

Brevissima storia della termodinamica classica

Annibale D'Ercole

NELL'INIZIARE questa Spigolatura è bene sottolineare che essa *non* è (né potrebbe essere) un compendio di termodinamica. Si tratta piuttosto di un viaggio attraverso gli anni “eroici” (essenzialmente XVIII e XIX secolo) in cui ingegnosi dilettanti ed eccellenti scienziati “misero a punto” la termodinamica come oggi la conosciamo. Tratteremo in particolare la termodinamica classica le cui leggi (che presenteremo in forma estremamente sintetica e necessariamente incompleta, ma sufficiente per i nostri scopi) possono dedursi dalle sole proprietà macroscopiche di un sistema termodinamico (p.e., un gas). Nel prossimo numero ci occuperemo dell'interpretazione microscopica e statistica di queste stesse leggi.

All'alba della rivoluzione industriale, per far fronte alle proprie esigenze energetiche, per l'Inghilterra si rese necessario sfruttare maggiormente le miniere di carbone scavando più in profondità. I frequenti allagamenti imponevano continui drenaggi che incentivarono soluzioni che portarono infine alla macchina a vapore “moderna” realizzata da James Watt nel 1765. La necessità di migliorare l'efficienza di queste macchine agì da stimolo per approfondire le conoscenze sulle proprietà del vapore e dei gas in generale.

Il comportamento complessivo di un gas è generalmente determinato da tre parametri (detti anche “coordinate termodinamiche”): la pressione, il volume e la temperatura. Quest'ultima è la più elusiva; cos'è infatti la temperatura? Sovente associa-

mo il concetto di temperatura a quanto caldo o freddo ci appare un oggetto al tatto. Ma questa è una definizione troppo approssimativa per poter essere utilizzata, ed inoltre i nostri sensi possono ingannarci.¹ I fisici collegano allora il concetto di temperatura a quello di *equilibrio termico*. Quando due corpi a diversa temperatura vengono messi a contatto, si verifica un trasferimento di energia termica tra i due. Tale trasferimento si interrompe quando i due corpi raggiungono l'equilibrio termico, ossia acquisiscono la stessa temperatura (intermedia tra le due iniziali). Pertanto la temperatura può essere considerata come la proprietà che determina se un corpo è in equilibrio termico con un altro oggetto.²

Naturalmente, per misurare la temperatura è necessario ideare un apposito strumento, ossia il *termometro*. Galileo (1564-1642) realizzò il primo termometro nel 1597 anche se, essendo privo di scala graduata, esso poteva rilevare differenze nella temperatura tra corpi ma non poteva misurarle (e per questo viene chiamato piuttosto *termoscopio*, FIG. 1).

La necessità di introdurre una scala termometrica graduata fu evidenziata dal fisico e chimico irlandese Robert Boyle (1627-1691) il quale, ispirato dalla prima pompa per il vuoto realizzata dallo scienziato tedesco Otto von Guericke³ (1602-1686), ne costruì

¹ È ben noto il seguente semplice esperimento. Immergiamo inizialmente la mano destra in una bacinella contenente acqua fredda e la mano sinistra in una bacinella con acqua calda. Ponendo successivamente entrambe le mani in una bacinella con acqua tiepida quest'ultima verrà percepita come calda dalla mano destra e fredda dalla mano sinistra.

² Questo determina il cosiddetto *principio zero* della termodinamica che afferma che se due oggetti A e B sono separatamente in equilibrio con un terzo oggetto C, allora A e B sono in equilibrio tra loro. Se C è un termometro con cui misurare le temperature di A e B, e se queste temperature risultano uguali, allora deduciamo che questi due corpi sono in equilibrio termico senza necessariamente doverli mettere a contatto per giungere a questa conclusione.

³ Otto von Guericke divenne famoso per l'invenzione, nel 1650, della prima pompa per la creazione del vuoto e per il celebre esperimento degli emisferi eseguito nel 1654 a Ratisbona. Egli realizzò due emisferi in ottone combacianti a formare una sfera

* Questa rubrica – iniziata nel 1999 e che ha superato i novanta numeri – si propone di presentare in modo sintetico e, per quanto possibile, autoconsistente argomenti che stanno alla base della conoscenza astronomica, spesso trascurati nella letteratura divulgativa, in quanto ritenuti di conoscenza generale oppure troppo difficili o troppo noiosi da presentare a un pubblico non specialistico. Questi “fondamenti di astronomia”, volutamente trattati in uno spazio limitato, possono essere letti a due livelli; eventuali approfondimenti per i lettori che desiderino ampliare la conoscenza dell'argomento vengono esposti in carattere corsivo e incorniciati. Si suggerisce questa rubrica, quindi, a studenti dei vari tipi e livelli di scuole. Le *Spigolature astronomiche* si possono trovare anche in rete, nel sito Web del «Giornale di Astronomia», <http://giornaleastronomia.difa.unibo.it/giornale.html>.

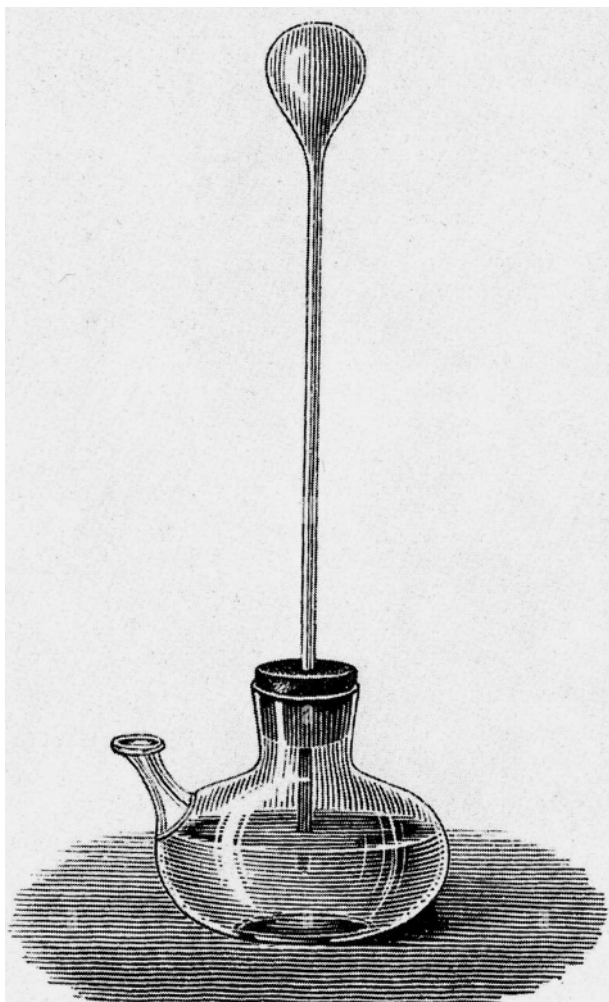


FIG. 1. Il termoscopio galileiano consiste in un'ampolla dotata di una lunga cannula che va immersa a testa in giù in un recipiente pieno d'acqua. Un raffreddamento dell'ampolla porta ad una compressione dell'aria in essa contenuta consentendo all'acqua di salire lungo la cannula; il liquido invece scende allorché l'ampolla viene scaldata a causa dell'espansione dell'aria.

una a sua volta e nel 1662 pervenne empiricamente alla seguente legge perfezionata nel 1676 dal fisico francese Edme Mariotte (1620-1684):

LEGGE DI BOYLE-MARIOTTE: in una trasformazione *isoterma* (ossia mantenendo costante la temperatura) la pressione di un gas è inversamente proporzionale al suo volume, ossia

$$pV = k \quad (1)$$

dove k è una costante che dipende dalla natura, quantità e temperatura del gas (FIG. 2). Questo rendeva necessaria una scala termometrica standard

al cui interno venne estratta l'aria. La pressione atmosferica esercitata sui due emisferi fu tale che neanche la trazione di due gruppi di 15 cavalli riuscì a separarli. Una volta fatta rientrare l'aria, i due emisferi si divisero senza alcuno sforzo. Lo scopo di Guericke fu di contestare l'affermazione aristotelica secondo cui «la Natura aborre il vuoto», negando quindi la possibilità della sua esistenza.

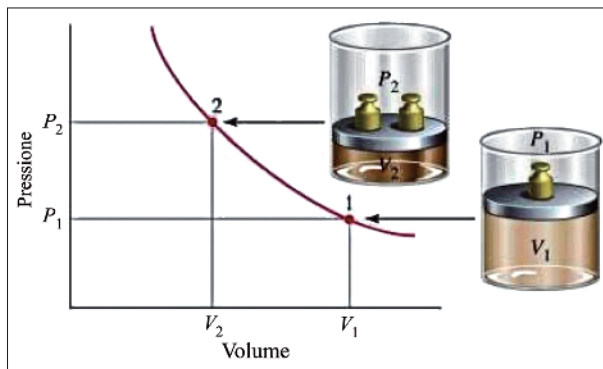


FIG. 2. Legge di Boyle-Mariotte. Pressione e volume di una fissata quantità di gas sono inversamente proporzionali in una trasformazione isoterma.

per poter utilizzare il corretto valore della temperatura per la valutazione di k .

Un primo passo si realizzò nel 1724 quando il fisico e soffiatore di vetro tedesco Daniel Gabriel Fahrenheit (1686-1736) propose un termometro composto da un bulbo e una cannula di vetro contenenti mercurio il cui volume aumentava/diminuiva al crescere/calare della temperatura indicata da una scala graduata. Tale scala è caratterizzata da due punti fissi: il punto di congelamento dell'acqua posto a 32 °F e il punto di ebollizione dell'acqua a 212 °F. La differenza tra i due punti è pertanto data da un numero di gradi 180 °F. Risale invece al 1742 la scala con divisione centesimale in gradi Celsius ideata dal fisico svedese Anders Celsius (1701-1744) in cui i punti di congelamento ed ebollizione dell'acqua sono posti, rispettivamente, a 0 °C e 100 °C.

Data l'arbitrarietà della posizione della temperatura zero nelle precedenti scale termometriche, queste ultime sono utili per valutare di quanto un oggetto è più caldo o più freddo di un altro, ma non possono essere messe in relazione diretta con l'effettiva quantità di energia termica posseduta da un corpo. Per ottenere questo risultato è necessario fare riferimento alla cosiddetta *temperatura assoluta* (come auspicato da Boyle). L'idea di una simile temperatura nasce nel 1787 da un esperimento (non pubblicato) da parte dallo scienziato francese Jacques Charles (1746-1823)⁴ che studiò la dilatazione/contrazione dei gas in funzione della temperatura *a pressione costante*. L'esperimento venne poi citato dal chimico e fisico francese Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850) in una sua pubblicazione del 1802 in cui espone i propri risultati sulla dilatazione/contrazione dei gas in funzione della temperatura *a volume costante*. I risultati di questi studiosi hanno dato luogo alle seguenti importantissime leggi sui gas:

⁴ Charles fu anche il primo a realizzare un aerostato gonfiato con idrogeno e a utilizzarlo per un'ascensione nel 1783 (meno di due settimane dopo il primo volo dei fratelli Montgolfier con il loro pallone ad aria calda).

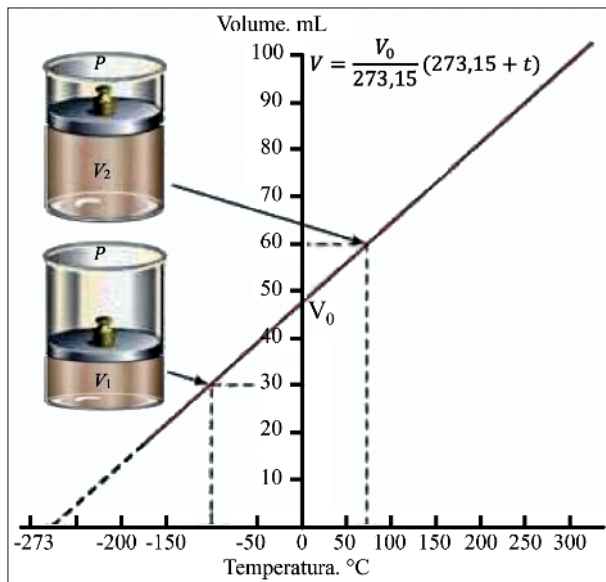


FIG. 3. Legge di Charles. Per una fissata quantità di gas sottoposta a trasformazione isobara la pressione varia linearmente con la temperatura. Nell'esempio riportato in figura, V_0 rappresenta il valore del volume del gas a 0°C . Il segmento tratteggiato indica un'estrapolazione perché a bassi valori di t e V i gas reali liquefanno e non seguono questa legge. Gas e/o V_0 diversi danno luogo a rette con pendenze diverse, ma tutte tendono a convergere a $t = -273,15^\circ\text{C}$.

LEGGE DI CHARLES (O PRIMA LEGGE DI GAY-LUSSAC): in un gas soggetto ad una trasformazione *isobara* (ossia mantenendo costante la pressione) la relazione tra volume e temperatura è di tipo lineare, ossia

$$V = V_0(1 + \alpha t) = V_0 \alpha \left(\frac{1}{\alpha} + t \right) = V_0 \frac{T}{273,15} \quad (2)$$

SECONDA LEGGE DI GAY-LUSSAC: in un gas soggetto ad una trasformazione *isocora* (ossia mantenendo costante il volume) la relazione tra pressione e temperatura è di tipo lineare, ossia

$$p = p_0(1 + \alpha t) = p_0 \alpha \left(\frac{1}{\alpha} + t \right) = p_0 \frac{T}{273,15}, \quad (3)$$

dove V_0 e p_0 sono, rispettivamente, il volume e la pressione di una prefissata quantità di gas a 0°C , t è la temperatura in Celsius, $\alpha = 1/273,15^\circ\text{C}^{-1}$ è il coefficiente di dilatazione termica identico per tutti i gas e T è la cosiddetta *temperatura assoluta* (vedi oltre).

Le precedenti equazioni descrivono il comportamento di un gas per trasformazioni particolari. In un articolo del 1834 intitolato *Mémoire sur la Puissance Motrice de la Chaleur* l'ingegnere francese Émile Clapeyron (1799-1864), utilizzando una combinazione di queste equazioni, formulò un'equazione più generale nota come *equazione di stato dei gas perfetti*⁵

⁵ Contrariamente ai gas reali, i gas *perfetti* non liquefanno né solidificano ad alte pressioni e basse temperature. In assenza di queste due condizioni i gas reali seguono bene le equazioni precedenti che valgono nel caso ideale di un gas perfetto.

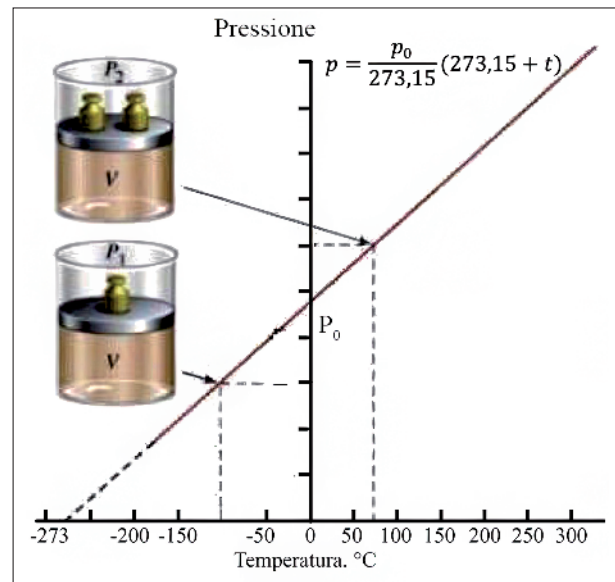


FIG. 4. Seconda legge di Gay-Lussac. Per una fissata quantità di gas sottoposta a trasformazione isocora la pressione varia linearmente con la temperatura. Nell'esempio riportato in figura, p_0 rappresenta il valore della pressione del gas a 0°C . Il segmento tratteggiato indica un'estrapolazione perché a bassi valori di t i gas reali liquefanno e non seguono questa legge. Gas e/o p_0 diversi danno luogo a rette con pendenze diverse, ma tutte tendono a convergere a $t = -273,15^\circ\text{C}$.

così chiamata perché determina lo stato di un gas in equilibrio in quanto collega tutte e tre le coordinate termodinamiche p , V e T in modo che se due sono specificate la terza è determinata. Esamineremo questo punto nel livello avanzato.

Torniamo ora alla questione lasciata in sospeso, ossia la determinazione di una temperatura assoluta. Le eqq. (2) e (3) (FIGG. 3 e 4) sono formalmente “quasi gemelle”; noi pertanto ci limitiamo a commentare l'eq. (2), ma le nostre considerazioni possono opportunamente adattarsi *cum grano salis* anche all'eq. (3). Evidentemente il volume si azzerava quando $t = -273,15^\circ\text{C}$ e non è possibile ipotizzare temperature inferiori. Il fisico irlandese William Thompson, più noto come Lord Kelvin (1824-1907), introdusse allora nel 1848 una nuova scala termometrica (la scala Kelvin, appunto) con lo zero corrispondente alla minima temperatura possibile: $T = 0\text{ K} = -273,15^\circ\text{C}$, detto anche *zero assoluto*.⁶ La scala Kelvin è una scala *assoluta* proprio perché il suo punto 0 ha un significato fisico fondamentale e non è arbitrario. La temperatura che essa misura in gradi kelvin (K) è detta per questo *temperatura assoluta* (auspicata da Boyle e Mariotte una novantina d'anni prima). Le quantità in parentesi nel secondo passaggio dell'eq. (2) definiscono la corrispondenza alquanto semplice tra K e $^\circ\text{C}$: $T = 273,15 + t$ (FIG. 5). Ovviamente, supporre che una fissata quantità di gas possa arrivare ad avere un volume nullo non è

⁶ Evidentemente, l'ultimo passaggio nelle eqq. (2) e (3) non è opera di Gay-Lussac per ovvi motivi cronologici. Si tratta di una nostra aggiunta per rendere evidente la relazione tra la scala Celsius e quella Kelvin.

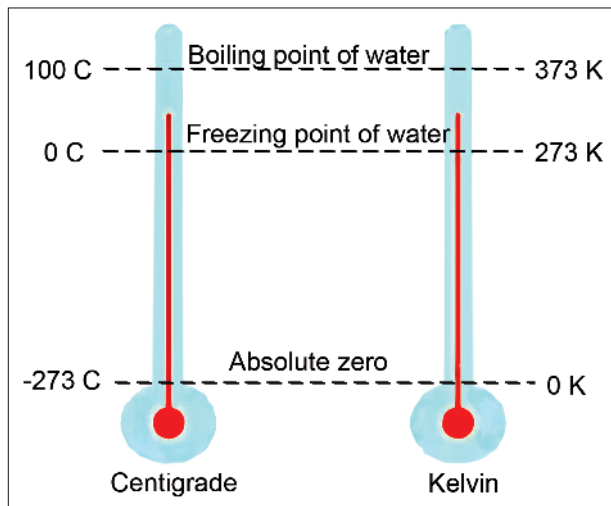


FIG. 5. Confronto tra la scala Kelvin e quella Celsius. Un cambiamento di 1°C corrisponde a un cambiamento di 1 K .

realistico perché i gas reali, a differenza di quelli ideali, a un certo punto liquefanno (ma alcuni gas raggiungono temperature davvero basse: l'elio liquefa a circa 4 K e segue la legge di Charles fin circa a quella temperatura). L'estrapolazione sopra fatta non rispecchia dunque il vero comportamento dei gas reali. È però vero che non è possibile scendere sotto la temperatura di $-273,15^{\circ}\text{C}$.

Nel 1848 si era quindi giunti a misurare adeguatamente la temperatura, la quale era collegata in qualche modo al calore. Tuttavia per lungo tempo non vi fu un'esatta teoria del calore e la maggioranza degli studiosi del XVIII e XIX secolo lo considerava una sostanza fluida, invisibile e imponderabile, chiamata *calorico*, in grado di passare attraverso pori di solidi e liquidi. La teoria del calorico era in grado di spiegare una quantità di fenomeni quali le leggi dei gas elencate più sopra ed il trasferimento di calore. Si riteneva inoltre che il calorico avesse la proprietà di conservarsi. Tuttavia, il fisico inglese Sir Benjamin Thompson (1753-1814), nel sovrintendere alla foratura dei cannoni, dimostrò che a causa dell'attrito associato a tale foratura si poteva generare molto calore, e dunque il calorico non si conservava. Ma a porre una pietra tombale sulla nozione di calorico fu il celebre esperimento pubblicato nel 1843 dal birraio inglese e scienziato dilettante James Joule (1818-1889), non si sa se eseguito per esigenze legate alla produzione di birra o per puro spirito scientifico. Questo esperimento (FIG. 6) stabilisce l'equivalente meccanico del calore, ossia quanto lavoro deve essere compiuto per generare una determinata quantità di energia termica. Più in generale, Joule mostrò che calore e lavoro possono convertirsi l'uno nell'altro mantenendo costante il loro valore complessivo. Dunque il calore, a tutti gli effetti, è una forma di energia e non un misterioso fluido calorico indistruttibile.

L'esperimento di Joule, assieme al lavoro di altri scienziati, ha condotto al *primo principio della termodinamica* che rappresenta una generalizzazione del

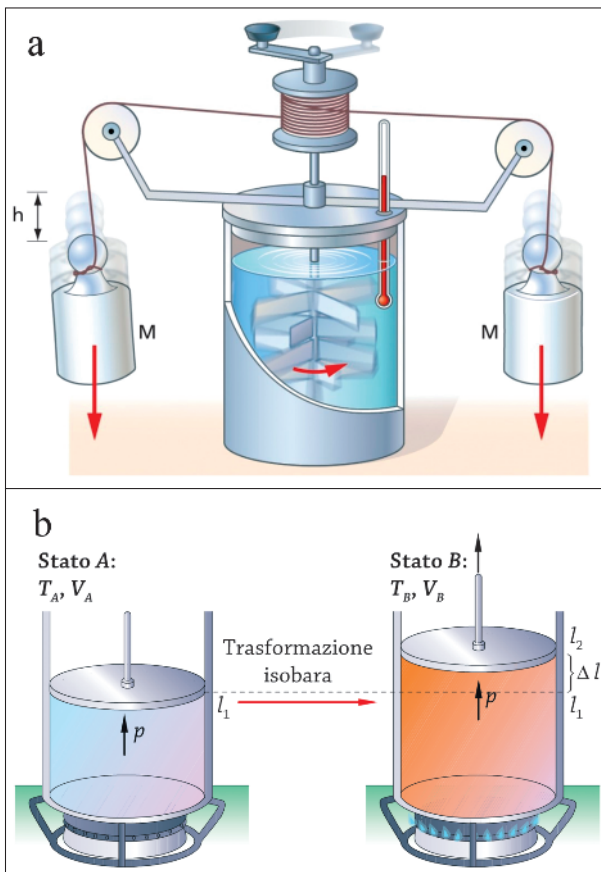


FIG. 6. a) L'esperimento di Joule. I pesi, scendendo, svolgono la cordicella facendo ruotare le palette immerse nell'acqua. Questa, agitando, innalza la propria temperatura. In definitiva, la perdita di energia potenziale $2Mgh$ dei pesi si trasforma in energia termica dell'acqua (se non ci sono dispersioni di calore verso l'esterno). b) Se il lavoro può essere trasformato in calore, è vero anche il contrario. Un gas sottoposto a pressione costante, se riscaldato, aumenta la propria temperatura e si espande isobaricamente esercitando sulla superficie S del pistone una forza $F = pS$ e compiendo un lavoro $L = p\Delta l = p\Delta V$, dove ΔV è la variazione di volume occupata dal gas.

principio di conservazione dell'energia perché include l'energia termica oltre quella meccanica:

PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA: il calore scambiato da un sistema termodinamico è la somma svolta da (sul) sistema e dalla variazione dell'energia interna, ossia

$$Q = L + \Delta U. \quad (4)$$

È cruciale chiarire bene la terminologia: il calore Q è definito come il flusso di energia termica tra il sistema e l'ambiente, L è il lavoro meccanico e ΔU è la variazione di energia interna.⁷ A titolo di esempio, consideriamo un recipiente contenente gas sottoposto alla pressione costante di un pistone mobile (FIG. 6b). Somministrando calore si osserva che esso va a scaldare il gas (ossia ad aumentare la sua energia interna U), ma in parte viene utilizzato dal gas per compiere lavoro L sollevando il pistone.

⁷ La convenzione sui segni delle variabili è la seguente: Q positivo/negativo se assorbito/ceduto dal sistema, L positivo/negativo se esercitato/subito dal sistema.

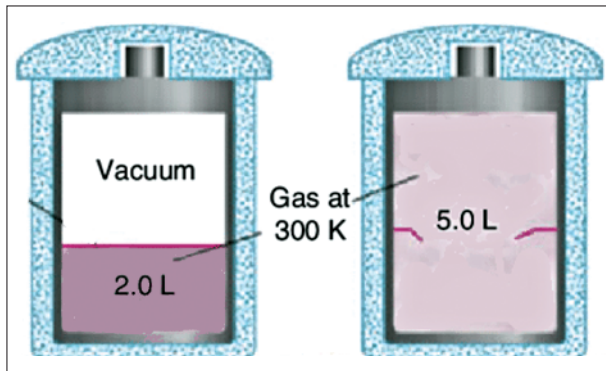


FIG. 7. Espansione libera di un gas. Un cilindro isolato termicamente grazie ad un opportuno rivestimento (in celeste) contiene un gas che inizialmente occupa soltanto una parte del volume interno delimitato da un diaframma. Alla rottura di quest'ultimo il gas si espande liberamente (non c'è alcun pistone a contrastarlo come, p.e., in FIG. 6b). Com'è indicato, al termine dell'espansione la temperatura non cambia. L'intensità del colore con cui viene rappresentato il gas è proporzionata alla densità di quest'ultimo.

Torniamo ora al quesito che ci trasciniamo fin dall'inizio: cosa misura esattamente la temperatura (assoluta)? Per capirlo consideriamo un altro esperimento di Joule che va sotto il nome di *espansione libera*. Immaginiamo un cilindro le cui pareti sono tali da impedire qualunque flusso Q da o verso l'esterno (FIG. 7). Il gas all'interno del cilindro è inizialmente trattenuto solo in una porzione limitata di volume da una membrana. Alla rottura della membrana il gas si espande nel volume rimanente. Al contrario, p.e., del caso illustrato in FIG. 6b, l'espansione non è contrastata da alcun pistone esercitante una pressione p e avviene liberamente. Abbiamo pertanto $Q = 0$, e $p = 0$ dunque $L = p\Delta V = 0$; di conseguenza $\Delta U = 0$ [eq. (4)]. La misurazione della temperatura del gas mostra che il suo valore finale è uguale a quello iniziale. In conclusione, nonostante al termine dell'espansione la pressione del gas sia diminuita e il volume sia aumentato [eq. (1)], l'energia interna non varia al pari della temperatura. Questo risultato consente di affermare che per il gas perfetto l'energia interna è funzione della sola temperatura la quale, pertanto, è una sua misura.⁸

All'inizio di questa nota abbiamo evidenziato l'importanza della macchina a vapore sia dal punto di vista delle sue applicazioni pratiche che per aver incentivato lo studio dei fenomeni termodinamici. In effetti, la macchina a vapore è una realizzazione particolare di una *macchina termica* ciclica con un pistone che va su e giù ad ogni ciclo producendo lavoro (FIG. 8). Ad ogni ciclo la macchina assorbe calore Q_c da un termostato⁹ a temperatura T_c e lo converte in lavoro, cedendone una parte Q_f ad un termostato a temperatura $T_f < T_c$.

⁸ Più precisamente, si può dimostrare che U è proporzionale a T .

⁹ Un termostato è un sistema in grado di cedere o assorbire calore senza cambiare la propria temperatura. La fiamma del fornello del gas e un grosso blocco di ghiaccio sono esempi di due termostati che, rispettivamente, cedono e assorbono calore.

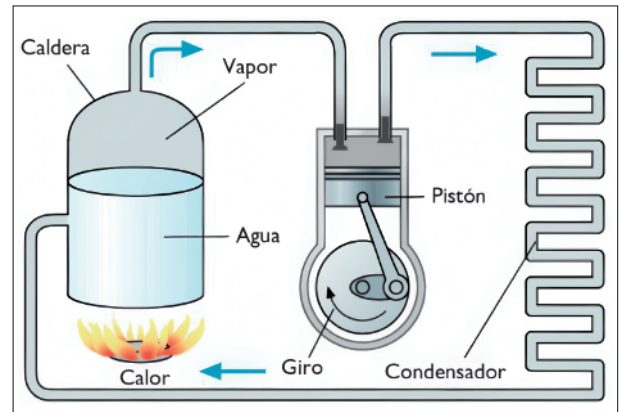


FIG. 8. Schema di una macchina termica a vapore. La fiamma sotto la caldaia (termostato ad alta temperatura) produce vapore ad alta pressione che passa attraverso una valvola e spinge in basso un pistone contenuto in un cilindro. Quando il pistone torna su (per l'inerzia del volano che ruota) la prima valvola chiude e se ne apre una seconda attraverso cui il vapore viene espulso e inviato in una serpentina dove raffredda e condensa (termostato a bassa temperatura). L'acqua torna alla caldaia e il ciclo si rinnova.

Nel 1824 l'ingegnere militare Sadi Carnot (1796-1832) pubblicò (a sue spese) la sua unica opera, un libro intitolato *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*. Fino a quel momento le macchine erano costruite in maniera totalmente empirica e la loro efficienza – nel caso migliore (Watt) – era di circa il 6%, ossia solo il 6% del calore assorbito era trasformato in lavoro (le moderne turbine possono arrivare al 45-50%). Carnot fu il primo ad affrontare in modo teorico il problema del rendimento di una macchina termica. In sole sei pagine egli espose tutti i principi della termodinamica nonostante si attenesse alla teoria del calorico in auge ai suoi tempi. In analogia a un flusso d'acqua che muove la ruota di un mulino, per Carnot la produzione di potenza motrice nelle macchine a vapore è dovuta non ad un consumo reale di calorico (che si conserva, al pari dell'acqua), bensì al suo trasporto da un termostato caldo a uno freddo. L'utilizzo del calorico non inficia le conclusioni di Carnot il quale, in base a un particolare ciclo termodinamico ideale, conosciuto in seguito come *ciclo di Carnot*, mostrò che il rendimento massimo si può ottenere solo nel caso in cui la macchina compia trasformazioni *reversibili*, cioè senza attriti e in modo tanto lento da non creare vortici nel vapore; tale rendimento dipende *solo* dalla differenza di temperatura tra i due termostati ed è comunque inferiore al 100%. Carnot espose i suoi argomenti perlopiù in forma non matematica. Forse per questo motivo e/o per il suo carattere schivo il libro passò largamente inosservato. Divenne famoso solo dopo una riscrittura in forma analitica nel 1834 da parte di Clapeyron e quando le idee in esso contenute furono riprese da Kelvin¹⁰ e dal fisico polacco Rudolf Clausius (1822-1888) nel 1850. Purtroppo

¹⁰ È stato proprio Kelvin nel 1854 a coniare il termine "termodinamica" in un articolo sull'efficienza delle macchine a vapore.

po Carnot morì giovane per via della peste che si diffuse a Parigi nel 1832 e non poté assistere alla rivalutazione del suo lavoro che gli è valso l'appellativo di “padre della termodinamica”.

Come accennato più sopra, Kelvin e Clausius rivisitarono il lavoro di Carnot “ripulendolo” dal concetto di conservazione del calorico sostituito con quello di conservazione (e trasformazione) dell'energia. Essi inoltre ne enuclearono un punto cruciale, ossia che il calore assorbito da un'unica sorgente non è sufficiente a dare origine alla potenza meccanica. I due fisici arrivarono così a formulare il *secondo principio della termodinamica* in due modi diversi che però è possibile dimostrare essere tra loro equivalenti:

ENUNCIATO DI KELVIN: è impossibile realizzare una trasformazione ciclica che abbia come *solo* effetto quello di sottrarre calore da un'unica sorgente e convertirlo in una quantità equivalente di lavoro.

ENUNCIATO DI CLAUDIUS: è impossibile realizzare una trasformazione ciclica che abbia come *solo* effetto quello di trasferire calore da un corpo più freddo a uno più caldo.

I possibili comportamenti di una macchina termica in base al secondo principio sono riassunti in FIG. 9.

Il secondo principio della termodinamica deriva dall'osservazione che determinati processi fisici si verificano *spontaneamente* in una direzione, ma non in quella opposta. Se mettiamo a contatto un corpo caldo con uno più freddo il calore passa dal primo al secondo ma non viceversa, nonostante che una simile evenienza non contraddica il primo principio. L'enunciato di Clausius sostanzialmente sancisce questo fatto empirico. È tuttavia possibile invertire il flusso di calore utilizzando eventuale lavoro provvisto dall'ambiente. È quello che succede quotidianamente nei nostri frigoriferi grazie al lavoro prodotto dal compressore di cui sono provvisti alimentato dalla corrente elettrica (FIG. 9b).

L'enunciato di Kelvin è meno evidente dell'altro; perché mai non è possibile utilizzare tutta l'energia a disposizione? La seguente analogia meccanica ci aiuta a dare una risposta. Consideriamo una pala eolica investita dal vento. Il flusso di energia cinetica $E_{v,i}$ di quest'ultimo è trasformato in energia cinetica di rotazione della pala, ma non totalmente. Se così non fosse, infatti, il vento, privato di tutta la sua energia cinetica, si fermerebbe subito dopo aver attraversato la pala costituendo un ostacolo e bloccando l'ulteriore flusso d'aria che continua a giungere. In queste condizioni la pala non potrebbe girare. È dunque *necessario*, affinché la pala ruoti, che una parte $E_{v,f}$ dell'energia iniziale vada “persa” rimanendo nel vento che si disperde. Definendo l'efficienza η del meccanismo come il rapporto tra l'energia effettivamente utilizzata e quella inizialmente a di-

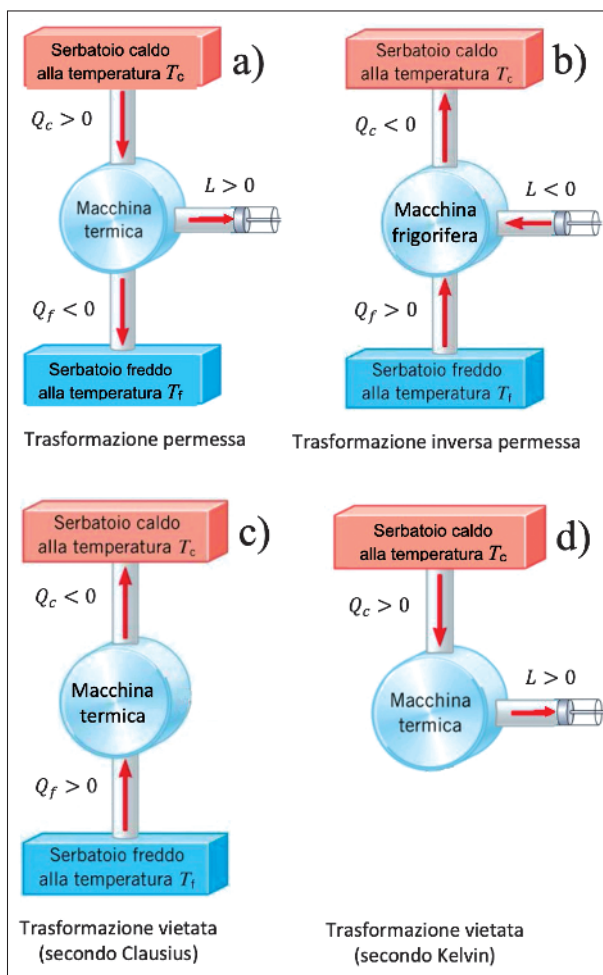


FIG. 9. Funzionamenti possibili e impossibili di una macchina termica in base al secondo principio della termodinamica.

sposizione, abbiamo $\eta = (E_{v,i} - E_{v,f}) / E_{v,i} = 1 - E_{v,f} / E_{v,i}$. Per ottenere la massima efficienza ($\eta = 1$) dovrebbe essere $E_{v,f} = 0$ oppure $E_{v,i} = \infty$, due condizioni chiaramente irrealistiche. Pertanto, anche nel caso ideale di assenza di attrito e di turbolenze indotte dalla rotazione, rimane $\eta < 1$ (ne abbiamo già parlato nelle *Spigolature* del n. 3 del 2023), lo stesso risultato ottenuto da Carnot in un quadro squisitamente termodinamico a dimostrazione dell'universalità delle leggi della termodinamica (si veda il livello avanzato).

Terminiamo questo livello base con un cenno superficiale al concetto di *entropia*. A metà del XIX secolo si rese necessario trovare una descrizione matematica accurata per descrivere il secondo principio i cui enunciati erano alquanto generici limitandosi ad indicare in quale direzione i fenomeni fisici evolvono spontaneamente. Nel 1856 Clausius fu in grado di definire una funzione matematica che chiamò entropia¹¹ e che indica questa direzione in quanto cresce durante l'evoluzione spontanea dei fenomeni. Si rese dunque possibile, p.e., descrivere matematicamente il flusso di calore da un corpo caldo ad uno freddo in termini di aumento di entropia.

¹¹ La parola entropia significa “cambiamento interno” dal greco εν, “dentro”, e τροπή, “cambiamento”.

Riprenderemo brevemente questo argomento nel livello avanzato e lo discuteremo approfonditamente nel prossimo numero.

Nel presente livello avanzato riprendiamo alcuni argomenti incontrati nel livello precedente quali l'equazione dei gas perfetti, il ciclo termico e l'entropia. Cominciamo dal primo.

Consideriamo una certa quantità di gas con parametri iniziali p_0 , V_0 e T_0 . Le eqq. (1) e (2) si possono scrivere come

$$pV = p_0 V_0 \quad (5)$$

$$\frac{V}{T} = \frac{V_0}{T_0} \quad (6)$$

Sottoponiamo prima il gas ad una trasformazione isoterma e poi ad una isobara. Durante la prima trasformazione il gas segue la legge di Boyle [eq. (5)] raggiungendo un volume $V'_0 = (p_0 V_0)/p$. Durante la successiva trasformazione isobara vale la legge di Charles [eq. (6)] per cui $V = (V'_0/T_0) T$. Sostituendo V'_0 con l'espressione ottenuta in precedenza abbiamo $V = (p_0 V_0)/(p T_0) T$. Finalmente, moltiplicando ambo i membri per p , arriviamo all'equazione dei gas perfetti

$$pV = \left(\frac{p_0 V_0}{T_0} \right) T. \quad (7)$$

È facile verificare che nel caso di trasformazioni isoterme, isobare e isocore si riottengono, rispettivamente, le eqq. (1), (2) e (3) (ponendo $T_0 = 273,15$ K). Inoltre, da questa equazione risulta evidente che $pV/T = \text{cost}$. D'altra parte il volume di un gas è proporzionale al numero di moli¹² n che contiene, pertanto la costante in questa equazione deve contenere tale numero. L'equazione dei gas perfetti può essere quindi scritta anche nella forma (comunemente utilizzata)

$$pV = nRT, \quad (8)$$

dove $R = 8,3145$ (J/mol K) è detta costante dei gas perfetti e si può dimostrare che si tratta di una costante universale.

Descriviamo ora un ciclo termico semplificato rispetto a quello di Carnot, ma ugualmente valido dal punto di vista didattico. La FIG. 10 rappresenta un semplice esempio di macchina in contatto termico con l'ambiente (che possiamo ritenere un termostato caldo a temperatura T_c) in quanto le pareti del cilindro non sono isolanti. Supponiamo che inizialmente il cilindro contenga gas a temperatura ambiente T_c e pressione p_i maggiore della

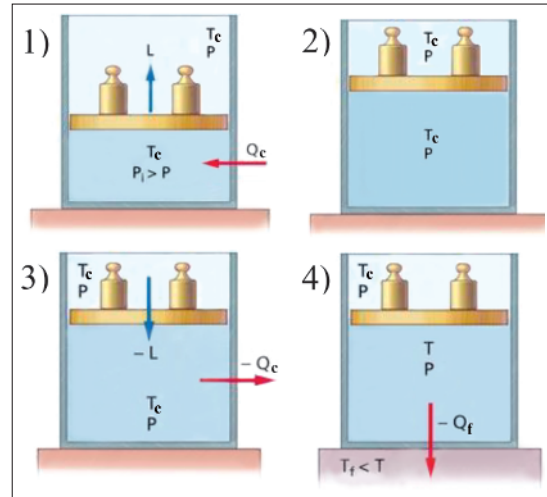


FIG. 10. Esempi di cicli termici eseguiti da una “macchina” costituita da un cilindro contenente un gas a contatto con un pistone. Il ciclo [1-2-3-1] non produce lavoro mentre il ciclo [1-2-4-1] sì (si veda il testo).

pressione esercitata dal pistone (e dall'atmosfera) sul gas stesso. Il gas si espande isotericamente assorbendo dall'ambiente una quantità di calore Q_c , e spinge il pistone verso l'alto compiendo un lavoro L_g verso l'esterno (fase 1 in figura). L'energia interna U resta invariata in quanto è direttamente proporzionale a T ; pertanto $\Delta U = 0$ e $L_g = Q_c > 0$ [eq. (4)]. Con l'espansione la pressione decresce [eq. (1)] fino ad eguagliare quella esterna e il pistone si arresta (fase 2). Perché il gas sia messo in condizione di produrre altro lavoro deve essere ricondotto nella condizione iniziale (fase 1) esercitando una pressione dall'esterno che lo comprima (fase 3). Questo però significa compiere sul pistone un lavoro L_a uguale – ma col segno opposto – a quello fatto dal gas durante la fase 1: $L_a = -L_g$. In definitiva il lavoro netto compiuto dal gas al termine del ciclo 1-2-3-1 è $L = L_g - |L_a| = 0$. Se però, arrivati alla fase 2, mettiamo il cilindro a contatto con un termostato a temperatura $T_f < T_c$ (fase 4) il gas si contrae [eq. (2)] e occorre compiere un lavoro $|L_a| < L_g$ per riportare il gas nello stato iniziale. Pertanto al termine del ciclo 1-2-4-1 si è prodotto un lavoro netto verso l'esterno $L = L_g - |L_a| > 0$. Al ripetersi dei cicli è possibile trasformare il moto alternativo del pistone nel moto circolare di una ruota mettendolo in contatto con quest'ultima tramite una biella. In analogia a quanto accade per la pala eolica (livello base), l'efficienza (ideale) della macchina, come mostrato da Carnot, è $\eta = 1 - |Q_f|/Q_c = 1 - T_f/T_c$ (la dimostrazione dell'ultimo passaggio è complessa e la omettiamo). Dunque, perché la macchina produca lavoro è necessario che parte del calore assorbito venga “perso” nel termostato freddo.

E veniamo infine all'entropia. Al tempo di Carnot le macchine a vapore potevano raggiungere solo

¹² Una mole di gas contiene un numero di atomi o molecole pari al numero di Avogadro $N_A = 6,022 \times 10^{23}$.

temperature di $T_c = 433 \text{ K}$ (160°C); considerando l'ambiente circostante come termostato freddo con $T_f = 293 \text{ K}$ (20°C) si ottiene un'efficienza ideale $\eta = 1 - 293/433 = 32\%$, ma la reale efficienza era al massimo del 6%. Questa discrepanza deriva dal fatto che nella realtà le macchine a vapore sperimentano attrito e dissipano calore nell'ambiente. Pertanto l'energia destinata a far muovere il pistone è inferiore a quella ideale e quella dissipata va a scaldare la parete del cilindro per poi essere irradiata via senza che vi sia possibilità di recuperarla

per produrre lavoro. Ora, come detto nel livello base, l'entropia aumenta durante l'evolversi di un sistema termodinamico. Pertanto, quando l'energia è tutta concentrata in una barra calda (p.e. il termostato in FIG. 9) l'entropia è bassa; ma quando poi si disperde nell'ambiente durante il funzionamento della macchina, l'entropia aumenta. Maggiore è la dispersione, maggiore è l'aumento di entropia e minore è l'efficienza e l'attitudine a produrre lavoro. Ma perché questo accade? Lo vedremo nel prossimo numero.

Annibale D'Ercole si è laureato in Fisica all'Università di Roma "La Sapienza". Astronomo associato presso l'INAF - Osservatorio di astrofisica e scienza dello spazio di Bologna (OAS), si occupa di simulazioni numeriche di idrodinamica, applicate alle nebulose e al gas interstellare delle galassie. È autore di numerosi articoli divulgativi pubblicati presso questa e altre riviste.