1.4 L'energia interna, una funzione di stato

1.4.1 L'energia interna di un sistema qualsiasi

Nel volume di due anni fa l'energia interna era l'energia «nascosta» in cui finisce l'energia meccanica dissipata dagli attriti; lo scorso anno, con la teoria cinetica, è diventata la somma delle energie cinetiche delle molecole di un gas perfetto. Ora la definizione si allarga a qualunque sistema. L'**energia interna** U di un sistema è la somma di tutte le energie dei suoi costituenti microscopici, misurate nel sistema di riferimento in cui il sistema è fermo nel suo insieme:

- le **energie cinetiche** delle molecole: di traslazione, di rotazione e, alle alte temperature, di vibrazione;
- le **energie potenziali** dovute alle forze fra le molecole e fra gli atomi di ciascuna molecola, comprese quelle dei legami chimici.

Non fanno parte dell'energia interna l'energia cinetica del sistema che si muove nel suo insieme e l'energia potenziale dovuta a forze esterne: un thermos che cade dal tavolo non cambia la sua energia interna mentre cade, finché non urta il pavimento.

In un gas perfetto le molecole non interagiscono se non negli urti, quindi l'energia potenziale fra le molecole è zero e resta solo la parte cinetica: è il caso che conosci, $U = (3/2)nRT$ per un gas monoatomico. In un gas reale, in un liquido o in un solido la parte potenziale conta, ed è per questo che fondere il ghiaccio richiede calore anche se la temperatura non cambia: il calo-

re latente (*Fisica 2*, capitolo 13) aumenta l'energia potenziale delle molecole, non la loro energia cinetica.

1.4.2 Che cos'è una funzione di stato

Il valore di U dipende soltanto dallo stato in cui il sistema si trova, non da come ci è arrivato. Due litri d'aria a 300 K e 100 kPa hanno la stessa energia interna sia che siano stati appena scaldati, sia che siano stati compressi, sia che siano rimasti fermi da ieri. Una grandezza con questa proprietà si chiama **funzione di stato**: è una funzione delle variabili di stato, e la sua variazione fra due stati dipende soltanto dagli stati iniziale e finale.

Un'analogia aiuta. Due escursionisti partono dallo stesso rifugio e arrivano alla stessa vetta, uno per la cresta e l'altro per un lungo sentiero a tornanti. Il dislivello che superano è lo stesso, perché dipende soltanto dalle quote di partenza e di arrivo: la quota è una «funzione di stato» della posizione. La strada percorsa, la fatica e il tempo impiegato, invece, dipendono dal sentiero. L'energia interna somiglia alla quota; il lavoro, alla strada percorsa.

Per un gas perfetto l'energia interna dipende soltanto dalla temperatura. Ne seguono due conseguenze che userai spesso: tutti gli stati di una stessa isoterma hanno la stessa energia interna, e in qualunque trasformazione di un gas perfetto la variazione di energia interna si calcola dalle sole temperature iniziale e finale. Per un gas monoatomico, per esempio,

$$\Delta U = \frac{3}{2} nR\,(T_\mathrm{f} - T_\mathrm{i}) \text{ per ogni trasformazione}$$

qualunque sia il percorso, anche se la temperatura lungo la strada sale e scende. Negli stati A e B della Figura 1.2 la temperatura è la stessa: lungo qualunque percorso da A a B l'energia interna del gas non cambia, $\Delta U = 0$.

1.5 Il primo principio della termodinamica

1.5.1 L'enunciato

Un sistema chiuso può cambiare la sua energia interna in due modi: scambiando calore con l'ambiente, perché c'è una differenza di temperatura, e scambiando lavoro, perché una forza ne sposta il confine. Le convenzioni di segno sono quelle che abbiamo già scelto per il lavoro, completate per il calore:

- $Q > 0$ se il sistema **assorbe** calore, $Q < 0$ se lo cede;
- $W > 0$ se il sistema **compie** lavoro sull'ambiente, $W < 0$ se è l'ambiente a compiere lavoro sul sistema.

Il calore assorbito aumenta l'energia del sistema, il lavoro compiuto la diminuisce, perché il sistema la spende per spingere l'ambiente. Il **primo principio della termodinamica** afferma che,

in ogni trasformazione di un sistema chiuso, la variazione dell'energia interna è uguale al calore assorbito meno il lavoro compiuto:

$$\Delta U = Q - W$$

È il principio di conservazione dell'energia, esteso al calore: l'energia non si crea e non si distrugge, ma entra ed esce dal sistema per due vie, e ciò che entra senza uscire resta nel sistema come energia interna (Figura 1.4). Molti libri, soprattutto italiani, indicano il lavoro con la lettera L e scrivono $\Delta U = Q - L$: è la stessa legge con un altro nome.

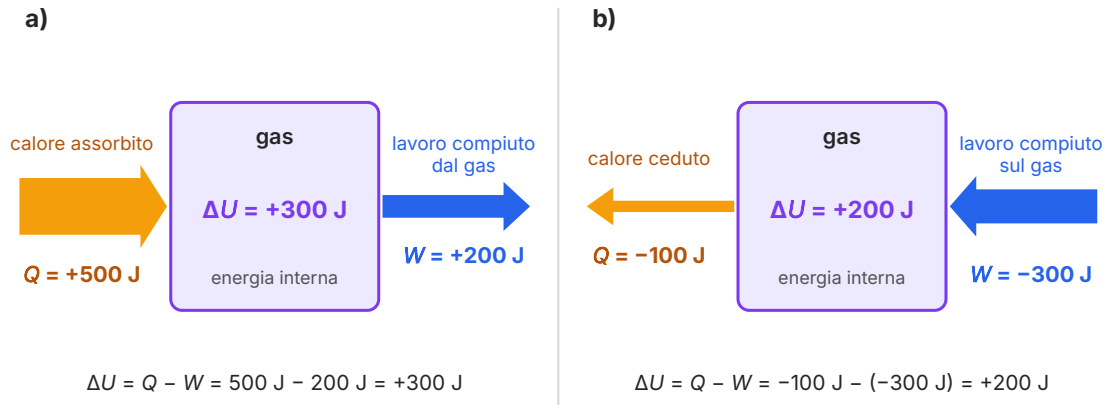


Figura 1.4 Il bilancio dell'energia del primo principio, con le frecce in scala. a) Il gas assorbe 500 J di calore e compie 200 J di lavoro: la sua energia interna aumenta di 300 J. b) L'ambiente compie sul gas 300 J di lavoro ($W = -300$ J) mentre il gas cede 100 J di calore ($Q = -100$ J): l'energia interna aumenta di 200 J.

ERRORE FREQUENTE

I segni di Q e di W

L'errore più frequente nel primo principio è un errore di segno. Un gas viene compresso con 300 J di lavoro e intanto cede 100 J di calore: quanto vale ΔU? Chi scrive $\Delta U = 100\text{ J} - 300\text{ J} = -200$ J ha sbagliato due volte. Il calore è ceduto, quindi $Q = -100$ J; il lavoro è compiuto *sul* gas, quindi $W = -300$ J. Allora $\Delta U = Q - W = -100\text{ J} - (-300\text{ J}) = +200$ J: l'energia interna aumenta, ed è il caso b) della Figura 1.4.

Prima di sostituire i numeri, dichiara sempre il sistema e decidi i segni a parole: «il gas assorbe…», «il gas compie…». Attenzione anche ai libri di chimica: spesso indicano con W il lavoro compiuto **sul** sistema e scrivono $\Delta U = Q + W$. È la stessa fisica con un'altra convenzione; in questo libro W è sempre il lavoro compiuto **dal** sistema, e il primo principio è $\Delta U = Q - W$.

1.5.2 Calore e lavoro non sono funzioni di stato

Il primo principio contiene un'affermazione sottile. Q e W dipendono dal percorso, come hai visto per il lavoro; la loro differenza $Q - W$, invece, non dipende dal percorso, perché è uguale a ΔU, la variazione di una funzione di stato. Ogni via da A a B ha il suo Q e il suo W, ma il loro bilancio è sempre lo stesso.

Per questo non ha senso chiedersi quanto calore o quanto lavoro «contiene» un corpo: calore e lavoro sono energia **in transito**, che esiste solo mentre attraversa il confine. Un corpo contiene energia interna. Guardando una pentola d'acqua a 80 °C non c'è modo di sapere se è stata scaldata sul fornello, con calore, o con un frullatore, con lavoro.

ESEMPIO SVOLTO

Tre strade fra gli stessi stati

Problema. Il gas perfetto della Figura 1.2 (0,250 mol) passa dallo stato A (300 kPa; 2,00 L) allo stato B (100 kPa; 6,00 L) lungo tre percorsi: A → C → B, A → D → B e l'isoterma che unisce A e B, lungo la quale il gas compie 659 J. Per ciascun percorso calcola ΔU, W e Q, e dì in quali tratti il gas assorbe e in quali cede calore.

Passo 1: la variazione di energia interna. $T_A = p_A V_A/(nR) = (600\ \text{J})/(0{,}250\ \text{mol} \times 8{,}314\ \text{J/(mol·K)}) = 289\ \text{K}$ e, poiché anche $p_B V_B = 600$ J, $T_B = 289$ K. L'energia interna di un gas perfetto dipende solo da T: $\Delta U = 0$ lungo tutti e tre i percorsi.

Passo 2: il lavoro. Dalle aree: $W_{ACB} = 1200$ J, $W_{ADB} = 400$ J, $W_{iso} = 659$ J.

Passo 3: il calore, dal primo principio. $Q = \Delta U + W = W$: $Q_{ACB} = 1200$ J, $Q_{ADB} = 400$ J, $Q_{iso} = 659$ J. In tutti i casi il gas assorbe in totale calore e lo restituisce come lavoro.

Passo 4: tratto per tratto. Lungo A → C la temperatura sale (il volume triplica a pressione costante: $T_C = 3T_A = 866$ K), poi lungo C → B scende di nuovo a 289 K, a volume costante, senza lavoro: in quel tratto il gas **cede** calore. Lungo A → D il gas si raffredda a volume costante fino a $T_D = T_A/3 = 96$ K, e cede calore; lungo D → B si scalda espandendosi e ne assorbe. Il Q di un percorso è un saldo fra calore assorbito e calore ceduto.

Commento. Tre valori diversi di Q e di W, un solo valore di $Q - W$.

1.5.3 L'esperimento di Joule, riletto

Torniamo al mulinello di Joule con gli occhi del primo principio. Il sistema è l'acqua nel recipiente isolato. Le palette, mosse dal peso che scende, compiono lavoro sull'acqua: il lavoro compiuto **dal** sistema è negativo, $W < 0$. Il recipiente è isolato, quindi $Q = 0$. Il primo principio dà $\Delta U = -W > 0$: l'energia interna dell'acqua aumenta esattamente quanto l'energia potenziale persa dal peso (meno quella rimasta come energia cinetica del peso).

Lo stesso aumento di energia interna, e quindi lo stesso aumento di temperatura, si poteva ottenere con un fornello, con $W = 0$ e $Q > 0$. Lo stato finale dell'acqua è identico: la misura di

Joule dice quanti joule di lavoro producono lo stesso effetto di una caloria di calore. Ecco il significato profondo dell'equivalente meccanico del calore: calore e lavoro sono due modi diversi di trasferire la stessa grandezza, l'energia, e la caloria è soltanto un'altra unità di misura dell'energia, pari a 4,186 J.

APPROFONDIMENTO

Dal calorico all'energia

Alla fine del Settecento quasi tutti i fisici e i chimici pensavano che il calore fosse un fluido senza peso, il calorico, che passa dai corpi caldi a quelli freddi e si conserva. La teoria spiegava bene la calorimetria (*Fisica 2*, capitolo 12), ma inciampava sull'attrito. Benjamin Thompson, conte di Rumford, osservò negli stessi anni che nella foratura delle canne di cannone, a Monaco, il calore prodotto sembrava inesauribile: finché il trapano girava, l'acqua di raffreddamento continuava a scaldarsi. Un fluido contenuto nel metallo, prima o poi, avrebbe dovuto esaurirsi.

La svolta arrivò negli anni Quaranta dell'Ottocento, da tre direzioni diverse. Julius Robert Mayer era un medico tedesco. Imbarcato su una nave diretta verso le Indie olandesi, notò che ai tropici il sangue venoso dei marinai era di un rosso più vivo del solito, e ne dedusse che in un clima caldo il corpo «brucia» meno per mantenersi alla sua temperatura. Ne nacque l'idea che calore e lavoro siano forme di una stessa grandezza, che si trasforma senza crearsi né distruggersi. Nel 1842 Mayer pubblicò le sue idee in un breve articolo, con una stima dell'equivalente meccanico del calore, ottenuta in modo ingegnoso dalla differenza fra il calore che serve a scaldare l'aria a pressione costante e a volume costante: è il ragionamento che ritroverai nel prossimo capitolo, con il suo nome.

Negli stessi anni James Prescott Joule, figlio di un ricco birraio di Salford, vicino a Manchester, misurò con pazienza il calore prodotto in molti modi diversi: dalle correnti elettriche, dalla compressione dell'aria, dalle palette che rimescolano l'acqua. Trovò sempre lo stesso rapporto fra il lavoro speso e il calore prodotto, e furono le sue misure accurate a convincere la comunità scientifica. Nel 1847 il medico e fisiologo tedesco Hermann von Helmholtz raccolse il principio in una memoria «sulla conservazione della forza», dove «forza» significava ciò che oggi chiamiamo energia, e lo applicò alla meccanica, al calore, all'elettricità e agli esseri viventi.

Il nome di «primo principio» venne quando Clausius (1850) e Kelvin (1851) affiancarono alla conservazione dell'energia un secondo principio: è la storia del capitolo 3.

1.5.4 Il moto perpetuo di prima specie

Una macchina che lavora in ciclo torna, alla fine di ogni ciclo, allo stato iniziale: $\Delta U = 0$. Il primo principio dà allora $W_{\text{netto}} = Q_{\text{netto}}$: in ogni ciclo la macchina può fornire lavoro soltanto nella misura in cui assorbe, in totale, calore. Una macchina capace di produrre lavoro ciclo dopo ciclo senza ricevere energia si chiama **moto perpetuo di prima specie**, e il primo principio dice che è impossibile. Ma il primo principio non dice tutto: non vieta di trasformare *tutto* il

calore assorbito in lavoro. Che anche questo sia impossibile è il contenuto del secondo principio, nel capitolo 3.

COLLEGAMENTI

Il corpo umano e il primo principio

Anche un essere umano obbedisce al primo principio, ma è un sistema aperto: respira, mangia, beve. Se però si guarda soltanto a un intervallo di tempo breve, come la durata di un esercizio, il bilancio è chiaro. Quando sali le scale i muscoli compiono lavoro ($W > 0$) e il corpo cede calore all'ambiente ($Q < 0$), quindi $\Delta U = Q - W$ è negativo: l'energia interna del corpo diminuisce, perché si consumano le riserve chimiche, gli zuccheri e i grassi. Il cibo serve a ricostituirle.

Una dieta di 2000 kcal al giorno corrisponde a una potenza media di $(2000 \times 4186\ \text{J})/(86\,400\ \text{s}) \approx 97$ W: un corpo umano a riposo scalda l'ambiente più o meno come una lampadina a incandescenza da 100 W. I muscoli trasformano in lavoro meccanico circa un quarto dell'energia chimica che consumano; il resto diventa calore, ed è per questo che quando corri hai caldo e sudi: l'evaporazione del sudore è il modo con cui il corpo cede quel calore all'ambiente.

1.6 Il primo principio e il gas perfetto

Applichiamo il primo principio alle trasformazioni di un gas perfetto che conosci dallo scorso anno. Ogni volta servono le stesse tre domande: quanto vale il lavoro (dall'area nel piano p–V), quanto vale la variazione di energia interna (dalle temperature), e quindi, per differenza, quanto calore è stato scambiato.

1.6.1 Trasformazione isocora

A volume costante il gas non compie lavoro, $W = 0$, e il primo principio dà $\Delta U = Q$: tutto il calore assorbito va ad aumentare l'energia interna, e quindi la temperatura. Se il gas cede calore, a volume costante, si raffredda. È il caso di una bombola chiusa lasciata al sole, o del raffreddamento C → B della Figura 1.2.

1.6.2 Trasformazione isobara

A pressione costante il gas compie il lavoro $W = p\Delta V$, e il primo principio dà

$$Q = \Delta U + p\Delta V \ (\text{a } p \text{ costante})$$

Oltre ad aumentare l'energia interna, il calore deve fornire l'energia che il gas spende per spingere indietro l'ambiente: a parità di ΔT serve più calore che a volume costante. Da questa differenza nasceranno, nel prossimo capitolo, i due calori specifici di un gas.

ESEMPIO SVOLTO

Il calore in un'isobara, passo per passo

Obiettivo. Ricavare quanto calore assorbe un gas perfetto monoatomico che si scalda a pressione costante di ΔT, e confrontarlo con il calore necessario per lo stesso ΔT a volume costante.

Passo 1: il lavoro. A pressione costante $W = p(V_f - V_i) = pV_f - pV_i$. Per l'equazione di stato $pV_f = nRT_f$ e $pV_i = nRT_i$, quindi $W = nR(T_f - T_i) = nR\Delta T$. Il lavoro di un'isobara si calcola anche senza conoscere i volumi.

Passo 2: l'energia interna. Per un gas monoatomico $\Delta U = (3/2)nR\Delta T$, lungo qualunque trasformazione.

Passo 3: il primo principio. $Q = \Delta U + W = (3/2)nR\Delta T + nR\Delta T = (5/2)nR\Delta T$.

Passo 4: il confronto. A volume costante $W = 0$ e $Q = \Delta U = (3/2)nR\Delta T$. Il rapporto fra i due calori è $(5/2)/(3/2) = 5/3$: a pressione costante serve il 67% di calore in più.

Un caso numerico. 0,500 mol di elio a $1{,}00 \times 10^5$ Pa passano da 300 K a 400 K. $W = (0{,}500\ \text{mol})(8{,}314\ \text{J/(mol·K)})(100\ \text{K}) = 416$ J; $\Delta U = 1{,}5 \times 416$ J $= 624$ J; $Q = 1039$ J $\approx 1{,}04$ kJ. Controllo: il volume passa da $nRT_i/p = 12{,}5$ L a 16,6 L, e $(1{,}00 \times 10^5\ \text{Pa})(4{,}16 \times 10^{-3}\ \text{m}^3) = 416$ J.

1.6.3 Trasformazione isoterma

In un'isoterma di un gas perfetto la temperatura non cambia e quindi non cambia l'energia interna: $\Delta U = 0$. Il primo principio dà $Q = W$. In un'espansione isoterma il gas assorbe calore dall'ambiente (per esempio da un grande bagno d'acqua che ne mantiene costante la temperatura) e lo restituisce tutto come lavoro; in una compressione isoterma riceve lavoro e cede altrettanto calore. Attenzione: «isoterma» non significa «senza scambi di calore», anzi, è proprio il calore scambiato che tiene costante la temperatura.

Il lavoro è l'area sotto un ramo di iperbole, che non è un rettangolo. Con gli strumenti dell'analisi matematica, che studierai il prossimo anno, si dimostra che vale

$$W = nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \quad \text{(isoterma di un gas perfetto)}$$

Per ora puoi verificarla con le strisce del paragrafo sul lavoro. Prendiamo l'isoterma della Figura 1.2, con $nRT = 600$ J, da 2,00 L a 6,00 L: la formula dà $W = (600\ \text{J}) \ln 3 = 659{,}2$ J. Dividiamo l'intervallo dei volumi in N strisce uguali e, per ciascuna, prendiamo la pressione nel volume di mezzo; la somma delle aree dei rettangoli è nella Tabella 1.1, e otto strisce sono disegnate nella Figura 1.5.

Tabella 1.1 Lavoro lungo l'isoterma pV = 600 J da 2,00 L a 6,00 L, calcolato come somma di N strisce rettangolari (pressione presa al centro di ogni striscia).

Numero di strisce N	Larghezza ΔV (L)	Somma delle aree (J)	Differenza da 659,2 J
1	4,00	600,0	−9,0%
2	2,00	640,0	−2,9%
4	1,00	653,9	−0,81%
8	0,500	657,8	−0,21%
16	0,250	658,8	−0,05%
64	0,0625	659,15	−0,003%

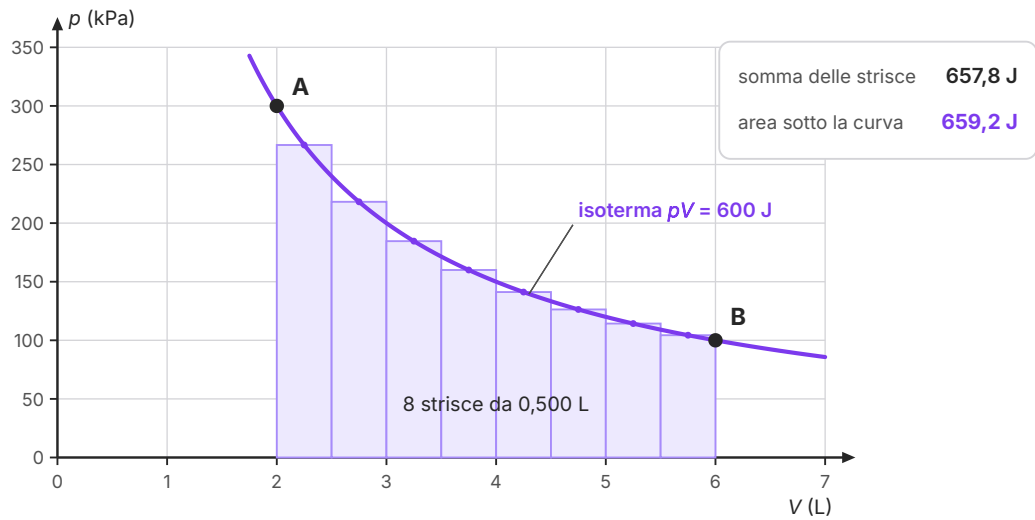


Figura 1.5 Il lavoro lungo l'isoterma pV = 600 J da 2,00 L a 6,00 L, approssimato con otto strisce larghe 0,500 L: la loro area totale è 657,8 J, contro i 659,2 J dell'area sotto la curva, $nRT\ln(V_f/V_i)$.

Più le strisce sono sottili, più la somma si avvicina a 659,2 J: ogni volta che il numero di strisce si quadruplica la differenza diventa circa sedici volte più piccola. Il lavoro dipende dal **rapporto** fra i volumi: raddoppiare il volume dà lo stesso lavoro da 1 L a 2 L e da 10 L a 20 L, per la stessa quantità di gas alla stessa temperatura. Il segno viene da sé: in una compressione $V_f/V_i < 1$, il logaritmo è negativo e così il lavoro. Poiché lungo l'isoterma pV è costante, si può scrivere anche $W = nRT\ln(p_i/p_f)$.

1.6.4 Trasformazione ciclica

Alla fine di un ciclo il gas torna allo stato iniziale, e l'energia interna riprende il suo valore: $\Delta U = 0$, quindi $Q_{\text{netto}} = W_{\text{netto}}$. Nel ciclo della Figura 1.3 il gas assorbe in totale 800 J di calore e compie 800 J di lavoro. In alcuni tratti il gas assorbe calore, in altri lo cede: il lavoro netto è uguale al saldo. Quanto calore vada ceduto per forza è la domanda del capitolo 3.

1.6.5 Trasformazione adiabatica

Una **trasformazione adiabatica** è una trasformazione in cui il sistema non scambia calore con l'ambiente: $Q = 0$. Succede quando il sistema è ben isolato termicamente, oppure quando la trasformazione è così rapida che il calore non fa in tempo a passare. Il primo principio dà

$$\Delta U = -W \quad (Q = 0)$$

In una **compressione** adiabatica l'ambiente compie lavoro sul gas ($W < 0$), e l'energia interna aumenta: il gas si scalda. In un'**espansione** adiabatica il gas compie lavoro a spese della propria energia interna, e si raffredda. Non confondere «adiabatica» con «isoterma»: in un'adiabatica la temperatura cambia proprio perché il calore non può entrare né uscire. Nel prossimo capitolo troverai l'equazione della curva adiabatica nel piano p–V; qui basta il bilancio dell'energia.

COLLEGAMENTI

Pompe, bottiglie e motori

Quando gonfi in fretta una gomma, ogni colpo di pompa comprime l'aria del cilindro in una frazione di secondo: il calore non fa in tempo a uscire, la compressione è quasi adiabatica e l'aria si scalda, e con essa il fondo della pompa. Una parte del riscaldamento è dovuta anche all'attrito della guarnizione, ma la si può separare con una prova semplice, come ti chiede uno degli esercizi.

Quando apri una bottiglia di acqua frizzante, il gas compresso nel collo si espande di colpo verso l'esterno spingendo l'aria: è un'espansione quasi adiabatica, il gas si raffredda di parecchi gradi e il vapore acqueo che contiene condensa in una nebbiolina. Nelle bombolette spray il raffreddamento che senti sulle dita è dovuto in parte all'espansione e in parte all'evaporazione del liquido contenuto.

Il motore Diesel comprime l'aria così tanto e così in fretta che la sua temperatura supera quella di accensione del gasolio, che si infiamma da solo quando viene iniettato, senza candele: calcolerai quella temperatura nel prossimo capitolo.

1.6.6 L'espansione libera

C'è un ultimo caso, istruttivo proprio perché sfugge alle regole precedenti. Due recipienti sono collegati da un tubo con un rubinetto: in uno c'è un gas, nell'altro il vuoto, e tutto è immerso in

un bagno d'acqua con un termometro (Figura 1.6). Si apre il rubinetto: il gas si precipita nel secondo recipiente e occupa entrambi. È l'**espansione libera**, cioè l'espansione di un gas nel vuoto.

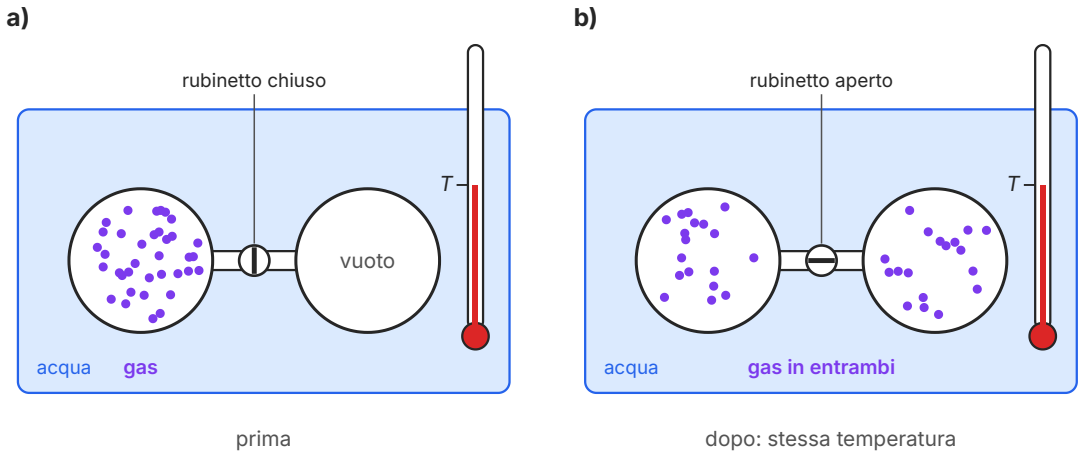


Figura 1.6 L'espansione libera di un gas, nella forma dell'esperimento di Joule. a) Il gas occupa il recipiente di sinistra; in quello di destra c'è il vuoto. b) Aperto il rubinetto, il gas occupa entrambi i recipienti. Per un gas perfetto la temperatura del bagno, e quella del gas, non cambiano: $Q = 0$, $W = 0$, $\Delta U = 0$.

Il bilancio del primo principio è sorprendente. Il gas non compie lavoro, perché espandendosi nel vuoto non spinge niente: $W = 0$. Joule non misurò alcuna variazione della temperatura dell'acqua, quindi lo scambio di calore è nullo, $Q = 0$. Allora $\Delta U = 0$: l'energia interna non cambia e, per un gas perfetto, non cambia la temperatura, anche se il volume è raddoppiato. È proprio la prova sperimentale che l'energia interna di un gas perfetto dipende dalla temperatura e non dal volume.

Un gas reale, in cui le molecole si attraggono, in genere si raffredda un poco, perché allontanando le molecole cresce la loro energia potenziale; nell'esperimento di Joule l'effetto era troppo piccolo per essere misurato, perché la capacità termica dell'acqua era molto più grande di quella del gas. L'espansione libera, inoltre, non è quasistatica: durante il getto il gas non ha una pressione unica e non si può disegnare nel piano p–V. Gli stati iniziale e finale stanno sulla stessa isoterma, ma il gas **non** la percorre: lungo l'isoterma compirebbe lavoro e assorbirebbe calore. Ed è irreversibile: il gas non torna mai da solo nel primo recipiente. Nel capitolo 4 vedrai che cosa cambia, in questo processo, pur restando costante l'energia.

COLLEGAMENTI

In laboratorio: il tubo con i pallini di piombo

Materiali. Un tubo rigido di cartone o di plastica, lungo circa 1 m e chiuso alle due estremità da tappi; circa 1 kg di pallini di piombo; un termometro digitale con sonda sottile (risoluzione 0,1 °C) inserita attraverso uno dei tappi; un metro. Calore specifico del piombo: c_{Pb} = 128 J/(kg·K), con un'incertezza dell'1%.

Procedimento. 1) Misura l'altezza h da cui cadono i pallini: la lunghezza interna del tubo meno lo spessore dello strato di pallini, per esempio h = (0,95 ± 0,02) m. 2) Raffredda i pallini di qualche grado sotto la temperatura dell'aula, in un sacchetto chiuso: così durante la prova la loro temperatura media resta vicina a quella dell'ambiente e gli scambi di calore si riducono. 3) Misura la temperatura iniziale. 4) Capovolgi il tubo rapidamente, tenendolo verticale, per N volte: a ogni capovolgimento i pallini cadono per l'altezza h e si fermano urtando il fondo. 5) Misura la temperatura dopo 25, 50, 75 e 100 capovolgimenti.

La previsione. Il sistema sono i pallini. A ogni caduta perdono l'energia potenziale mgh; nell'urto anelastico con il fondo la loro energia cinetica diventa energia interna. Il calore scambiato in pochi minuti con un tubo isolante è piccolo, $Q \approx 0$, e dopo N cadute $\Delta U = Nmgh = mc_{Pb}\Delta T$. Quindi $\Delta T = Ngh/c_{Pb}$: la massa dei pallini si semplifica, e per N = 100 si prevede ΔT = 100 × 9,8 m/s^2 × 0,95 m/(128 J/(kg·K)) = 7,27 K. Le incertezze relative di h (2,1%) e di c_{Pb} (1%) si sommano: 3,1%, cioè ±0,23 K. Previsione: ΔT = (7,3 ± 0,2) K.

Tabella 1.2 Riscaldamento dei pallini di piombo in funzione del numero di capovolgimenti, con h = 0,95 m (dati tipici di una prova; ΔT misurato con incertezza ±0,2 K).

Capovolgimenti N	ΔT previsto (K)	ΔT misurato (K)	Misurato/previsto
25	1,82	1,6	0,88
50	3,64	3,1	0,85
75	5,46	4,5	0,82
100	7,27	5,9	0,81

Confronto teoria–esperimento. Dopo 100 capovolgimenti la misura dà (5,9 ± 0,2) K, la previsione (7,3 ± 0,2) K. La differenza, 1,4 K, è molto più grande della somma delle incertezze, 0,4 K: i due valori **non sono compatibili**. L'effetto previsto c'è, ed è proporzionale a N come previsto, ma è circa l'80% di quello calcolato.

Che cosa concludere. La differenza è sistematica, sempre dello stesso segno: la previsione è un limite superiore. Non tutta l'energia potenziale finisce nei pallini: una parte scalda il fondo del tubo e l'aria, una parte se ne va come suono; alcuni pallini scivolano lungo le pareti o cadono mentre il tubo non è ancora verticale, quindi per un'altezza minore di h. Il rapporto fra mi-

sura e previsione cala da 0,88 a 0,81 man mano che la prova prosegue: quando i pallini diventano più caldi dell'ambiente, la condizione $Q \approx 0$ vale sempre meno e il calore ceduto al tubo cresce. Il risultato è comunque una conferma qualitativa forte del primo principio: il lavoro della forza di gravità, senza alcuna fiamma, ha scaldato il piombo di quasi sei gradi.

Sicurezza. Il piombo è tossico: usa pallini chiusi in un tubo sigillato, non aprirlo se non serve, maneggia i pallini con i guanti e lavati le mani dopo la prova. Tieni il tubo con entrambe le mani, lontano dai compagni.

Per la relazione. Riporta la tabella e il grafico di ΔT in funzione di N, con la retta prevista $\Delta T = Ngh/c_{\text{Pb}}$ e la retta che meglio approssima i punti misurati; confronta le pendenze. Spiega perché la massa dei pallini non compare nella previsione e verificalo ripetendo la prova con metà dei pallini. Proponi almeno una modifica che avvicini la misura alla previsione e discuti perché il raffreddamento iniziale dei pallini migliora il risultato.

IN SINTESI

Le formule del capitolo

$W = p\Delta V = p(V_{\text{f}} - V_{\text{i}})$ — lavoro compiuto da un gas in una trasformazione a pressione costante (J, con p in Pa e V in m^3; 1 kPa·L = 1 J). $W > 0$ in un'espansione, $W < 0$ in una compressione, $W = 0$ a volume costante.

W = area sotto la curva nel piano p–V — per ogni trasformazione quasistatica; il lavoro dipende dal percorso. In un ciclo W_{netto} = area racchiusa, positiva se il ciclo è percorso in senso orario.

$\Delta U = Q - W$ — primo principio della termodinamica, per un sistema chiuso: $Q > 0$ se il sistema assorbe calore, $W > 0$ se compie lavoro. Q e W dipendono dal percorso, ΔU no: l'energia interna è una funzione di stato.

$\Delta U = (3/2)nR\Delta T$ (monoatomico), $(5/2)nR\Delta T$ (biatomico) — gas perfetto, per qualunque trasformazione: l'energia interna dipende solo dalla temperatura.

Isocora: $W = 0$, $Q = \Delta U$. Isobara: $W = p\Delta V = nR\Delta T$, $Q = \Delta U + p\Delta V$. Isoterma (gas perfetto): $\Delta U = 0$, $Q = W = nRT \ln(V_{\text{f}}/V_{\text{i}})$, con ln logaritmo naturale. Ciclo: $\Delta U = 0$, $Q_{\text{netto}} = W_{\text{netto}}$.

Adiabatica: $Q = 0$, $\Delta U = -W$: la compressione scalda il gas, l'espansione lo raffredda. Espansione libera di un gas perfetto: $Q = 0$, $W = 0$, $\Delta U = 0$, temperatura invariata; non è quasistatica e non si disegna nel piano p–V.

SINTESI

- Un sistema termodinamico è la parte di materia che si sceglie di studiare; il resto è l'ambiente. Un sistema aperto scambia energia e materia, uno chiuso solo energia, uno isolato nessuna delle due.
- Un sistema è in equilibrio termodinamico se è contemporaneamente in equilibrio termico, meccanico e chimico; solo allora le variabili di stato hanno un valore definito.
- Una trasformazione quasistatica è una successione di stati di equilibrio, e si disegna come una linea nel piano p–V. È reversibile se si può invertire riportando allo stato iniziale sia il sistema sia l'ambiente; le trasformazioni reali sono irreversibili.
- A pressione costante un gas compie il lavoro $W = p\Delta V$, positivo in espansione e negativo in compressione. In generale il lavoro è l'area sotto la curva della trasformazione nel piano p–V.
- Il lavoro dipende dal percorso. In un ciclo il lavoro netto è l'area racchiusa: positivo in senso orario, negativo in senso antiorario.
- L'energia interna è la somma delle energie cinetiche e potenziali dei costituenti microscopici del sistema. È una funzione di stato; per un gas perfetto dipende solo dalla temperatura.
- Primo principio della termodinamica: $\Delta U = Q - W$, con Q assorbito e W compiuto dal sistema. È la conservazione dell'energia estesa al calore; calore e lavoro sono energia in transito e non sono funzioni di stato.
- L'esperimento di Joule mostra che lavoro e calore possono produrre lo stesso cambiamento di stato: sono due modi di trasferire energia. Il moto perpetuo di prima specie è impossibile, perché in un ciclo $W_{\text{netto}} = Q_{\text{netto}}$.
- Gas perfetto: isocora $Q = \Delta U$; isobara $Q = \Delta U + p\Delta V$, più calore che a volume costante per lo stesso ΔT; isoterma $\Delta U = 0$ e $Q = W = nRT \ln(V_f/V_i)$.
- In una trasformazione adiabatica $Q = 0$ e $\Delta U = -W$: una compressione rapida scalda il gas, un'espansione rapida lo raffredda.
- Nell'espansione libera nel vuoto un gas perfetto non scambia né calore né lavoro e la sua temperatura non cambia; il processo è irreversibile e non è quasistatico.

ESERCIZI

Comprendere e ricordare

1. ● Un sistema chiuso:
   - **A.** scambia con l'ambiente sia materia sia energia
   - **B.** scambia con l'ambiente energia, ma non materia
   - **C.** non scambia con l'ambiente né materia né energia
   - **D.** scambia con l'ambiente materia, ma non energia

2. ● Un gas si espande a pressione costante. Il lavoro compiuto dal gas è:
   A. positivo e uguale a $p\Delta V$
   B. negativo e uguale a $-p\Delta V$
   C. nullo, perché la pressione non cambia
   D. uguale a $V\Delta V$

3. ● In una trasformazione quasistatica, nel piano p–V, il lavoro compiuto dal gas è:
   A. la pendenza della curva della trasformazione
   B. il prodotto pV nello stato finale
   C. l'area compresa fra la curva della trasformazione e l'asse dei volumi
   D. sempre nullo, se la trasformazione è un'isoterma

4. ● Quale delle seguenti grandezze è una funzione di stato?
   A. il calore scambiato dal sistema
   B. il lavoro compiuto dal sistema
   C. il tempo impiegato dalla trasformazione
   D. l'energia interna del sistema

5. ●● Un gas assorbe 300 J di calore e compie 120 J di lavoro. La sua energia interna:
   A. aumenta di 180 J
   B. aumenta di 420 J
   C. diminuisce di 180 J
   D. diminuisce di 420 J

6. ●● In un'espansione isoterma di un gas perfetto:
   A. il gas non scambia calore
   B. $\Delta U = 0$ e il gas assorbe un calore uguale al lavoro che compie
   C. il gas non compie lavoro
   D. l'energia interna del gas aumenta

7. ●● Un gas percorre un ciclo in senso antiorario nel piano p–V. Allora:
   A. il lavoro netto e il calore netto sono positivi
   B. l'energia interna alla fine del ciclo è maggiore che all'inizio
   C. il lavoro netto è nullo, perché il gas torna allo stato iniziale
   D. il lavoro netto è negativo, e il gas cede in totale calore all'ambiente

8. ●● Un gas perfetto si espande liberamente in un recipiente vuoto, con pareti isolanti. La sua temperatura:
   A. diminuisce, perché il gas compie lavoro
   B. aumenta, perché il gas accelera
   C. resta la stessa
   D. diminuisce, perché il gas cede calore

9. ● La pompa di una bicicletta si scalda perché l'aria al suo interno subisce:
   A. una compressione quasi adiabatica
   B. un'espansione isoterma
   C. una trasformazione isocora
   D. un'espansione libera

Vero o falso

10. ● Un corpo caldo contiene più calore di un corpo freddo. V / F

11. ● In una trasformazione isocora il gas non compie lavoro. V / F

12. ●● Se un gas perfetto passa da uno stato A a uno stato B lungo due percorsi diversi, ΔU è lo stesso, mentre Q può essere diverso. V / F

13. ●● In una trasformazione adiabatica la temperatura del gas resta costante. V / F

14. ●● L'espansione libera di un gas perfetto si rappresenta nel piano p–V con un ramo di iperbole, perché la temperatura iniziale e quella finale sono uguali. V / F

Applicare

15. ● Un gas si espande alla pressione costante di $2{,}00 \times 10^5$ Pa, passando da 3,0 L a 5,5 L. Calcola il lavoro compiuto dal gas.

16. ● Un gas cede all'ambiente 250 J di calore, mentre l'ambiente compie su di esso un lavoro di 400 J. Quanto valgono Q, W e la variazione dell'energia interna del gas?

17. ● In un recipiente rigido 0,40 mol di elio (gas perfetto monoatomico) assorbono 300 J di calore. Calcola la variazione dell'energia interna e la variazione di temperatura del gas.

18. ●● 1,50 mol di gas perfetto si espandono in modo isotermo, a 350 K, da 10,0 L a 25,0 L. Calcola il lavoro compiuto, il calore scambiato e la variazione di energia interna.

19. ●● Un gas perfetto percorre un ciclo rettangolare passando per gli stati 1 (1,0 L; 100 kPa), 2 (4,0 L; 100 kPa), 3 (4,0 L; 250 kPa), 4 (1,0 L; 250 kPa), nell'ordine $1 \to 2 \to 3 \to 4 \to 1$. Disegna il ciclo, stabilisci il verso in cui è percorso e calcola il lavoro netto.

20. ● Completa: in una trasformazione _____ il gas non scambia calore con l'ambiente; in un'espansione di questo tipo la temperatura del gas _____, perché il gas compie lavoro a spese della sua _____.

21. ●● Il pistone di un cilindro, di area 50 cm^2, si sposta verso l'esterno di 8,0 cm mentre il gas ha la pressione costante di $1{,}2 \times 10^5$ Pa. Calcola la variazione di volume e il lavoro compiuto dal gas.

22. ●● 0,300 mol di argon (gas perfetto monoatomico) alla pressione costante di $1{,}00 \times 10^5$ Pa si scaldano da 280 K a 330 K. Calcola il lavoro compiuto dal gas, la variazione dell'energia interna e il calore assorbito.

23. ● Il ciclo della Figura 1.3 viene percorso nel verso A → D → B → C → A. Leggi i dati dal grafico e calcola il lavoro netto e il calore netto scambiato dal gas in un ciclo.

Problemi

24. ●● Un mulinello è immerso in 0,500 kg d'acqua, in un recipiente isolato. Lo fa girare un peso di 5,0 kg che scende di 1,2 m; l'operazione viene ripetuta 30 volte. Trascura l'energia cinetica del peso e la capacità termica del recipiente. a) Quanto valgono Q e W per l'acqua? b) Di quanto aumenta la sua energia interna? c) Di quanto si scalda l'acqua?

25. ●●● 0,400 mol di gas perfetto monoatomico passano dallo stato A ($2{,}00 \times 10^5$ Pa; 5,00 L) allo stato B ($1{,}50 \times 10^5$ Pa; 10,0 L). a) Calcola T_A, T_B e ΔU. b) Calcola W e Q lungo il percorso isobara + isocora (prima l'espansione a $2{,}00 \times 10^5$ Pa, poi il raffreddamento a volume costante). c) Calcola W e Q lungo il percorso isocora + isobara. d) In quale tratto di ciascun percorso il gas cede calore?

26. ●●● 2,00 mol di azoto (gas perfetto biatomico) a 300 K vengono compresse in modo isotermo da 40,0 L a 10,0 L; poi, a volume costante, vengono scaldate fino a 450 K. a) Calcola il lavoro, il calore e ΔU nella prima trasformazione. b) Calcola la pressione iniziale e quella alla fine della compressione. c) Calcola il calore e ΔU nella seconda trasformazione. d) Calcola Q, W e ΔU complessivi e verifica il primo principio.

27. ●● Un proiettile di piombo di 10,0 g, che viaggia a 350 m/s, si conficca in un blocco di legno. Supponi che il 60% della sua energia cinetica diventi energia interna del proiettile. a) Di quanto aumenta la sua temperatura? (c_{Pb} = 128 J/(kg·K)) b) Se il proiettile era a 20 °C, arriva a fondere? (Il piombo fonde a 327 °C.)

28. ●●● 0,100 mol di gas perfetto monoatomico percorrono il ciclo A → B → C → A: A → B è un'isocora da A (2,00 L; 100 kPa) a B (2,00 L; 300 kPa); B → C è un segmento rettilineo nel piano p–V fino a C (6,00 L; 100 kPa); C → A è un'isobara. a) Calcola le temperature dei tre vertici. b) Calcola W, ΔU e Q in ciascuna trasformazione e verifica che $Q_{netto} = W_{netto}$. c) B e C hanno la stessa temperatura: B → C è un'isoterma? Trova la temperatura massima raggiunta lungo B → C.

29. ●● Uno studente di 60 kg sale di corsa una scala alta 12 m. I suoi muscoli trasformano in lavoro il 25% dell'energia chimica che consumano. a) Quanto lavoro compie contro la forza di gravità? b) Di quanto diminuisce l'energia interna del suo corpo? c) Quanto calore cede all'ambiente?

30. ●●● Il cilindro di una pompa da bicicletta contiene 0,20 L d'aria (gas perfetto biatomico) a $1{,}013 \times 10^5$ Pa e 20 °C. Con un colpo rapido si compie sull'aria un lavoro di 15 J. a) Quante moli d'aria ci sono nel cilindro? b) Supponendo la compressione adiabatica, di quanto aumenta la temperatura dell'aria? c) Perché il valore trovato è più alto di quello che misureresti toccando la pompa?

31. ●●● 0,800 mol di gas perfetto vengono compresse lentamente a contatto con un bagno a 300 K, e durante la compressione il gas cede al bagno 2000 J di calore. a) Quanto vale ΔU? Quanto lavoro viene compiuto sul gas? b) Qual è il rapporto fra il volume finale e quello iniziale? c) Di quanto aumenta la pressione, in percentuale?

Ragionare e argomentare

32. ●● Spiega, con un esempio nel piano p–V, perché il lavoro non è una funzione di stato, mentre l'energia interna lo è.

33. ●● Trova l'errore. «Un gas perfetto si espande liberamente nel vuoto, raddoppiando il suo volume. Poiché la temperatura non cambia, la trasformazione è un'isoterma, e il gas compie il lavoro $W = nRT \ln 2$.»

34. ●●● Stima di Fermi. L'acqua di una cascata alta 50 m arriva in fondo più calda di quanto era in cima? Di quanto, al massimo? Discuti le ipotesi della stima.

35. ●●● Progetta un esperimento per stabilire se il riscaldamento di una pompa da bicicletta è dovuto soprattutto alla compressione dell'aria o all'attrito della guarnizione contro il cilindro.

PER APPROFONDIRE

- [FER] E. Fermi, *Termodinamica*: il primo capitolo presenta i sistemi, le trasformazioni e il lavoro; il secondo il primo principio, con la stessa convenzione di segno di questo libro. Un testo breve e rigoroso, che puoi già leggere in buona parte.
- [FEY] R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands, *La fisica di Feynman*, vol. I: i capitoli sulla conservazione dell'energia e sulle leggi della termodinamica, con il ragionamento di Feynman sui blocchi che un bambino non riesce a perdere.
- [EIN] A. Einstein, L. Infeld, *L'evoluzione della fisica*: la parte sul calore racconta il declino del calorico e la nascita del concetto di energia, senza formule.
- [HRW] D. Halliday, R. Resnick, J. Walker, *Fondamenti di fisica*: il capitolo sul primo principio, con molti esempi numerici sul lavoro nel piano p–V.
- [HEW] P. G. Hewitt, *Conceptual Physics*: il capitolo sulla termodinamica, con le compressioni adiabatiche nell'atmosfera e nei motori spiegate a parole.

Glossario del capitolo

Ambiente
Tutto ciò che sta fuori dal sistema e può scambiare con esso energia o materia.

Energia interna
La somma delle energie cinetiche e potenziali dei costituenti microscopici di un sistema, nel riferimento in cui il sistema è fermo; è una funzione di stato.

Equilibrio termodinamico
Stato in cui un sistema è insieme in equilibrio termico, meccanico e chimico; solo allora le variabili di stato hanno un valore definito.

Espansione libera
Espansione di un gas nel vuoto: $Q = 0$ e $W = 0$, quindi $\Delta U = 0$; per un gas perfetto la temperatura non cambia. È irreversibile e non quasistatica.

Funzione di stato
Grandezza che dipende soltanto dallo stato del sistema; la sua variazione fra due stati non dipende dal percorso.

Lavoro compiuto dal sistema
Il lavoro W delle forze che il sistema esercita sull'ambiente; per un gas a pressione costante $W = p\Delta V$, positivo in espansione e negativo in compressione.

Lavoro netto
Il lavoro totale compiuto dal sistema in un ciclo; è uguale all'area racchiusa dal ciclo, positivo se il ciclo è percorso in senso orario.

Moto perpetuo di prima specie
Macchina che, lavorando in ciclo, produrrebbe lavoro senza assorbire energia; è vietata dal primo principio.

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

Sistema aperto
Sistema che scambia con l'ambiente sia energia sia materia.

Sistema chiuso
Sistema che scambia con l'ambiente energia (calore e lavoro) ma non materia.

Sistema termodinamico
La porzione di materia che si sceglie di studiare, separata dal resto da un confine reale o immaginario.

Trasformazione adiabatica
Trasformazione in cui il sistema non scambia calore con l'ambiente ($Q = 0$); per il primo principio $\Delta U = -W$.

Trasformazione ciclica (ciclo)
Successione di trasformazioni che riporta il sistema allo stato iniziale; nel piano p–V è una linea chiusa.

Trasformazione irreversibile
Trasformazione che non si può invertire riportando allo stato iniziale sia il sistema sia l'ambiente; lo sono tutte le trasformazioni reali.

Trasformazione quasistatica
Trasformazione abbastanza lenta da essere una successione di stati di equilibrio; si rappresenta come una linea nel piano p–V.

Trasformazione reversibile
Trasformazione che si può invertire riportando allo stato iniziale sia il sistema sia l'ambiente; è quasistatica e senza attriti, ed è un modello ideale.

Soluzioni

1. B. Un sistema chiuso scambia energia (calore e lavoro) ma non materia; quello che non scambia neanche energia è isolato.

2. A. In un'espansione $\Delta V > 0$, quindi $W = p\Delta V > 0$: il gas compie lavoro sull'ambiente.

3. C. È l'area sotto la curva; nell'isoterma il lavoro è nullo solo se il volume non cambia.

4. D. Calore e lavoro dipendono dal percorso; l'energia interna dipende solo dallo stato.

5. A. $\Delta U = Q - W = 300\text{ J} - 120\text{ J} = +180\text{ J}$.

6. B. L'energia interna di un gas perfetto dipende solo da T, quindi $\Delta U = 0$ e $Q = W > 0$.

7. D. In senso antiorario il gas si espande a bassa pressione e si comprime ad alta pressione: $W_{\text{netto}} < 0$. Poiché $\Delta U = 0$, $Q_{\text{netto}} = W_{\text{netto}} < 0$.

8. C. $W = 0$ (espansione nel vuoto), $Q = 0$ (pareti isolanti), quindi $\Delta U = 0$ e, per un gas perfetto, T non cambia.

9. A. Ogni colpo comprime l'aria in modo rapido, quasi senza scambi di calore: $Q \approx 0$, $W < 0$, $\Delta U = -W > 0$.

10. F. Un corpo non contiene calore, che è energia in transito: contiene energia interna. Il corpo caldo può anche avere meno energia interna di uno freddo, se è molto più piccolo.

11. V. $\Delta V = 0$, quindi $W = p\Delta V = 0$ (l'area sotto un segmento verticale è nulla).

12. V. ΔU dipende solo dagli stati iniziale e finale; $Q = \Delta U + W$, e W dipende dal percorso.

13. F. Adiabatica significa $Q = 0$, non T costante: $\Delta U = -W$, e la temperatura cambia (sale in compressione, scende in espansione).

14. F. L'espansione libera non è quasistatica: il gas non passa per stati di equilibrio, e non si può disegnare come una curva; gli stati iniziale e finale stanno sulla stessa isoterma, ma il gas non la percorre.

15. $W = p\Delta V = (2{,}00 \times 10^5\text{ Pa})(5{,}5 - 3{,}0) \times 10^{-3}\text{ m}^3 = 5{,}0 \times 10^2\text{ J}$ (espansione, $W > 0$).

16. Il gas cede calore: $Q = -250$ J; il lavoro è compiuto sul gas: $W = -400$ J. $\Delta U = Q - W = -250\text{ J} - (-400\text{ J}) = +150$ J.

17. Recipiente rigido: $W = 0$, $\Delta U = Q = 300$ J. $\Delta T = \Delta U/((3/2)nR) = 300\text{ J}/(1{,}5 \times 0{,}40\text{ mol} \times 8{,}314\text{ J/(mol·K)}) = 60$ K.

18. Isoterma, $\Delta U = 0$. $W = nRT\ln(V_f/V_i) = (1{,}50\text{ mol})(8{,}314\text{ J/(mol·K)})(350\text{ K})\ln 2{,}50 = 4365\text{ J} \times 0{,}916 = 4{,}00 \times 10^3$ J. $Q = W = 4{,}00$ kJ, assorbito dal gas.

19. Il ciclo è un rettangolo: 1 → 2 espansione a 100 kPa, 2 → 3 isocora, 3 → 4 compressione a 250 kPa, 4 → 1 isocora. Il gas si espande a bassa pressione e si comprime ad alta: verso antiorario. $W_{\text{netto}} = (100\text{ kPa})(3{,}0\text{ L}) - (250\text{ kPa})(3{,}0\text{ L}) = 300\text{ J} - 750\text{ J} = -450$ J.

20. adiabatica; diminuisce; energia interna.

21. $\Delta V = S\Delta x = (50 \times 10^{-4}\text{ m}^2)(0{,}080\text{ m}) = 4{,}0 \times 10^{-4}\text{ m}^3$; $W = p\Delta V = (1{,}2 \times 10^5\text{ Pa})(4{,}0 \times 10^{-4}\text{ m}^3) = 48$ J.

22. $W = nR\Delta T = (0{,}300\text{ mol})(8{,}314\text{ J/(mol·K)})(50\text{ K}) = 125$ J; $\Delta U = (3/2)nR\Delta T = 187$ J; $Q = \Delta U + W = 312$ J (assorbito). Controllo: $\Delta U = Q - W = 312\text{ J} - 125\text{ J} = 187$ J.

23. Nel verso A → D → B → C → A il gas si espande a 100 kPa (+400 J) e si comprime a 300 kPa (−1200 J): $W_{\text{netto}} = -800$ J. In un ciclo $\Delta U = 0$, quindi $Q_{\text{netto}} = W_{\text{netto}} = -800$ J: il gas cede in totale 800 J di calore.

24. a) Il recipiente è isolato: $Q = 0$. Il lavoro è compiuto sull'acqua: $W = -30 \times (5{,}0\text{ kg})(9{,}8\text{ m/s}^2)(1{,}2\text{ m}) = -1{,}76 \times 10^3$ J. b) Per il primo principio $\Delta U = Q - W = +1{,}76 \times 10^3$ J. c) $\Delta T = \Delta U/(mc) = 1764\text{ J}/(0{,}500\text{ kg} \times 4186\text{ J/(kg·K)}) = 0{,}84$ K.

25. a) $T_A = pV/(nR) = (1000\text{ J})/(0{,}400 \times 8{,}314\text{ J/K}) = 301$ K; $T_B = (1500\text{ J})/(3{,}326\text{ J/K}) = 451$ K. Poiché $U = (3/2)nRT = (3/2)pV$ per un gas monoatomico, $\Delta U = (3/2)(1500\text{ J} - 1000\text{ J}) = 750$ J, lungo qualunque percorso (l'energia interna è una funzione di stato). b) Isobara a $2{,}00 \times 10^5$ Pa da 5,00 L a 10,0 L: $W = 1000$ J;

l'isocora non dà lavoro, quindi $W = 1000$ J. Per il primo principio $Q = \Delta U + W = 1750$ J. c) L'isocora non dà lavoro; isobara a $1{,}50 \times 10^5$ Pa da 5,00 L a 10,0 L: $W = 750$ J; $Q = 750$ J + 750 J = 1500 J. d) Nel percorso b) il gas cede calore nell'isocora finale (T scende da 601 K a 451 K: $\Delta U = Q = (3/2)(1500 \text{ J} - 2000 \text{ J}) = -750$ J); nel percorso c) nell'isocora iniziale (T scende da 301 K a 226 K: $Q = (3/2)(750 \text{ J} - 1000 \text{ J}) = -375$ J).

26. a) Isoterma di un gas perfetto: $\Delta U = 0$. $W = nRT \ln(V_f/V_i) = (2{,}00 \text{ mol})(8{,}314 \text{ J/(mol·K)})(300 \text{ K}) \ln 0{,}250 = -6{,}92 \times 10^3$ J (compressione); per il primo principio $Q = W = -6{,}92$ kJ, ceduto al bagno. b) $p_i = nRT/V_i = 4988 \text{ J}/(0{,}0400 \text{ m}^3) = 1{,}25 \times 10^5$ Pa; $p_f = 4988 \text{ J}/(0{,}0100 \text{ m}^3) = 4{,}99 \times 10^5$ Pa (quattro volte tanto, per la legge di Boyle). c) Isocora: $W = 0$; per un gas biatomico $\Delta U = (5/2)nR\Delta T = 2{,}5 \times 2{,}00 \times 8{,}314 \times 150 \text{ J} = 6{,}24 \times 10^3 \text{ J} = Q$. d) $Q = -6915$ J + 6236 J = −680 J; $W = -6915$ J; $\Delta U = 6236$ J. Verifica: $Q - W = -680$ J + 6915 J = 6235 J = ΔU.

27. a) $K = (1/2)(0{,}0100 \text{ kg})(350 \text{ m/s})^2 = 613$ J; $\Delta U = 0{,}60 \times 613 \text{ J} = 368$ J; $\Delta T = \Delta U/(mc_{Pb}) = 368 \text{ J}/(0{,}0100 \text{ kg} \times 128 \text{ J/(kg·K)}) = 2{,}9 \times 10^2$ K. b) La temperatura arriva a circa 20 °C + 287 °C ≈ 307 °C: vicina alla temperatura di fusione, ma ancora sotto. Con una frazione più alta di energia trattenuta, o un proiettile più veloce, il piombo comincerebbe a fondere.

28. a) Con $T = pV/(nR)$ e $nR = 0{,}8314$ J/K: $T_A = 200 \text{ J}/(0{,}8314 \text{ J/K}) = 241$ K; $T_B = T_C = 600 \text{ J}/(0{,}8314 \text{ J/K}) = 722$ K. b) Per un gas monoatomico $\Delta U = (3/2)\Delta(pV)$. A → B (isocora): $W = 0$, $\Delta U = 1{,}5 \times 400 \text{ J} = 600$ J, $Q = 600$ J. B → C: W = area del trapezio = (300 + 100)/2 kPa × 4,00 L = 800 J; $\Delta U = 0$ perché $T_B = T_C$; per il primo principio $Q = 800$ J. C → A (isobara, compressione): $W = (100 \text{ kPa})(-4{,}00 \text{ L}) = -400$ J, $\Delta U = 1{,}5 \times (200 \text{ J} - 600 \text{ J}) = -600$ J, $Q = \Delta U + W = -1000$ J. Totale: $W_{netto} = 400$ J (l'area del triangolo, ciclo orario), $Q_{netto} = 600 + 800 - 1000 = 400 \text{ J} = W_{netto}$, ΔU totale 0. c) No: lungo il segmento $p = 400 \text{ kPa} - (50 \text{ kPa/L})V$, e $pV = 400V - 50V^2$ (in J, con V in L) non è costante; è massimo nel vertice della parabola, $V = 4{,}00$ L, dove $pV = 800$ J e $T = 800 \text{ J}/(0{,}8314 \text{ J/K}) = 962$ K.

29. a) $W = mgh = (60 \text{ kg})(9{,}8 \text{ m/s}^2)(12 \text{ m}) = 7{,}1 \times 10^3$ J. b) L'energia chimica consumata è $W/0{,}25 = 2{,}8 \times 10^4$ J: l'energia interna del corpo diminuisce di 28 kJ, $\Delta U = -28$ kJ. c) Per il primo principio $Q = \Delta U + W = -28 \text{ J} + 7056 \text{ J} = -2{,}1 \times 10^4$ J: il corpo cede all'ambiente 21 kJ di calore.

30. a) $n = pV/(RT) = (1{,}013 \times 10^5 \text{ Pa})(2{,}0 \times 10^{-4} \text{ m}^3)/(8{,}314 \text{ J/(mol·K)} \times 293 \text{ K}) = 8{,}3 \times 10^{-3}$ mol. b) Adiabatica: $Q = 0$, $W = -15$ J (lavoro compiuto sull'aria); per il primo principio $\Delta U = -W = +15$ J. Per un gas biatomico $\Delta U = (5/2)nR\Delta T$, quindi $\Delta T = 15 \text{ J}/(2{,}5 \times 8{,}3 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 8{,}314 \text{ J/(mol·K)}) = 87$ K. c) La compressione non è del tutto adiabatica; soprattutto, la massa e la capacità termica del cilindro metallico sono molto più grandi di quelle dell'aria: il calore dell'aria si distribuisce sul cilindro, la cui temperatura sale di poco. Inoltre l'aria compressa esce nella gomma e viene sostituita da aria fresca.

31. a) Isoterma di un gas perfetto: $\Delta U = 0$. Il gas cede calore: $Q = -2000$ J; per il primo principio $W = Q = -2000$ J, cioè sul gas vengono compiuti 2000 J di lavoro. b) $\ln(V_f/V_i) = W/(nRT) = -2000 \text{ J}/(0{,}800 \times 8{,}314 \times 300 \text{ J}) = -1{,}002$, quindi $V_f/V_i = e^{-1{,}002} = 0{,}367$. c) Per la legge di Boyle $p_f/p_i = V_i/V_f = 2{,}72$: la pressione aumenta del 172%.

32. Traccia di risposta. Fra due stati A e B si possono scegliere percorsi diversi, per esempio isobara + isocora oppure isocora + isobara (come nella Figura 1.2): le aree sotto i due percorsi sono diverse, quindi il lavoro dipende dal percorso e non è determinato dagli stati. L'energia interna dipende invece solo dalle variabili di stato (per un gas perfetto dalla sola T), quindi ΔU è lo stesso su ogni percorso. Si può aggiungere che, se il lavoro fosse una funzione di stato, il lavoro netto di ogni ciclo sarebbe zero, mentre è uguale all'area racchiusa.

33. L'errore è trattare l'espansione libera come un'isoterma quasistatica. Gli stati iniziale e finale hanno la stessa temperatura, ma il gas non percorre l'isoterma: si espande nel vuoto, senza spingere niente, quindi $W = 0$ (e $Q = 0$, $\Delta U = 0$). La formula $nRT \ln 2$ dà il lavoro che il gas compirebbe espandendosi lentamente contro un pistone, a contatto con un bagno termico: un'altra trasformazione fra gli stessi stati.

34. Traccia di risposta. Se tutta l'energia potenziale persa dall'acqua diventa energia interna dell'acqua stessa (nessuno scambio di calore con aria e rocce,

energia cinetica finale trascurabile), $mgh = mc\Delta T$, quindi $\Delta T = gh/c = (9{,}8\ \text{m/s}^2)(50\ \text{m})/(4186\ \text{J/(kg·K)}) \approx 0{,}12\ \text{K}$. È un massimo: una parte dell'energia va in suono, nello spruzzo e nell'evaporazione (che raffredda), e l'acqua scambia calore con l'aria. L'effetto esiste, ma è difficile da misurare: serve un termometro che apprezzi il centesimo di grado.

35. Traccia di risposta. Si confrontano due prove con lo stesso numero di colpi e la stessa velocità: nella prima la pompa gonfia normalmente una gomma (l'aria viene compressa); nella seconda l'uscita è lasciata libera, così l'aria esce senza essere compressa, ma la guarnizione striscia allo stesso modo. Un termometro a contatto (o una sonda incollata con nastro isolante) in fondo e a metà del cilindro misura la temperatura dopo, per esempio, 30 colpi. Se il riscaldamento è dovuto alla compressione, la prima prova scalda molto di più, soprattutto in fondo al cilindro, dove si trova l'aria più compressa; se fosse dovuto all'attrito, le due prove darebbero risultati simili e il riscaldamento sarebbe distribuito lungo tutto il cilindro. Bisogna ripetere le prove partendo dalla stessa temperatura e stimare l'incertezza delle letture.