

I - LA TEMPERATURA

Il concetto di temperatura è intuitivo e associato alle sensazioni di "caldo" e "freddo". Perché il concetto di temperatura diventi, però, un concetto fisicamente ben definito è necessario individuare una opportuna procedura che permetta di definire la temperatura T di un corpo in modo oggettivo e riproducibile.

In primo luogo osserviamo che valgono alcune regole generali. In particolare se due corpi inizialmente a temperature diverse vengono posti in contatto (contatto termico) si osserva sempre che il corpo più caldo si raffredda mentre quello più freddo si riscalda finché i corpi raggiungono ~~la~~ stessa temperatura. Questa situazione viene detta di EQUILIBRIO TERMICO. Se $T_1 < T_2$ sono le temperature dei due corpi iniziali, all'equilibrio i corpi possiedono la stessa temperatura T_{eq} ($T_1 < T_{eq} < T_2$) intermedia fra le temperature iniziali. Come vedremo meglio nel seguito, durante questo processo, il corpo più caldo ha ceduto una certa quantità di calore Q al corpo più freddo.

II - I TERMOMETRI

Per poter definire in modo oggettivo la temperatura T di un corpo dobbiamo stabilire una opportuna procedura di misura, cioè utilizzare uno strumento di misura della temperatura. Un tale strumento viene detto TERMOMETRO. Tutti i termometri sfruttano la variazione di qualche proprietà fisica dei corpi con la temperatura. Praticamente presuppone grandezza fisica che caratterizza un corpo dipende dalla temperatura e, quindi, può essere utilizzata per la sua misura. I principali tipi di termometri sfruttano: 1) la variazione di volume di un solido o un liquido con la temperatura, 2) la variazione di volume (o di densità) di un gas 3) la variazione delle resistenze elettriche di un conduttore elettrico ecc.

A) Termometri a mercurio: La Temperatura CELSIUS.

Il termometro più comune (ma non il più preciso)

è il termometro a mercurio. Esso sfrutta il fatto che un liquido come il mercurio varia il suo volume al variare della temperatura. In particolare, il mercurio aumenta il volume all'aumentare della temperatura. La variazione di volume con la temperatura è piuttosto piccola. Per aumentare la sensibilità dello strumento si pone il mercurio in un sottile capillare di vetro (tubo cilindrico sottile) che termina in un bulbo di vetro come mostrato schematicamente in figura. Il volume interno al bulbo è molto maggiore del volume interno al capillare. Supponiamo che ad una temperatura T_1 il mercurio raggiunga una data altezza h_1 nel capillare. Se la temperatura viene aumentata, il volume occupato dal mercurio aumenta di una quantità ΔV . Dunque, se R è il raggio interno del capillare, il mercurio sale fino ad una nuova altezza h_2 tale che

$$\pi R^2(h_2 - h_1) = \Delta V \quad (1)$$

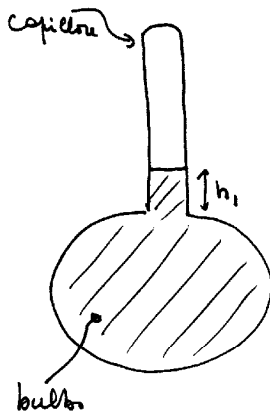


figura 1

Se facciamo l'ipotesi che ΔV sia proporzionale alla variazione di temperatura ΔT allora lo spostamento $\Delta h = h_2 - h_1$ è direttamente proporzionale alla variazione di temperatura. Per arrivare a definire un valore ben determinato della temperatura è necessario definire opportunamente una unità di misura.

Una unità di misura di temperatura molto usata è (SCALA CELSIUS) il grado centigrado che si indica con il simbolo $^{\circ}\text{C}$. Esso viene definito

nel seguente modo:

1) Si definisce temperatura $T = 0^{\circ}\text{C}$ la temperatura di equilibrio del ghiaccio in acqua a pressione atmosferica σ , in altre parole, la temperatura alla quale avviene la fusione del ghiaccio.

2) Si definisce temperatura $T = 100^{\circ}\text{C}$ quella di equilibrio fra acqua e vapore a pressione ambiente σ ,

in altre parole, la temperatura di ebollizione dell'acqua XXV ② a pressione atmosferica.

Se h_1 è l'altezza della colonna di mercurio a $T=0^\circ\text{C}$ e h_2 quella a $T=100^\circ\text{C}$ e se facciamo l'ipotesi che l'altezza h del mercurio vari linearmente con la temperatura, allora deve valere la relazione:

$$h_2 - h_1 : 100^\circ\text{C} = h - h_1 : T$$

$$\text{cioè } T = \frac{h - h_1}{h_2 - h_1} \times 100^\circ\text{C}$$

Dunque, dalla misura dello spostamento $h - h_1$ della colonna di mercurio dal livello h_1 , corrispondente a 0°C si ottiene una misura proporzionale della temperatura. In particolare, uno spostamento del mercurio pari a $\frac{1}{100}$ dell'intervallo $h_2 - h_1$, corrisponde ad una variazione di temperatura $\Delta T = 1^\circ\text{C}$.

Se l'ipotesi fatta (ΔV proporzionale a ΔT) fosse sempre valida, termometri costituiti da liquidi diversi darebbero la stessa temperatura. Ciò accade solo approssimativamente e piccole differenze possono essere osservate quando si utilizzano liquidi diversi. Ne deduciamo che la relazione $\Delta V \propto \Delta T$ è valida solo in modo approssimato per i liquidi.

B) Termometri a gas e scala di Kelvin

Lo studio dettagliato delle proprietà dei gas ha permesso di costruire termometri a gas che offrono molti vantaggi rispetto a quelli a liquido. I principali sono: 1) la misura della temperatura non dipende in modo apprezzabile dal tipo di gas usato 2) la misura di temperatura può essere effettuata in un intervallo molto esteso di temperature (un termometro a mercurio, ad esempio, non può essere usato a temperature inferiori al punto di congelamento che è -38.8°C).

le proprietà del gas che possono essere utilizzate sono: a) la variazione della pressione con la temperatura
b) la variazione del volume del gas con la temperatura.

Consideriamo, ad esempio, il termometro a gas a volume costante. In questo termometro, il gas è contenuto in un recipiente di volume costante & la sua pressione viene misurata con un manometro. Se la pressione del gas è sufficientemente piccola, la temperatura misurata non dipende dal tipo di gas. Sappiamo di avere un tale gas e di aver misurato la sua pressione a $T_1 = 0^\circ\text{C}$ e $T_2 = 100^\circ\text{C}$ (mettendo il gas in contatto con ghiaccio+acqua o acqua+vapore). Se facciamo l'ipotesi che la pressione sia una funzione lineare della temperatura, allora, se p è la pressione misurata alla temperatura incognita T , vale la relazione

$$T = \frac{p - p_1}{p_2 - p_1} \times 100^\circ\text{C} \quad (2)$$

dopo, la temperatura T in gradi Celsius sarà univocamente determinata se sono noti i valori di calibratura $p_1 = p(0^\circ\text{C})$ e $p_2 = p(100^\circ\text{C})$ e se viene misurata la pressione p .

Usando gas diversi, cambiano i valori di p_1 , p_2 e p ma il valore di T resta lo stesso (entro gli errori sperimentali). Questo è vero solo se i gas sono sufficientemente rarefatti.

Una proprietà molto importante che si ottiene dalla (2) è che, qualunque sia il gas utilizzato (purché la sua pressione sia sufficientemente piccola) la retta $p(T)$ che si ottiene riportando in un grafico i valori di p e di T per un dato gas interseca l'asse della temperatura sempre ad uno stesso valore della temperatura pari a $T^* = -273,15^\circ\text{C}$. Ciò

significa che la pressione di un gas perfetto a volume costante varia secondo la legge

$$p = \alpha (T_c - T^*) = \alpha (T_c + 273,15^\circ\text{C}) \quad (3)$$

dove T_c è la temperatura misurata in gradi Celsius

e α è una costante di proporzionalità che dipende dal tipo di gas (vedi figura 2) XXV (3)

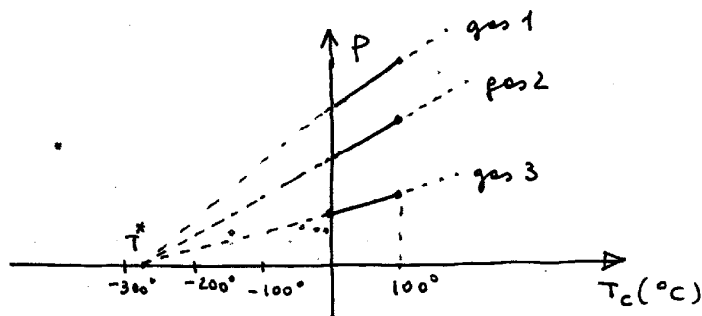


figura 2.

Questa proprietà fondamentale dei gas ha suggerito di utilizzare una nuova scala di temperature detta SCALA KELVIN o SCALA ASSOLUTA. L'unità di questa scala è il GRADO KELVIN (K) il cui valore è uguale al grado centigrado ($1 K = 1^\circ C$). In questa scala i punti di riferimento non sono più il punto di fusione del ghiaccio e il punto di ebollizione dell'acqua il cui valore dipendano dalla pressione atmosferica ma sono, rispettivamente, la temperatura $T^* = -273.15^\circ C$ e la temperatura T_T in cui si ha la coesistenza in equilibrio del ghiaccio, dell'acqua e del vapore d'acqua. Questa situazione si verifica solamente se la temperatura e la pressione del sistema (acqua, ghiaccio, vapore) assumono i valori $T_T = 0.01^\circ C$ e $p = 4.58 \text{ mm di mercurio}$.

Dunque, se T_c è la temperatura di un corpo espressa in gradi centigradi, allora la sua temperatura in gradi Kelvin è

$$T = T_c + 273.15 \quad (4)$$

Una legge fondamentale della termodinamica ottenuta dopo una lunga serie di esperimenti sperimentali è che la temperatura $T = 0 K = -273.15^\circ C$ è la minima temperatura possibile e non può mai essere raggiunta con nessuna situazione fisica. Questa temperatura viene detta lo ZERO ASSOLUTO.

In questo secolo sono state messe a punto complesse tecnologie che riescono a raffreddare un corpo fino a raggiungere valori di temperature estremamente vicini allo 0 assoluto. Il valore più piccolo oggi raggiunto è intorno a 10^{-6} K.

Negli Stati Uniti, e in altri paesi, al posto della scala centigrada viene utilizzata una diversa scala di temperature la SCALA FAHRENHEIT. Questa scala ha sia uno 0 diverso da quello Celsius che un diverso valore del grado. Infatti, un grado Fahrenheit ($1^{\circ}F$) corrisponde a $\frac{9}{5}$ di un grado Celsius, mentre la temperatura di fusione del ghiaccio è posta uguale a $32^{\circ}F$. Dunque, la temperatura in gradi Fahrenheit T_F è legata a quella Celsius T_C dalle relazioni:

$$T_F = \frac{9}{5} T_C + 32^{\circ}F \tag{5}$$

Ne consegue che la temperatura di ebollizione dell'acqua in gradi Fahrenheit è

$$T_F = \left(\frac{9}{5} \cdot 100 + 32\right)^{\circ}F = 212^{\circ}F \tag{6}$$

Esercizio: lo studente trovi a quanti gradi Fahrenheit corrisponde la temperatura di fusione del mercurio $T_f = -39^{\circ}C$ e a quanti gradi Kelvin.

III - DILATAZIONE TERMICA DI SOLIDI E LIQUIDI

XXV

④

I corpi solidi o liquidi tendono normalmente ad aumentare il proprio volume all'aumentare della temperatura. Altresimile, in effetti, visto come questa proprietà può essere sfruttata per la misura della temperatura.

Consideriamo, ad esempio, un cubetto di materiale solido di lato L_0 a temperatura T_0 . Sperimentalmente si osserva che, se la temperatura viene variata di una piccola quantità ΔT allora anche la lunghezza del cubo varia di una quantità ΔL che è proporzionale alla lunghezza iniziale L_0 e alle variazioni di temperatura ΔT , cioè

$$\Delta L = \bar{\alpha} L_0 \Delta T \quad (7)$$

dove $\bar{\alpha}$ è un coefficiente di proporzionalità che viene detto coefficiente medio di dilatazione lineare. Dalla (7) si deduce che α ha la dimensione dell'inverso di una temperatura cioè si misura in $(^{\circ}\text{C})^{-1}$ o K^{-1} .

La relazione (7) è tanto più accurata quanto più ΔT è piccolo e diventa praticamente esatta nel limite $\Delta T \rightarrow 0$. Dunque, se $L(T)$ è la lunghezza del corpo in funzione della temperatura, definiremo coefficiente di dilatazione lineare alla temperatura T il coefficiente:

$$\alpha = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT} \quad (8)$$

Se la lunghezza del cubetto di materiale varia con la temperatura secondo la legge (7), significa che anche il suo volume cambia. Infatti, il volume iniziale è $V_0 = L_0^3$ mentre quello finale è $V = (L_0 + \Delta L)^3$ cioè $V = L_0^3 + 3L_0^2 \Delta L + 3L_0 \Delta L^2 + \Delta L^3$. D'altra parte, ΔL è, normalmente, estremamente più piccolo di L_0 , dunque $\Delta L^3 \ll 3L_0 \Delta L^2 \ll 3L_0^2 \Delta L$. Ciò significa che i contributi in ΔL^3 e ΔL^2 nell'espressione di V sono trascurabili e

$$V \approx L_0^3 + 3L_0^2 \Delta L$$

XXV 4'

Daunque, la variazione relativa del volume dovuta alla variazione di temperatura ΔT è:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{V - V_0}{V_0} = \frac{L_0^3 + 3L_0^2 \Delta L - L_0^3}{L_0^3} \approx 3 \frac{\Delta L}{L_0}$$

ma, allora, dalle (7) si deduce

$$\frac{\Delta V}{V_0} = 3 \bar{\alpha} \Delta T$$

cioè la variazione di volume ΔV è proporzionale alla variazione di temperatura e al volume iniziale con un coefficiente di proporzionalità $\bar{\alpha}_V = 3\bar{\alpha}$ che viene detto coefficiente medio di dilatazione volumetrica

$$\Delta V = \bar{\alpha}_V V_0 \Delta T = 3\bar{\alpha} V_0 \Delta T \quad (9)$$

Come nel caso precedente, possiamo definire il coefficiente di dilatazione volumetrica alla temperatura T come

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} = 3\alpha$$

dove $V = V(T)$ è il volume in funzione della temperatura.

In figura 3 è rappresentato un possibile andamento di $V(T)$.

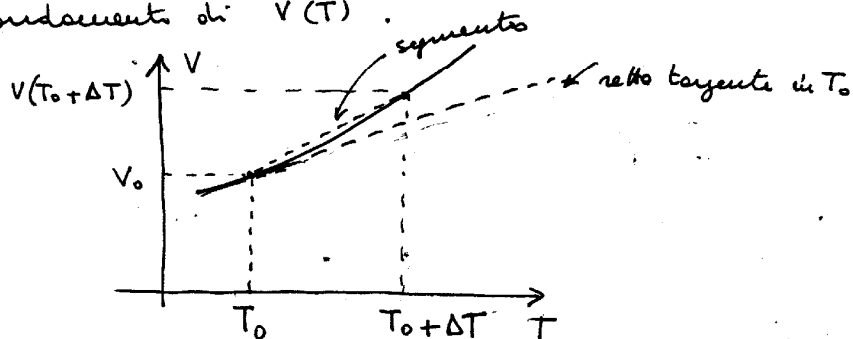


figura 3

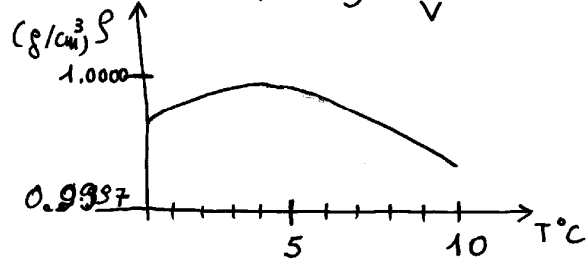
$(\bar{\alpha}_V V_0)$ nell'intervallo di temperature $T_0, T_0 + \Delta T$ corrisponde alla pendenza del segmento congiungente i punti (T_0, V_0) e $(T_0 + \Delta T, V(T_0 + \Delta T))$, mentre $(\alpha_V V)$ corrisponde alla pendenza della retta tangente in $T = T_0$.

La stragrande maggioranza dei materiali ha un coefficiente α (XXV) (5) di dilatazione termica (volumetrica o lineare) positivo. Ciò significa

- che il volume di un corpo tende normalmente ad aumentare all'aumentare della temperatura ($\frac{\Delta V}{V_0} = \alpha \Delta T$ è maggiore di zero se $\Delta T > 0$). Questo comportamento può essere facilmente compreso se si tiene conto del fatto che, come vedremo fra poco, la temperatura T assoluta di un corpo è direttamente proporzionale all'energia cinetica media delle sue molecole. Consideriamo, ad esempio, un solido cristallino. In tale materiale le molecole sono disposte in modo regolare l'una vicino all'altra su un RETICOLO ORDINATO. In particolare, secondo la meccanica classica, alla temperatura di 0 gradi Kelvin, le molecole sono ferme con i loro centri di massa che occupano posizioni regolari su un reticolo. Se l è la distanza fra ~~due~~ i centri di massa di due molecole vicine, allora lo spazio a disposizione di ciascuna molecola a $T=0\text{ K}$ è $V=l^3$. All'aumentare della temperatura, le molecole acquistano una energia cinetica media che cresce all'aumentare di T . Ciò significa che i centri di gravità delle molecole non restano più fermi nelle posizioni originarie di equilibrio stabile, ma oscillano. Se le forze fra le molecole fossero di tipo elastico, cioè dipenderebbero in modo proporzionale dallo spostamento della molecola rispetto alle posizioni di equilibrio ($F_x = -K(x-x_0)$), le molecole oscillerebbero in modo armonico e, quindi, la loro distanza relativa varierebbe fra un valore minimo $l - \Delta l$ ed un massimo $l + \Delta l$. In tali condizioni, il volume medio a disposizione di ciascuna molecola resterebbe $V=l^3$ e, quindi, non si avrebbe nessuna dilatazione. In realtà, le interazioni fra le molecole sono non-lineari, cioè $F_x \neq -K(x-x_0)$. Ciò fa sì che la forza necessaria per allontanare due molecole di una data quantità è minore (di modulo) di quella necessaria per avvicinarle della stessa quantità. Ne consegue che, per $T > 0\text{ K}$, le molecole oscillano fra un valore minimo $l - \Delta l_{\min}$ ed

un valore minimo $l + \Delta l_{max}$ con $\Delta l_{max} > \Delta l_{min}$. XXV (5')
 Dunque, la distanza media fra le due molecole è maggiore di l e cresce all'aumentare di T , cioè $\alpha > 0$.

Esiste, però, un caso particolarmente importante in cui α non è positivo. Questo è il caso dell'acqua che mostra un comportamento del tutto inusuale. Fra 0 e 4°C il volume occupato da una data massa decrece ($\alpha < 0$) all'aumentare di T e raggiunge un valore minimo a $T \sim 4^\circ\text{C}$ per poi iniziare a crescere per $T > 4^\circ\text{C}$ ($\alpha > 0$). Ciò significa che la densità dell'acqua $\rho = \frac{M}{V}$ ha il comportamento mostrato in figura:



Si noti che le variazioni sono molto piccole e che, con buone approssimazioni si può considerare $\rho \approx 1 \text{ g/cm}^3$ in tutto l'intervallo di temperature.

Si osserva che i coefficienti di dilatazione dei corpi dipendono notevolmente dal loro stato di aggregazione: stato solido, liquido e gassoso. Normalmente i coefficienti dei solidi sono dell'ordine di $10^{-5} (\text{°C})^{-1}$, quelli dei liquidi dell'ordine di $10^{-4} (\text{°C})^{-1}$, quelli dei gas dell'ordine di $10^{-3} (\text{°C})^{-1}$ e anche meno.

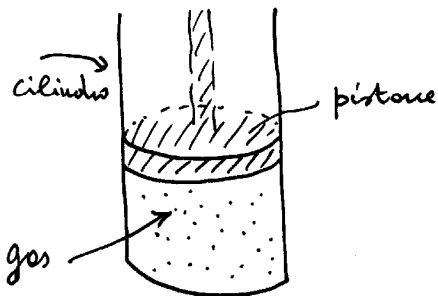
Per farsi un'idea dei coefficienti di dilatazione tipici dei materiali di uso comune, si consiglia lo studente di guardare le relative tabelle nel libro di testo.

La dilatazione termica dei corpi è un'importante fattore che va sempre tenuto presente per molte attività pratiche e per evitare spiacevoli inconvenienti.

Ad esempio, quando si costruisce un ponte, si deve fare molta attenzione a lasciare spazi liberi fra le diverse sezioni di ponte. In tal modo, le dilatazioni dovute ad aumenti di temperatura e le contrazioni dovute a diminuzioni di temperatura non provocano nessun danneggiamento di ponte. Per lo stesso motivo, anche i binari delle ferrovie vengono montati lasciando un opportuno spazio libero fra un binario e il successivo in modo da lasciare una certa libertà di dilatazione ai binari stessi.

IL COMPORTAMENTO MACROSCOPICO DEI GAS PERFETTI

Si consideri un gas contenuto in un cilindro chiuso alla sommità da un pistone che può scivolare liberamente all'interno del cilindro. In condizioni di equilibrio termico



e meccanico, la temperatura T , la pressione p in ogni punto del gas avente volume V , hanno lo stesso valore. Dunque, lo STATO di equilibrio del gas è individuato univocamente dai tre parametri p, V e T . In generale, si trova sperimentalmente che, all'equilibrio, i tre parametri p, V e T non sono indipendenti ma devono soddisfare una relazione

matematica del tipo:

$$f(p, V, T) = 0 \quad (10)$$

che viene detta "EQUAZIONE DI STATO DEL GAS". Dalla (10) si deduce che lo STATO di EQUILIBRIO di un gas è individuato da due soli parametri (p e V oppure p e T oppure V e T).

Infatti, se, ad esempio, sono noti p e V , allora la temperatura T può essere calcolata direttamente utilizzando la (10).

Se il gas è sufficientemente rarefatto, l'equazione di stato diventa estremamente semplice ed è data dalla

"EQUAZIONE DI STATO DEI GAS PERFETTI" in eq(11)

$pV = nRT$ (11) XXV (6)
 dove T è la temperatura espressa in KELVIN (!!!) e
 dove n è il numero di moli di un gas. Ricordiamo che una MOLE
 è una quantità di gas contenente un numero di Avogadro di molecole:

$$N_A = 6.023 \times 10^{23} \text{ Molecole.}$$

Le masse di una mole è uguale al peso molare che tipicamente
 viene espresso in grammi. Ricordiamo che, ad esempio, l'idrogeno,
 che è costituito da una molecola biatomica (H_2), ha peso molare
 $M_H \approx 2 \text{ g}$, mentre l'ossigeno (O_2) ha peso molare $M_O \approx 32 \text{ g}$.
 Ciò significa che se m è la massa di un dato gas e
 M il peso molare delle corrispondenti molecole, allora

$$n = \frac{m}{M}$$

R in eq. (11) è una costante universale cioè una costante
 valida per qualunque tipo di gas il cui valore è

$$R = 8.31 \frac{\text{J}}{\text{mole K}} \quad (12)$$

R viene detta comunemente costante universale dei gas.
 L'equazione di stato (11) può anche essere scritta in una
 forma equivalente in termini del numero totale di molecole N
 presenti nel gas. Infatti, $n = \frac{N}{N_A}$ e l'equazione (11) diventa

$$pV = N k_B T \quad (13)$$

dove abbiamo definita una nuova costante

$$k_B = \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \quad (14)$$

detta COSTANTE DI BOLTZMANN.

L'equazione di stato (eq. (11)) stabilisce una relazione
 (per una data quantità di gas ($n = \text{fissato}$)) fra i tre parametri
 termodinamici V , p e T quando il gas si trova in
 condizioni di equilibrio. Dunque, se due di questi parametri
 vengono fissati, allora il terzo parametro deve assumere
 all'equilibrio il valore che risolve la (11). Dunque,
 per descrivere lo stato di equilibrio di un gas è sufficiente
 conoscere due parametri (V e T , V e p , p e T).

Ad esempio, un modo per rappresentare lo stato di equilibrio di un gas può essere quello di riportare i valori di p e V in un grafico come mostrato in figura 5 (diagramma $p-V$)

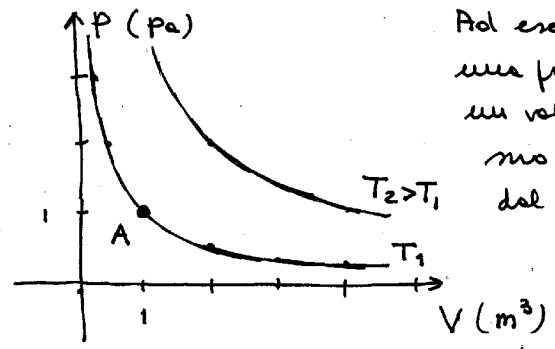


figura 5

Ad esempio, se il gas ha una pressione $p=1 \text{ Pa}$ e un volume $V=1 \text{ m}^3$, il suo stato è rappresentato dal punto A in figura.

Se il numero di moli contenute nel gas è n ed è noto, allora la temperatura T_1

corrispondente allo stato rappresentato dal punto A è data dal valore $T_1 = \frac{pV}{nR}$ che si ottiene utilizzando l'eq. (11).

Se la pressione del gas viene variata (ad esempio variando la pressione applicata sul pistone in figura 4) ma la temperatura viene mantenuta costante (mettendo il sistema all'interno di un sistema termostatico opportuno), allora il volume deve variare in modo che $V = \frac{nRT_1}{p}$. Dunque, poiché $nRT_1 = \text{costante}$, il volume varia $\frac{1}{p}$ in modo inversamente proporzionale alla pressione. Dunque, la curva pV che corrisponde a stati del gas alla stessa temperatura è una iperbole (curve continue in figura 5) detta anche CURVA ISOTERMA. In figura 5 sono rappresentate due diverse isoterme corrispondenti alle temperature T_1 e T_2 con $T_2 > T_1$, per uno stesso gas.

È importante ricordare che la rappresentazione dello stato di un gas con un punto in un diagramma $p-V$ o, equivalentemente in un diagramma $p-T$ o $V-T$, è possibile solamente se il gas si trova in una situazione di equilibrio termodinamico. È solo in queste condizioni, infatti, che i parametri p e T per il gas sono univocamente

Ad esempio, un modo per rappresentare lo stato di equilibrio di un gas può essere quello di riportare i valori di p e V in un grafico come mostrato in figura 5 (diagramma $p-V$)

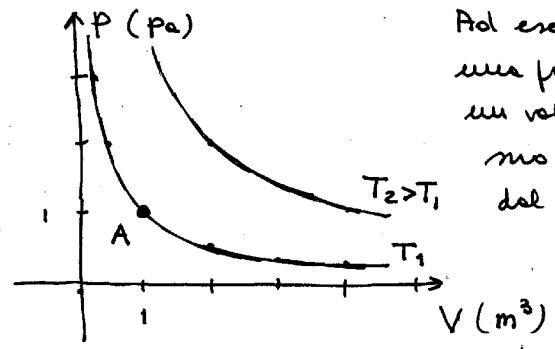


figura 5

Ad esempio, se il gas ha una pressione $p=1 \text{ Pa}$ e un volume $V=1 \text{ m}^3$, il suo stato è rappresentato dal punto A in figura.

Se il numero di moli contenute nel gas è n ed è noto, allora la temperatura T_1

corrispondente allo stato rappresentato dal punto A è data dal valore $T_1 = \frac{pV}{nR}$ che si ottiene utilizzando l'eq. (11).

Se la pressione del gas viene variata (ad esempio variando la pressione applicata sul pistone in figura 4) ma la temperatura viene mantenuta costante (mettendo il sistema all'interno di un sistema termostatico opportuno), allora il volume deve variare in modo che $V = \frac{nRT_1}{p}$. Dunque, poiché $nRT_1 = \text{costante}$, il volume varia $\frac{1}{p}$ in modo inversamente proporzionale alla pressione. Dunque, la curva pV che corrisponde a stati del gas alla stessa temperatura è una iperbole (curve continue in figura 5) detta anche CURVA ISOTERMA. In figura 5 sono rappresentate due diverse isoterme corrispondenti alle temperature T_1 e T_2 con $T_2 > T_1$, per uno stesso gas.

È importante ricordare che la rappresentazione dello stato di un gas con un punto in un diagramma $p-V$ o, equivalentemente in un diagramma $p-T$ o $V-T$, è possibile solamente se il gas si trova in una situazione di equilibrio termodinamico. È solo in queste condizioni, infatti, che i parametri p e T per il gas sono univocamente

definiti. Se il sistema, infatti, non è in condizioni XXV
di equilibrio termico, punti diversi del gas possono avere
temperature diverse e, in tal caso non si può parlare di una
data temperatura T per il gas. Analogamente, come abbiamo
visto nella lezione precedente, la pressione p in un gas è
uguale in ogni punto solo se il sistema è in equilibrio meccanico,
cioè ogni volumetto di gas è mediamente fermo. Supponiamo,
ad esempio di avere un gas contenuto in un cilindro come in figura
4 e una volta immerso in un termostato a temperatura T .
Sia V_0 il volume iniziale del gas. In queste condizioni, all'equi-
librio il pistone dovrà esercitare sul gas una pressione p_0
tale da soddisfare l'eq. (11). Supponiamo, ora, di applicare improv-
visamente una pressione maggiore sul pistone. In tal caso,
il pistone si solleva e il volume del gas si riduce. Durante
questo processo alcune molecole di gas verranno spinte verso il basso
e il gas si metterà, perciò, in movimento. Come vedremo nel
seguente, anche la temperatura nei vari punti del gas tenderà
a crescere. Questa situazione è, perciò, di non equilibrio dunque
la pressione del gas potrà essere diversa da punto a punto
ed avere un valore diverso da quello dato dalla legge dei gas
perfetti. Se, però, si aspetta un tempo sufficiente (che dipende
dalle caratteristiche del sistema in esame) il movimento interno
del gas si ridurrà gradualmente fino a cessare completamente
e la temperatura in ogni suo punto raggiurerà uno stesso
valore T uguale a quello del termostato in cui il sistema è
immerso (equilibrio termico). In queste condizioni, se p
è la pressione esercitata dal pistone, essa dovrà essere uguale
a quella del gas (il pistone è in equilibrio) e ^{il volume} sarà quello
dato dalla legge (11). Solamente in questa situazione
sarà possibile rappresentare lo stato del sistema con un
punto nel piano $p-V$. Il tempo caratteristico con cui
un sistema che si trova fuori dall'equilibrio raggiunge la
situazione di equilibrio viene detto TEMPO DI RILASSAMENTO τ .
Ogni sistema fisico è caratterizzato da un ben preciso tempo
di rilassamento.

Per questo appena detto, se si varia la pressione applicata dall'esterno su un gas, il sistema che si trova inizialmente in uno stato di equilibrio individuato, ad esempio, da un punto $P \equiv (V_0, p_0)$ nel piano $p-V$, passa, attraverso una serie di stati di non equilibrio, ad una nuova situazione di equilibrio individuata da un diverso punto $Q \equiv (V, p)$ che soddisfa ancora l'eq. (11). La trasformazione che porta il sistema da P a Q non è rappresentata da una curva continua nel piano $p-V$ perché gli stati intermedi non hanno pressione e temperatura ben definite. Supponiamo, ora, però, che il sistema si trovi inizialmente in una situazione di equilibrio individuata dal punto $P \equiv (V_0, p_0)$ e che la pressione applicata sul pistone venga variata in modo estremamente lento dimodoché il sistema raggiunga la pressione finale p corrispondente al punto Q in un tempo molto maggiore del suo tempo di rilassamento τ .

In tal caso, ad ogni istante il gas ha tempo sufficiente per portarsi nella sua configurazione di equilibrio. Ciò significa che, istante per istante, la pressione e la temperatura del gas hanno un valore unico e ben definito e soddisfano la legge dei gas perfetti. Dunque, una trasformazione di questo tipo avviene per passaggi successivi attraverso stati di equilibrio individuati da punti vicini nello spazio $p-V$. La trasformazione è, perciò, rappresentabile con una curva continua che collega i punti P e Q nel piano $p-V$. Una tale trasformazione continua viene detta TRASFORMAZIONE REVERSIBILE perché è sempre possibile tornare indietro ripercorrendo la trasformazione passando per gli stessi stati di equilibrio intermedi.

Una trasformazione che avviene, invece, passando attraverso situazioni di non equilibrio viene detta IRREVERSIBILE e non può essere rappresentata da una curva continua. Inoltre, non è possibile ritornare al punto di partenza ripassando per le stesse configurazioni presenti in precedenza.

Esercizio: Una bottiglia di volume 0.3 l si trova alla temperatura $T = 27^\circ\text{C}$ e contiene aria alla pressione atmosferica $p_0 = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$. La temperatura della bottiglia aumenta fino a 200°C . Quale è la pressione dell'aria all'equilibrio?

Soluzione: Si conosce pressione $p_0 = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$, volume $V_0 = 0.3 \text{ l} = 300 \text{ cm}^3 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ e temperatura $T_0 = 27^\circ\text{C} = 300 \text{ K}$ iniziali. Dunque

$$nR = \frac{p_0 V_0}{T_0} = \text{costante}$$

è noto. Alla temperatura T , il volume è invariato (ritrovare la piccola dilatazione della bottiglia) dunque la pressione deve variare in modo che resti costante nR .

Dunque

$$\frac{p V_0}{T} = \frac{p_0 V_0}{T_0} \Rightarrow p = p_0 \frac{T}{T_0}$$

essendo $T = 200 + 273 = 473 \text{ K}$ si trova

$$p = \frac{473}{300} \cdot 1.01 \times 10^5 \text{ Pa} = 1.59 \times 10^5 \text{ Pa}$$

Esercizio - Nel caso precedente, ammettendo che il coefficiente di dilatazione lineare medio del vetro della bottiglia sia $\bar{\alpha} = 9 \times 10^{-6} (\text{C}^\circ)^{-1}$, si determini la pressione finale e la sua differenza con quella determinata nel caso precedente.

Soluzione: si ripetono i ragionamenti fatti nell'esempio precedente ma, questa volta il volume finale non è uguale a V_0 ma

$$V = V_0 + \Delta V = V_0 + 3 V_0 \bar{\alpha} \Delta T = V_0 (1 + 3 \bar{\alpha} \Delta T)$$

dove $\Delta T = T - T_0$ e dove il coefficiente 3 deriva dal fatto che il coefficiente di espansione volumetrica è $\bar{\alpha}_V = 3 \bar{\alpha}$.