

40. Introduzione alla termodinamica

La termodinamica è quella parte della fisica che studia i fenomeni nella cui descrizione entrano in modo essenziale idee come “temperatura” e “calore.” È ben chiaro che questa non può essere una definizione, perché uno degli scopi di partenza della termodinamica è quello di definire con precisione tali concetti; ma serve per introdurre l’argomento.

In realtà la portata della termodinamica è molto più ampia di quanto potrebbe sembrare, perché gli aspetti termodinamici nei fenomeni fisici, chimici, biologici, ecc. sono quasi onnipresenti, anche dove non sono evidenti a prima vista. Vedremo nel seguito che un aspetto caratteristico della termodinamica è l’attenzione agli scambi di energia in cui intervengono fenomeni termici. Solo quando saremo più avanti nello studio, potremo però cogliere il carattere di generalità posseduto dalle leggi e dai metodi della termodinamica.

Cenno storico

Iniziamo con una panoramica storico-fenomenologica. La distinzione fra temperatura e calore è abbastanza recente (Black, ~1750) e ha richiesto:

- che si perfezionassero strumenti di misura (termometri e calorimetri), capaci di far uscire dal puro ambito delle sensazioni
- che si raccogliessero dati sperimentali sufficienti a formulare le prime leggi
- che si costruisse l’astrazione necessaria a separare i fatti termici dal complesso dei fenomeni.

Basti ricordare che i primi termometri fatti come li conosciamo oggi furono costruiti, dagli Accademici del Cimento, intorno al 1650 (per questa ragione furono a lungo noti in Europa come “termometri fiorentini”).

Dunque la fisica del calore muoveva appena i primi passi quando la meccanica era già a uno stadio di sviluppo avanzato: si può dire che *grosso modo* la termodinamica abbia avuto un secolo di ritardo sulla meccanica. Vedremo che non pochi concetti fondamentali sono stati chiariti solo alla fine del secolo scorso, e alcuni addirittura in questo secolo. Per di più, non è azzardato dire che vi sono problemi ancora aperti, ai quali potremo accennare solo alla fine di queste lezioni.

Equilibrio termico e temperatura

Per affrontare il nostro tema sono fondamentali i concetti di *equilibrio interno di un corpo* (più esattamente di un *sistema termodinamico*), di *contatto termico fra due corpi* e di *equilibrio termico*.

Prendiamo in considerazione un corpo isolato, ossia non soggetto ad azioni esterne, e supponiamo che all’inizio dell’esperimento esso non sia in equilibrio:

ciò vuol dire che al suo interno qualcosa “si muove” (in senso generico: si trasforma, si evolve . . .). È un fatto sperimentale che dopo un certo tempo più o meno lungo il movimento si attenua e infine cessa: si dice che il corpo ha raggiunto l'*equilibrio interno*.

Nota: In realtà non è necessario che il corpo sia isolato in senso stretto perché si raggiunga l'equilibrio; ma per ora è meglio non avere troppe preoccupazioni di generalità, e illustrare solo gli aspetti essenziali.

Esempi:

- Se metto in oscillazione un pendolo in uno spazio contenente un gas, esso finisce per fermarsi.
- Lo zucchero che ho versato nel tè si scioglie e si distribuisce uniformemente, anche senza bisogno di mescolare (ci vorrà solo più tempo).
- Se faccio cadere una goccia d'inchiostro in un bicchiere d'acqua la vedo diffondersi in tutto il liquido, fino a non poterla più distinguere.
- Se avvio una qualsiasi reazione chimica in un ambiente chiuso, trovo che finisce per arrestarsi.
- Se produco un suono in un ambiente, sento che esso gradatamente si spegne.
- Se compro una pila, mi accorgo che “si scarica,” anche senza usarla.

Da tutti questi esempi si vede che fin dall'inizio della termodinamica sono importanti proprio quegli aspetti della realtà che nella meccanica costituiscono un disturbo e una complicazione: gli attriti, gli effetti dissipativi. . .

Se il sistema contiene due corpi, ciascuno inizialmente all'equilibrio, vi è una forma particolare d'interazione fra di loro, in cui non avvengono spostamenti di materia, ma i due corpi cambiano il loro stato iniziale e raggiungono un nuovo equilibrio: questo è il *contatto termico*. (Non possiamo definire il contatto termico dicendo che “passa calore,” se non sappiamo che cos'è il calore!) Il nuovo equilibrio si chiama *termico*, per distinguerlo da altre possibilità: meccanico (non ci sono spostamenti di masse) elettrostatico (non si muovono cariche) chimico (non ci sono reazioni in corso). Due corpi in equilibrio termico possono non essere in equilibrio da altri punti di vista: ad es. può esserci un sottile isolante che impedisce il passaggio delle cariche, o una parete che separa diversi reagenti, ecc. È un fatto sperimentale che l'equilibrio termico è *transitivo*:

Se un corpo A è in equilibrio termico con un corpo B, e B è in equilibrio termico con C, ponendo A e C in contatto termico essi risultano ancora in equilibrio termico.

Questo prende il nome di “postulato zero” o “zeresimo principio” della termodinamica: la ragione del nome è che la sua necessità logica è stata riconosciuta soltanto in questo secolo (Caratheodory), molto dopo degli altri due principi.

La transitività ci mostra che l'equilibrio termico è una relazione di equivalenza, e possiamo perciò attribuire una proprietà comune a tutti i corpi in equilibrio termico: questo (da un punto di vista logico) è il primo passo verso

l'idea di *temperatura*. Tuttavia in tal modo non si dà ancora una misura della temperatura (o come meglio si dice una “scala”); anzi, non è definito neppure un ordinamento: quali corpi sono a temperatura più alta e quali a temperatura più bassa?

All'ordinamento si può arrivare in questo modo: se due corpi sono inizialmente a temperatura diversa (non sono in equilibrio termico) diciamo che la temperatura di equilibrio è *intermedia* fra le due. Se si vuol essere rigorosi ci sono alcune cose da sistemare, ma l'idea è chiara... Resta ancora indefinito l'*alto* e il *basso* della scala, ma questo è ormai solo questione di convenzioni: non ci sarebbe niente di assurdo a capovolgere le scale cui siamo abituati, solo che non c'è ragione di farlo!

Le cosiddette “scale empiriche” di temperatura si basano sull'adozione di un determinato tipo di termometro (ad es. quello a mercurio) e non hanno alcun valore fondamentale: sono certamente corrette quanto all'ordinamento, ma lasciano impregiudicata la questione se “i gradi di temperatura siano tutti uguali.” Si potrebbe anzi credere che la questione sia priva di senso, ma vedremo che non è così.

La dilatazione termica

Da un punto di vista pratico, la misura della temperatura si basa sempre sul fatto che si riesca a identificare qualche proprietà fisica di un corpo che dipenda solo dalla temperatura (almeno in condizioni controllate). L'esempio più comune è il volume, che per la gran parte delle sostanze aumenta con la temperatura (si dovrebbe dire più correttamente che la densità è funzione decrescente della temperatura). Occorre però precisare le condizioni esterne, e in particolare la pressione: questo è specialmente vero per i gas, dato che la densità dipende anche fortemente dalla pressione (la dipendenza è molto minore per solidi e liquidi).

La variazione del volume con la temperatura si chiama *dilatazione termica*. Si esprime quantitativamente col coefficiente di dilatazione termica α , definito da

$$\alpha \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{V} \frac{dV}{dt}. \quad (40-1)$$

Spieghiamo: dalla (40-1) segue $dV/dt = \alpha V$ e quindi

$$V(t) = V(t_0) + \alpha(t_0)V(t_0)(t - t_0) + o(t - t_0)$$

da cui la relazione approssimata

$$V(t) = V(t_0) [1 + \alpha(t_0)(t - t_0)]. \quad (40-2)$$

Nelle formule abbiamo usato t per indicare una qualsiasi temperatura empirica, e abbiamo esplicitato il fatto che in genere α dipenderà dalla temperatura.

Nelle applicazioni pratiche che richiedano una certa precisione la (40-2) può essere insufficiente; allora si usa spesso una legge empirica di dilatazione, che di solito prende la forma di un polinomio:

$$V(t) = V(t_0) [1 + \alpha (t - t_0) + \beta (t - t_0)^2 + \dots].$$

Non possiamo dare al momento una precisa definizione metrologica delle scale di temperatura: ricordiamo solo che nel SI la temperatura è grandezza fondamentale, per cui il coefficiente di dilatazione ha dimensioni $[t]^{-1}$ (attenzione: qui t indica la temperatura, non il tempo, che nella termodinamica non interviene quasi mai).

Ecco alcuni dati numerici di coefficienti di dilatazione a temperatura ambiente (le unità sono $^{\circ}\text{C}^{-1}$):

vetro di quarzo	$1.7 \cdot 10^{-6}$
invar	$3.8 \cdot 10^{-6}$
vetro comune	$\sim 3 \cdot 10^{-5}$
ferro	$3.6 \cdot 10^{-5}$
alluminio	$7.5 \cdot 10^{-5}$
mercurio	$1.8 \cdot 10^{-4}$
acqua	$2.1 \cdot 10^{-4}$
gas	$3.4 \cdot 10^{-3}$

Occorre tener presente che nella maggior parte dei casi si tratta di dati solo indicativi, perché si hanno notevoli variazioni con la composizione (nel caso del vetro o delle leghe) o a causa d'impurità (metalli). L'*invar* è una lega composta prevalentemente di ferro e nichel, usata appunto per la sua piccola dilatazione termica.

Un esame a parte merita il caso dei gas, per due motivi:

- si può dare un unico coefficiente di dilatazione per tutti i gas, perché le misure mostrano che le differenze sono piccole (si tratta di una notevole proprietà della materia allo stato gassoso)
- bisogna invece ricordare che le misure vanno fatte *a pressione costante*.

Per mostrare la dipendenza di α dalla temperatura, citiamo il caso dell'acqua, che presenta una delle rare anomalie: il suo coefficiente di dilatazione diventa addirittura *negativo* a basse temperature (sotto 4°C). In dettaglio, α va da $-6.8 \cdot 10^{-5}$ a 0°C fino a $7.5 \cdot 10^{-4}$ a 100°C . Nello stesso intervallo di temperature, il mercurio va da $1.815 \cdot 10^{-4}$ a $1.797 \cdot 10^{-4}$. Questo mostra che un termometro a mercurio definisce una scala molto vicina a quella centigrada.

Problema: Una legge di dilatazione esattamente lineare non comporta α costante, ma dV/dt costante, e quindi $\alpha \propto 1/V$ (v. la (40-1)). La densità del mercurio fra 0 e 100°C diminuisce dell'1.8%. Si può dire che la dilatazione è lineare? con quale approssimazione?

Quelli che abbiamo usato sono i coefficienti di dilatazione *di volume*: per i solidi si definiscono anche i coefficienti *lineari*, che si riferiscono alla variazione di lunghezza, e per noi avranno poco interesse.

Come per il volume, si possono definire coefficienti di variazione con la temperatura per altre grandezze: ad es. la resistenza elettrica. Anche questa aumenta con la temperatura nei metalli, mentre diminuisce (di solito) nei semiconduttori e nelle soluzioni ioniche.

Aspetti quantitativi dell'equilibrio termico: la capacità termica

Abbiamo visto che mettendo in contatto termico due corpi a diversa temperatura si raggiunge un equilibrio a una temperatura intermedia: la domanda naturale è quale sia questa temperatura di equilibrio. Gli esperimenti danno la seguente risposta (semplicistica, o di prima approssimazione):

Se i due corpi a contatto sono della stessa sostanza (ad es. due masse d'acqua mescolate) la temperatura d'equilibrio è la *media pesata* delle temperature iniziali:

$$t_{\text{eq}} = \frac{m_1 t_1 + m_2 t_2}{m_1 + m_2}. \quad (40-3)$$

Perciò mescolando masse uguali di acqua, una a 20 °C e l'altra a 80 °C si otterrà acqua a 50 °C.

Le cose vanno diversamente se i corpi in contatto sono di sostanze diverse: se il corpo caldo dell'esempio precedente non è acqua ma piombo, la temperatura finale è 22 °C. Si vede che in generale occorre sostituire alla (40-3) una relazione del tipo

$$t_{\text{eq}} = \frac{C_1 t_1 + C_2 t_2}{C_1 + C_2}, \quad (40-4)$$

dove alle masse abbiamo sostituito le *capacità termiche* C . Ciò equivale a dire che corpi di ugual massa possono avere capacità termiche diverse.

Si verifica inoltre un fatto abbastanza ovvio: *la capacità termica di un corpo omogeneo è proporzionale alla massa*. Si può quindi scrivere

$$C = c m,$$

dove è stato introdotto il coefficiente di proporzionalità c , che si chiama *calore specifico*.

Nota: La (40-4) mostra che la capacità termica è definita a meno di un fattore di proporzionalità.

Abbiamo ora il problema delle unità di misura per queste grandezze. Esso fu risolto all'inizio prendendo come riferimento l'acqua, assunta di calore specifico unitario. Con questa scelta, una massa unitaria di acqua ha anche capacità termica unitaria. Ritourneremo fra poco sulle unità.

Il “fluido calorico”

Se riscriviamo la (40-4) al modo seguente:

$$C_1 (t_{\text{eq}} - t_1) = C_2 (t_2 - t_{\text{eq}}) \quad (40-5)$$

essa prende la forma di un'equazione di conservazione: durante il processo che porta all'equilibrio termico qualcosa “passa” da un corpo all'altro, conservandosi in quantità.

All'epoca in cui queste scoperte venivano fatte, il pensiero scientifico era dominato dal concetto di “fluido”: ad es. i fenomeni elettrici venivano attribuiti a un “fluido elettrico,” ecc. Era perciò naturale parlare di un “fluido calorico” (poi chiamato “calorico” *tout court*) che era il responsabile dei fenomeni termici (Lavoisier, 1787). In seguito si sarebbe usato il termine generico “calore” con questo significato, e come vedremo ne rimane traccia ancor oggi.

I termini “calore specifico” e “capacità termica” hanno la stessa origine: in particolare il secondo sta a indicare che a ciascun corpo si attribuiva un certa “capacità di contenere calore”: quanto più alta era questa, tanto più basso era il “livello termico” al quale il calore si manifestava, ossia la temperatura. L'analogia con la capacità di un recipiente in cui si versi un liquido è più che evidente. L'analogia andava anche oltre: come il principio dei vasi comunicanti ci dice che un liquido passa spontaneamente da un recipiente in cui il livello è più alto a uno in cui è più basso, così accade per il calore, che passa da un corpo a temperatura più alta a uno a temperatura più bassa fino a equilibrare i livelli — ossia le temperature — dei due corpi.

Molti fenomeni termici si spiegano bene con queste idee, che possono anche essere precisate in senso quantitativo. La quantità di calore che passa da un corpo all'altro è scritta nella (40-5):

$$Q = C \Delta t. \quad (40-6)$$

Un corpo acquista calore quando la sua temperatura aumenta, ne perde quando la temperatura diminuisce.

Ne segue anche la definizione di un'unità di misura per il calore: quello necessario per far salire di un'unità la temperatura di un corpo di capacità termica unitaria. Con la scelta già descritta per la capacità termica, si arriva alla (piccola) *caloria* se come unità di capacità termica si assume un grammo di acqua, alla *grande caloria*, detta anche *chilocaloria*, se si usa il kg.

In realtà occorre essere più precisi, perché in generale la capacità termica di un corpo non è costante, ma dipende dalla temperatura: quindi la (40-6) vale se si usa una capacità termica *media* nell'intervallo Δt , oppure bisogna passare al limite (come si fa per la velocità istantanea). A titolo di esempio, la capacità termica di una data massa d'acqua nell'intervallo da 0 °C a 100 °C varia quasi dell'1%, raggiungendo un minimo a 35 °C; quella del mercurio nello

stesso intervallo decresce dell'1.8%; in altri casi la capacità termica generalmente aumenta con la temperatura, ma il comportamento è molto variabile a seconda della sostanza.

Perciò la definizione di caloria richiedeva che si precisasse un intervallo di temperatura, e si scelse quello da 14.5 a 15.5 °C. Facciamo presente che tutto ciò ha solo valore storico, perché oggi la caloria è un'unità "illegale," e comunque è definita in tutt'altro modo. Se si parte dalla caloria come unità di calore, ne seguono quelle per la capacità termica e il calore specifico: rispettivamente $\text{kcal } ^\circ\text{C}^{-1}$ e $\text{kcal } ^\circ\text{C}^{-1} \text{kg}^{-1}$ (usando l'unità di massa del SI, ossia il kg).

Dati sui calori specifici

È opportuno inserire qui alcune informazioni quantitative sui calori specifici di diverse sostanze, dalle quali emergeranno regolarità che hanno un ruolo essenziale negli sviluppi del nostro campo d'indagine.

Cominciamo con solidi e liquidi (le unità sono sempre $\text{kcal } ^\circ\text{C}^{-1} \text{kg}^{-1}$, temperatura e pressione sono quelle ambientali):

piombo	0.038	acido acetico	0.40
argento	0.056	benzene	0.42
rame	0.092	acetone	0.52
zinco	0.092	ottano	0.53
ferro	0.106	esano	0.54
diamante	0.122	etanolo	0.61
alluminio	0.215	metanolo	0.61
cloroformio	0.23	acqua	1.00

Si notano i seguenti fatti:

- l'acqua ha il calore specifico più alto; cosa che ha importanti conseguenze, ad es. sul clima, che qui non possiamo esaminare
- per gli elementi, il calore specifico è funzione decrescente del peso atomico, con l'eccezione del carbonio (diamante)
- anche per i composti, sembra che il calore specifico decresca al crescere del peso molecolare.

Non è questo il momento per approfondire: diamo solo l'indicazione (che lasciamo per esercizio di verificare) che se si calcolano le capacità termiche *a parità di numero di atomi*, si trovano valori molto più vicini, con la solita eccezione del diamante.

Passiamo ora ai gas (le unità e le condizioni sono le solite; bisogna anche specificare che questi sono i calori specifici *a pressione costante*):

cloro	0.117
argon	0.124
anidride carbonica	0.200
ossigeno	0.219
azoto	0.249
ossido di carbonio	0.250
metano	0.530
elio	1.24
idrogeno	3.41

La situazione è simile a quella dei solidi e liquidi: anche qui colpisce il grande valore del calore specifico per gli elementi più leggeri, e di nuovo si ottengono valori molto più vicini se ci si riporta a un ugual numero di atomi. Evidentemente questo fatto indica qualcosa di fondamentale, su cui dovremo tornare.

Commento finale

La storia dello sviluppo delle idee fisiche intorno al calore contiene un aspetto interessante. Abbiamo visto che la scala delle temperature è nata inizialmente attorno a termometri empirici, fondati sulla dilatazione di certe sostanze, di preferenza mercurio. Il mercurio è stato scelto soprattutto perché rimane liquido in un ampio intervallo di temperature. È stato quindi un accidente fortunato che la dilatazione termica del mercurio sia abbastanza lineare, e che perciò fornisca una buona approssimazione alla “vera” scala di temperatura (di cui parleremo in seguito).

Analogamente, non c’è nessuna ragione di principio che i calori specifici debbano essere pressoché costanti; se ciò non fosse stato, non si sarebbe potuto arrivare a concepire la “legge di conservazione del calore,” che è stata alla base dei primi sviluppi della termodinamica.

Naturalmente tanto la dilatazione termica quanto i calori specifici sono costanti solo approssimativamente: non era possibile accorgersi di ciò nelle prime misure, che erano per forza piuttosto grossolane (e del resto, fare misure precise nell’ambito termodinamico è difficile ancor oggi). Nel seguito le variazioni sono risultate evidenti, ma si è potuto tenerne conto senza difficoltà, una volta che si aveva a disposizione l’apparato concettuale adatto.

Si può riassumere la questione con una domanda di sapore fantascientifico: che aspetto avrebbe preso la termodinamica se non ci fossero stati a disposizione liquidi con legge di dilatazione lineare e sostanze con calore specifico costante? Non è possibile rispondere, se non dicendo che certo gli sviluppi sarebbero stati molto più difficili e più lenti. . .

41. Statica dei fluidi

I sistemi termodinamici più semplici e più fondamentali sono i gas, seguiti in ordine d'importanza dai liquidi (puri o soluzioni): insieme vengono chiamati *fluidi*. Daremo perciò in questo capitolo un rapido cenno ad alcuni concetti della statica dei fluidi.

La pressione nei fluidi

Sappiamo che per un corpo rigido l'annullarsi della risultante e del momento risultante delle forze esterne è condizione sufficiente per l'equilibrio (meccanico). Questo non è vero se il corpo non è rigido, e in particolare non è vero per un fluido: vediamo qualche esempio.

In un cilindro orizzontale, le cui basi sono costituite da due pareti mobili (pistoncini), è contenuto un liquido (o un gas). Ovviamente il sistema resta in equilibrio se applichiamo sui due pistoncini forze uguali e opposte (fig. 41-1): in questo caso non sembra ci sia differenza rispetto a quello che accadrebbe se al posto del fluido ci fosse ad es. una barra metallica.

Se però il cilindro porta un raccordo a T, con un terzo pistoncino uguale ai due precedenti (fig. 41-2), le forze sui primi due pistoncini non sono più sufficienti: occorre una forza di uguale modulo anche sul terzo pistoncino. Più in generale, lo stesso accade per un recipiente di forma qualsiasi, nella parete del quale si trovino un numero qualunque di fori chiusi da pistoncini.

Generalizziamo ancora, pensando a pistoncini di dimensioni (aree) diverse. In questo caso l'esperienza insegna che per avere l'equilibrio *a ciascun pistoncino va applicata una forza proporzionale alla sua area*.

Si noti che tutte queste forze in generale non avranno risultante nulla, come si vede già nel caso del tubo a T: ciò significa che quelle considerate *non possono essere* tutte le forze esterne applicate al fluido. Ce ne saranno altre, prodotte dalle pareti rigide del tubo. Ma dal punto di vista del fluido la parete fissa e il pistoncino mobile non sono cose diverse: dunque ogni parte del recipiente produce sul fluido una forza il cui modulo è proporzionale all'area. Allora il terzo principio della dinamica ci permette di asserire il

Principio di Pascal: un fluido in equilibrio esercita su ogni parte del recipiente che lo contiene un forza diretta normalmente alla superficie, e di modulo proporzionale all'area della parte considerata.

Nota: È sottinteso che l'enunciato precedente vale per una superficie *piana*, o per una porzione di superficie curva, così piccola da poter essere assimilata a una superficie piana (fig. 41-3).

Il coefficiente di proporzionalità tra forza e area è la *pressione* P del fluido, e il principio di Pascal si esprime quindi scrivendo

$$\vec{F} = P\sigma\vec{n},$$

dove \vec{n} è il versore della *normale esterna* alla superficie. L'unità di misura della pressione nel SI è il *pascal* (abbr. Pa), pari a 1 N/m^2 .

Vediamo dunque che per l'intero fluido, *in condizioni di equilibrio meccanico*, è definito un parametro P che determina tutte le forze tra il fluido e l'esterno. Questo non sarà più vero se il fluido è in moto: si veda ad es. la discussione nel Cap. 17 a proposito dei venti. La generalizzazione a condizioni di moto costituisce la *dinamica dei fluidi*, di cui non avremo occasione di occuparci.

Solidi e fluidi, liquidi e gas

Ci si può chiedere quale sia la ragione fisica del diverso comportamento di un solido e di un fluido. La sostanza della questione è la seguente: in un solido i legami atomici o molecolari sono *fissi*, per cui atomi o molecole non possono scorrere gli uni rispetto agli altri. Di conseguenza un solido può esercitare forze anche in direzione non perpendicolare alla superficie. Un fluido invece non resiste a sollecitazioni trasversali: atomi o molecole scorrono fino a riportarsi in equilibrio; perciò le sole forze che possono essere trasmesse sono quelle ortogonali alla superficie.

Si può dimostrare (Cauchy) che in tali condizioni necessariamente la forza è proporzionale all'area e non dipende dall'orientamento della superficie, ossia che *la pressione caratterizza completamente tutte le forze possibili*, proprio come abbiamo visto.

Osserviamo ancora che la separazione fra interno ed esterno è arbitraria: possiamo sempre isolare, internamente al fluido, una regione delimitata da una superficie chiusa, e chiamarla "sistema"; allora il resto del fluido sarà l'esterno. Ne segue che anche le forze interne al fluido, tra due parti separate da un'area σ , sono perpendicolari a σ e di modulo $P\sigma$ (fig. 41-4).

La pressione in un fluido *non è mai negativa*: se nell'esperimento descritto all'inizio si prova a muovere i pistoni verso l'esterno, accadono due cose diverse, a seconda del tipo di fluido:

- a) Se il fluido è un *liquido*, il volume non aumenta, ma al suo interno si formano delle cavità (*cavitazione*).
- b) Se si tratta di un *gas*, il volume aumenta senza alcun limite, ma la pressione non si annulla mai.

Nota 1: La distinzione che abbiamo data tra liquido e gas corrisponde a quella classica, secondo la quale i liquidi "hanno volume proprio," mentre i gas "occupano tutto il volume a disposizione." In realtà non è esatto parlare di volume proprio di un liquido, in quanto — come vedremo — esso non è veramente invariabile.

Nota 2: Di solito i gas vengono distinti in "gas in senso stretto" e "vapori," in base a un'altra proprietà: un vapore può essere trasformato in liquido comprimendolo *a temperatura ambiente*, mentre nel caso di un gas *occorre raffreddare*.

Un esempio della prima categoria è il “gas” delle bombole: si tratta di propano (C_3H_8) che a condizioni ambientali è gassoso, ma nella bombola è a pressione sufficientemente alta per divenire liquido. Risultato: si parla comunemente di “gas liquido,” che è una bella contraddizione in termini! Invece l’azoto è della seconda classe: per ottenerlo liquido bisogna scendere almeno a $-147^\circ C$. Per riservare il termine “gas” alla seconda classe, gas e vapori vengono riuniti sotto il nome di “aeriformi.” Noi parleremo sempre di gas, e faremo la necessaria distinzione solo quando sia il caso.

Nota 3: Anche la distinzione fra solido e liquido non è sempre facile: talvolta dipende dalle condizioni di osservazione, ad es. dalle scale di tempo in gioco. Questo accade anche per sostanze molto comuni, come il miele, che a seconda della temperatura può apparire più o meno solido, più o meno fluido; ma non è mai esattamente solido, e come fluido è ben diverso dall’acqua: è molto più *viscoso*. Ciò vuol dire che impiega più tempo a raggiungere l’equilibrio.

Ci sono poi i fluidi detti “non newtoniani,” che hanno comportamenti ancora più insoliti: possono per es. comportarsi come liquidi se sottoposti a forze deboli, e viceversa come solidi (elastici, o addirittura fragili fino al punto di “andare in pezzi”) se le forze applicate sono intense. Altri tipi di fluidi non newtoniani hanno un comportamento inverso: sono molto viscosi sotto sforzi deboli, lo sono meno se la forza applicata è grande. Un esempio è la margarina.

Per fortuna le cose si semplificano se ci occupiamo solo di condizioni *statiche*, come noi faremo quasi sempre, perché in tali condizioni tutti questi fluidi soddisfano alle stesse leggi dei liquidi.

Effetto della gravità

Finora abbiamo tacitamente supposto che le sole forze esterne agenti sul fluido fossero quelle prodotte dalle pareti del recipiente (*forze di superficie*). C’è un caso importante che non è possibile trascurare, e che non rientra in questo schema: la forza di gravità. Si tratta di una *forza a distanza* (dovuta all’attrazione terrestre su ciascuna parte del fluido) che agisce quindi su ogni elemento di volume, con un’intensità proporzionale alla massa dell’elemento.

Quando la forza di gravità non sia trascurabile, non è più vero che la pressione sia la stessa in tutto il fluido: vediamo come vanno le cose.

Isoliamo, all’interno del fluido, un cubetto come in fig. 41-5. Sulla sua superficie agiscono le forze dovute al fluido circostante — che sono ortogonali alla superficie stessa — e il peso, verticale. Si vede quindi che le forze sulle due basi non possono essere uguali: tra i loro moduli si avrà la relazione $F = F' + mg$, ossia

$$P\sigma = P'\sigma + \rho\sigma hg \quad \Rightarrow \quad P = P' + \rho gh.$$

Lo stesso argomento mostra che invece la pressione non cambia in direzione orizzontale, e possiamo perciò riassumere il tutto in due modi:

- a) La pressione è costante su piani orizzontali, mentre diminuisce di ρgh quando si sale di un'altezza h .
- b) Scelte coordinate cartesiane (x, y, z) con l'asse z verticale e orientato verso l'alto:

$$\frac{\partial P}{\partial x} = \frac{\partial P}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial P}{\partial z} = -\rho g, \quad (41-1)$$

o anche

$$\text{grad } P = \rho \vec{g}$$

(questa dà una definizione implicita dell'operazione $\text{grad } f$, dove f è una funzione del punto).

Generalizziamo l'argomento precedente, prendendo in esame il fluido interno a una superficie chiusa Σ qualsiasi. In condizioni di equilibrio la risultante delle forze esterne su di esso deve annullarsi: ne segue che la risultante delle forze alla superficie, dovute al fluido circostante, dev'essere uguale e opposta al peso del fluido interno a Σ . Ma se al posto del fluido, dentro Σ , c'è un altro corpo qualunque, le forze di superficie non cambiano: abbiamo così dimostrato il

Principio di Archimede: La risultante delle forze che un fluido esercita su di un corpo immerso ha modulo uguale e verso opposto al peso del fluido spostato.

Si noti che non abbiamo neppure supposto che il fluido sia omogeneo: questo avrà importanza solo quando andremo a calcolare il peso del fluido spostato.

È importante avere un'idea dell'ordine di grandezza delle variazioni di pressione prodotte dalla gravità. L'effetto è molto diverso per i liquidi e per i gas, a causa delle diverse densità: vediamo qualche esempio tipico.

Esempio 1: Nel caso dell'acqua $\rho = 10^3 \text{ kg/m}^3$: dunque per un metro di dislivello si ha

$$\Delta P = \rho gh \simeq 10^4 \text{ Pa.}$$

La pressione atmosferica è di circa 10^5 Pa , per cui occorrono 10 metri d'acqua per produrre una variazione di pressione di un'atmosfera.

Esempio 2: L'aria a condizioni ambientali ha $\rho \simeq 1.3 \text{ kg/m}^3$: dunque se l'atmosfera avesse densità costante anche a quote superiori, la pressione atmosferica standard sarebbe prodotta da uno strato di aria spesso $\sim 8 \text{ km}$. Naturalmente lo spessore dell'atmosfera è molto maggiore, perché la sua densità diminuisce rapidamente con la quota: più oltre vedremo come.

Esempio 3: Consideriamo infine il *barometro di Torricelli*, ossia il ben noto barometro a mercurio (fig. 41-6). Nel tubo, chiuso in alto e aperto in basso, c'è mercurio (densità $\rho = 1.36 \cdot 10^4 \text{ kg/m}^3$); al disopra del mercurio c'è il vuoto "torricelliano" (a rigore sarà presente almeno del vapore di mercurio, la cui pressione a temperatura ambiente è del tutto trascurabile, essendo $\sim 10^{-6}$ di quella atmosferica). Il mercurio nella vaschetta ha una superficie libera a contatto con l'aria

esterna, e perciò alla stessa pressione P_0 di questa. Nei punti A e B la pressione è la stessa, perché sono alla stessa quota; nel punto C invece la pressione è praticamente zero.

Abbiamo dunque:

$$P_0 = \rho gh$$

e per $h = 760$ mm si trova $P_0 = 1.013 \cdot 10^5$ Pa. Questa è all'incirca l'unità di pressione detta *atmosfera* (abbr. atm); la definizione precisa qui non interessa. Dal barometro di Torricelli deriva un'altra unità di pressione: il *millimetro di mercurio* (mm Hg oppure torr). Atmosfera e torr sono oggi unità "fuori legge."

Il lavoro delle forze esterne

Come le condizioni di equilibrio meccanico, così anche l'espressione del lavoro delle forze esterne è diversa nel caso dei fluidi da quello dei solidi (corpi rigidi). A noi interessa ora il lavoro delle forze di superficie, per il quale si può dare un'espressione semplice.

A questo scopo, riprendiamo l'esempio di fig. 41-1: se ai due pistoni applichiamo una forza maggiore, questi si spostano verso l'interno, ossia il fluido diminuisce di volume. È quindi chiaro che le due forze fanno lavoro, sebbene risultante e momento siano entrambi nulli. Vediamo l'espressione esplicita di tale lavoro.

Consideriamo ad es. il pistone di destra: assunto l'asse x come in fig. 41-7, e considerato il verso della forza, potremo scrivere per il lavoro

$$L = -F \Delta x = -P\sigma \Delta x = -P \Delta V,$$

dove ΔV è la variazione di volume del fluido dovuta allo spostamento del pistone. Poiché P è la stessa dappertutto (se non consideriamo la gravità) la stessa espressione vale per tutti i pistoni, ossia più in generale per qualsiasi deformazione dello spazio occupato dal fluido. Possiamo quindi concludere che la relazione

$$L = -P \Delta V \tag{41-2}$$

ha validità generale, comunque venga fatto variare il volume; in particolare *il lavoro delle forze esterne è nullo se il volume non varia*. Va da sé che la (41-2) vale tanto se $\Delta V < 0$ (compressione) quanto se $\Delta V > 0$ (espansione o dilatazione). In ogni caso il lavoro *ha il segno contrario* a ΔV .

Nota: È evidente che la (41-2) è corretta solo se durante la compressione o l'espansione la pressione resta costante: in caso contrario si dovrà scrivere qualcosa come

$$L = - \int P dV,$$

ma su questo saremo più precisi in seguito.

Attenzione: In tutto il capitolo abbiamo sempre supposto che il fluido sia in equilibrio: questa è condizione *necessaria* per la validità della (41-2), come si vede dall'esempio seguente. Se apriamo una bombola di gas in un ambiente in cui sia stato fatto il vuoto, il volume del gas aumenta, la pressione non è nulla, eppure *il lavoro delle forze esterne è zero*, perché sul gas che esce dalla bombola *non agiscono forze esterne*. Come vedremo, è essenziale tener presente la condizione di validità della (41-2), per molte situazioni che incontreremo in termodinamica. A stretto rigore questo è un problema: se il sistema è in equilibrio non si muove, e se non si muove le forze non fanno lavoro! La soluzione è che dobbiamo considerare condizioni di “quasi equilibrio,” in cui ci sono movimenti, ma le forze sono praticamente le stesse occorrenti per l'equilibrio. Ritourneremo su questo punto quando discuteremo della reversibilità delle trasformazioni.

Origine della pressione

Abbiamo detto che la pressione è un parametro del fluido, dal quale si determinano tutte le forze (interne ed esterne). È il caso di riflettere su questa affermazione, per interpretarla correttamente. In sostanza, stiamo dicendo che la pressione è *determinata dallo stato fisico del fluido*: in seguito la vedremo infatti come un esempio di “funzione di stato”. Questo però può suonare alquanto misterioso: qual'è l'occulta condizione del nostro gas o liquido, che si manifesta come pressione?

In effetti questo è stato per molto tempo un problema, perché rispondere alla domanda richiede di avere idee chiare sulla costituzione microscopica della materia. Torneremo più avanti sull'argomento, almeno relativamente ai gas; ma qualcosa vogliamo accennare fin d'ora.

Una prima approssimazione consiste nell'assimilare un fluido compresso a una molla: quando la molla si deforma, gli atomi che la costituiscono si spostano dalle loro posizioni di equilibrio, e perciò nascono delle forze. La differenza fra un solido e un fluido è che quest'ultimo non resiste a deformazioni qualunque: non occorre nessuna forza per versare l'acqua da una bottiglia in un bicchiere!

Tuttavia i fluidi resistono a variazioni di volume (che comportano variazioni della distanza media fra gli atomi o molecole). Per un liquido il modello della molla è abbastanza adeguato, perché gli atomi sono già a stretto contatto, e se si tenta di avvicinarli si respingono. Il problema è più serio per i gas; tuttavia nei primi tempi la distinzione non era chiara, tanto che Boyle pubblicò le sue prime ricerche in proposito con un titolo che conteneva l'espressione “the Spring of Air,” che oggi tradurremmo “l'elasticità dell'aria.” L'aria veniva dunque paragonata a una molla.

Oggi sappiamo che la pressione in un gas ha tutt'altra origine, perché le molecole sono fra loro troppo lontane per influenzarsi apprezzabilmente: la forza

applicata dal gas sulla parete è il risultato della miriade di urti che questa subisce dalle molecole del gas, che sono continuamente in movimento. Ma dal punto di vista macroscopico l'effetto è simile; inoltre resta vero che anche la pressione di un gas deriva da una sua condizione interna: in questo caso dal numero di molecole presenti, e dalle loro velocità.

42. Le leggi dei gas

Tra le due categorie di fluidi che abbiamo definite esistono altre differenze, oltre quelle già descritte. I liquidi hanno densità più elevate dei gas (anche di vari ordini di grandezza) e sono molto meno comprimibili. Ma la cosa più importante è che il comportamento dei gas è — almeno in prima approssimazione — riconducibile a un unico insieme di leggi, cosa che non accade per i liquidi. In questo capitolo vogliamo approfondire l'argomento, specialmente per quanto riguarda i gas.

La compressibilità isoterma

La cosa più semplice da studiare sperimentalmente è la variazione di volume di un fluido, al variare della pressione, *in condizioni isoterme* (a temperatura costante). Non è difficile misurare la pressione e farla variare in modo controllato: nel caso dei gas si può ricorrere al classico “tubo ad U” chiuso a un estremo e parzialmente riempito di liquido (ad es. mercurio). Il volume occupato dal gas si misura facilmente, e il dislivello del mercurio nei due rami del tubo dà la differenza tra la pressione interna e quella atmosferica (fig. 42-1).

Gli esperimenti mostrano che un gas si comporta come una sostanza elastica: diminuisce fortemente di volume al crescere della pressione, ma diviene man mano più “rigido.”

Esperimenti del genere furono condotti nel '600, fra gli altri da Robert Boyle (uno dei fondatori della *Royal Society* e iniziatore della chimica moderna). Egli trovò che il volume è inversamente proporzionale alla pressione. È la famosa *legge di Boyle*:

$$PV = \text{cost.} \quad (\text{a temperatura costante}). \quad (42-1)$$

In realtà questa, come tutte le altre “leggi dei gas,” è un'approssimazione del comportamento reale, più o meno buona a seconda del gas e delle condizioni di temperatura e pressione: ne ripareremo in seguito.

Si può esprimere la (42-1) introducendo il *coefficiente di compressibilità isoterma* κ :

$$\kappa \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{1}{V} \frac{dV}{dP} \quad \text{a } t \text{ costante} \quad (42-2)$$

(il segno meno nella definizione serve a rendere κ positivo, visto che il volume decresce al crescere della pressione). Usando la (42-1) si trova $\kappa = 1/P$, e a pressione atmosferica vale circa 10^{-5} Pa^{-1} . A titolo di confronto, ecco i coefficienti di compressibilità di alcuni liquidi (sempre in Pa^{-1}):

mercurio	$4.0 \cdot 10^{-11}$
acqua	$4.6 \cdot 10^{-10}$
benzene	$9.4 \cdot 10^{-10}$
metanolo	$1.21 \cdot 10^{-9}$

La legge di dilatazione a pressione costante

Abbiamo già visto nel Cap. 40 che il coefficiente di dilatazione isobara è lo stesso per tutti i gas. Più esattamente si trova che la legge di dilatazione è lineare:

$$V(t) = V_0 [1 + \alpha_0 (t - t_0)] \quad (42-3)$$

e α_0 ha un valore comune per i diversi gas, che *non dipende dalla pressione*. Questo risultato è variamente attribuito a Dalton, a Gay-Lussac e a Volta (a cavallo fra '700 e '800).

Se scriviamo

$$V(t) = \alpha_0 V_0 \left(\frac{1}{\alpha_0} + t - t_0 \right)$$

e cambiamo lo zero della scala delle temperature, ponendo

$$T_0 = \frac{1}{\alpha_0}, \quad T = T_0 + t - t_0$$

arriviamo a

$$V/V_0 = T/T_0,$$

ossia il volume è proporzionale alla temperatura T (temperatura *assoluta*). Se prendiamo $t_0 = 0^\circ\text{C}$, dal valore sperimentale di α_0 si trova $T_0 \simeq 273$. Poiché t e T differiscono per una costante additiva, ovviamente hanno le stesse dimensioni, e sarebbe logico usare le stesse unità; tuttavia è tradizionale che l'unità delle temperature assolute venga chiamata *kelvin*, e indicata con K (senza il $^\circ$). Scriveremo dunque

$$T_0 \simeq 273 \text{ K},$$

che è quanto dire che lo zero della scala assoluta sta a -273°C . Un'esatta definizione della temperatura assoluta (e del resto anche di quella centigrada, che non abbiamo ancora mai definito!) verrà data in seguito.

Le due leggi dei gas si possono riassumere in una sola, al modo seguente. Poiché V è inversamente proporzionale a P e direttamente proporzionale a T , sarà

$$V = A \frac{T}{P} \quad \text{o anche} \quad PV = AT \quad (42-4)$$

dove A per un dato campione di gas è fissata.

È ovvio che A sarà proporzionale alla massa di gas, ma non sappiamo ancora come dipenda dal particolare gas. A questo risponde la *legge di Avogadro* (1811): la costante A nella (42-4) *dipende solo* (proporzionalmente) *dal numero di molecole*. La formulazione originaria di Avogadro, che è anche quella più comunemente usata, suona: "volumi uguali di gas nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione contengono lo stesso numero di molecole"; ma si vede facilmente che il contenuto della legge non cambia. Partiamo infatti dal nostro

enunciato, e supponiamo di avere due campioni di gas che abbiamo uguali tanto V quanto P e T : allora anche A è la stessa per la (42-4), e perciò i due campioni hanno lo stesso numero di molecole. Allo stesso modo si dimostra l'implicazione inversa.

Possiamo dunque porre $A = kN$, essendo N il numero di molecole: allora k è una costante universale, che si chiama *costante di Boltzmann*. Finalmente la (42-4) si scrive

$$PV = NkT. \quad (42-5)$$

Il primo membro della (42-5) ha le dimensioni di un'energia, mentre N è un numero puro: ne seguono le dimensioni e l'unità di misura di k . Il suo valore numerico è

$$k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}.$$

La (42-5) si chiama *equazione di stato dei gas perfetti*: vedremo fra poco il motivo di questo complicato nome.

Il numero di Avogadro e la mole

Per quasi un secolo dopo l'enunciazione della legge di Avogadro, la determinazione del numero di molecole contenuto in un campione di gas rimase difficile, e dava risultati contrastanti (anche se l'ordine di grandezza era in realtà accertato): di conseguenza il valore numerico della costante k era incerto. Tuttavia dalle reazioni chimiche si riuscì progressivamente a determinare tutti i rapporti delle masse dei diversi atomi e molecole, e perciò prese piede la convenzione di riferire tutti i dati non già a una molecola, ma a una quantità macroscopica di materia, la cui massa fosse proporzionale a quella della singola molecola; in altri termini, una quantità che contenesse un numero di molecole convenzionale, ma fissato.

Nacque così la *grammomolecola*, brevemente *mole*, che oggi è definita come una quantità di materia che contiene un numero di particelle (atomi, ioni, molecole) pari al numero di atomi in 0.012 kg di ^{12}C . Questo è il *numero di Avogadro*, che indicheremo con N_A . La quantità di materia è una grandezza fondamentale del SI; ne segue che il numero di Avogadro *non è un numero puro*: il suo valore numerico è

$$N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

È ovvio che la quantità di materia coincide con N/N_A : generalmente la indicheremo con n . Si definisce poi la *costante dei gas* $R = N_A k$ e di conseguenza la (42-5) si riscrive

$$PV = nRT. \quad (42-6)$$

Questa è la forma più usata.

Nota: Spesso la grandezza indicata con n viene chiamata “numero di moli”: però questa è un’espressione scorretta, come lo sarebbe dire “numero di kg” per indicare la massa, o “numero di volt” per la differenza di potenziale.

La difficoltà di determinare N_A ha fatto sì che R fosse misurata ben prima di k : infatti la determinazione di R richiede solo misure macroscopiche su di una data massa di gas. Il valore numerico della costante dei gas è

$$R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 1.99 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

La massa μ di una mole di sostanza si chiama impropriamente *peso molecolare* e vale

$$\mu = N_A m$$

se m è la massa di una molecola. Perciò l’equazione di stato (42-6) si può mettere nella forma

$$PV = \frac{M}{\mu} RT$$

(dove $M = Nm$ è la massa del gas) o anche

$$P = \frac{\rho RT}{\mu}, \quad (42-7)$$

dove ρ è la densità del gas. Tutte queste forme possono riuscire utili a seconda dei casi.

È importante aver presente che grandezze come R e μ hanno carattere *macroscopico*, il che vuol dire che non solo possono essere determinate in esperimenti *macroscopici*, ma anche che non dipendono dalle reali dimensioni e/o numero degli atomi. Ciò è tanto vero, che fino agli inizi di questo secolo esisteva una corrente di scienziati (tra i più noti Mach e Ostwald) che non riteneva reali gli atomi, ma li accettava come comode convenzioni per rappresentare i fenomeni. Solo l’accumularsi di numerosi dati sperimentali, e in particolare gli esperimenti dei primi anni del ’900 — come quelli di Perrin sul moto browniano e quelli di Millikan sulla carica dell’elettrone — modificarono la situazione.

In riassunto, le grandezze microscopiche: k , m , N_A sono tutte collegate tra loro attraverso grandezze macroscopiche:

$$R = N_A k, \quad \mu = N_A m, \quad R/\mu = k/m. \quad (42-8)$$

Perciò basta conoscerne una per ottenere le altre.

Che cos’è un’equazione di stato?

Riprendiamo in esame la (42-6): questa ci dice che per una data massa di gas le tre grandezze P , V e T non sono indipendenti. Analogamente la (42-7)

lega tra loro P , ρ e T . In generale, come vedremo meglio nel seguito, *qualsiasi grandezza termodinamica* relativa a una data massa di gas è determinata dalla conoscenza di *due sole* di esse. La scelta delle due grandezze è largamente arbitraria, anche se di solito ci si limita a quelle indicate (ovviamente non V e ρ , che per una massa assegnata non sono tra loro indipendenti).

Questa proprietà dei gas è condivisa da tutti i fluidi, e anche da altri sistemi, tanto che possiamo assumerla come definizione di *fluido termodinamico*: con tale termine intendiamo un sistema le cui proprietà termodinamiche sono completamente caratterizzate dalla conoscenza di *due* grandezze, e in particolare pressione e temperatura. Si dice che un fluido termodinamico ha *due gradi di libertà termodinamici*.

Dunque per qualsiasi fluido termodinamico ogni altra grandezza sarà funzione di P e di T . In particolare ciò accade per il volume: $V = f(P, T)$, che possiamo anche scrivere in forma implicita

$$\Phi(V, P, T) = 0. \quad (42-9)$$

L'esatta espressione della funzione Φ dipende dal particolare fluido: per es. un gas ha $\Phi = PV - nRT$. In ogni caso la (42-9) si chiama l'*equazione di stato* del fluido.

Gas reali e gas perfetti

Resta da spiegare perché si è parlato di "gas perfetti." Abbiamo già osservato che le leggi dei gas, e quindi in particolare la (42-6) o la (42-7), sono soltanto delle approssimazioni; aggiungiamo ora che per un dato gas l'equazione di stato è soddisfatta tanto meglio quanto più alta è la temperatura e quanto più bassa è la pressione. Si tratta quindi di una "legge limite." Per questa ragione si usa dire che essa è soddisfatta dai gas "perfetti" o "ideali," contrapposti ai gas "reali" che invece la soddisfano solo come approssimazione. Naturalmente i gas ideali non esistono, e perciò questo è un modo di esprimersi piuttosto infelice: del resto lo si potrebbe applicare a moltissime altre leggi della fisica, col risultato di suggerire l'idea che la fisica si occupi di cose che non esistono nella realtà!

A dire il vero, esiste un'altra ragione per il termine "gas perfetto": sta nel fatto che si può dedurre l'equazione di stato da un "modello," basato su semplici ipotesi. Ce ne occuperemo più avanti; da questo punto di vista dunque si può dire che il modello del gas perfetto non rappresenta esattamente i gas "reali," ma ne fornisce una buona approssimazione in condizioni favorevoli.

Un'applicazione: l'atmosfera isoterma

Vogliamo vedere come cambiano pressione e densità di un gas in funzione della quota, quando si tenga conto della gravità. Il calcolo è abbastanza semplice se si suppone costante la temperatura, cosa che non è certamente vera nell'atmosfera.

L'unica difficoltà sta nel fatto che la pressione dipende dalla densità attraverso la (41-1)

$$\frac{\partial P}{\partial z} = -\varrho g, \quad (42-10)$$

mentre la densità non è costante, come si vede dalla (42-7). Usiamo questa per eliminare P dalla (42-10):

$$\frac{RT}{\mu} \frac{d\varrho}{dz} = -\varrho g$$

(abbiamo scritto d/dz in luogo di $\partial/\partial z$ perché le altre coordinate non contano). Questa s'integra facilmente:

$$\varrho = \varrho_0 \exp\left(-\frac{\mu g}{RT} z\right). \quad (42-11)$$

Per usare la (42-11) occorre solo calcolare il parametro $h = RT/\mu g$, che ha le dimensioni di una lunghezza. Per μ si deve usare il peso molecolare medio dell'aria, che vale 0.0288 kg/mol, e scegliere la temperatura, ad es. 290 K. Allora $h = 8.54$ km e la densità dell'atmosfera decresce esponenzialmente con l'altezza, riducendosi di un fattore $1/e$ a una quota di circa 8500 m. Dato che abbiamo supposto costante la temperatura, anche la pressione segue la stessa legge. L'andamento reale dell'atmosfera non si discosta troppo da quello così calcolato.

Possiamo dare alla (42-11) un'espressione leggermente diversa, ricordando che $\mu/R = m/k$ (42-8):

$$\varrho = \varrho_0 \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right). \quad (42-12)$$

Nella (42-12) l'argomento dell'esponenziale è il rapporto di due energie: quella a numeratore, mgz , è l'energia potenziale di una molecola di gas alla quota z , mentre per ora non sappiamo dare un'interpretazione di kT . Comunque il fatto che la densità del gas, ossia in ultima analisi il numero di molecole per unità di volume, dipenda esponenzialmente dall'energia potenziale di una molecola è molto espressivo, ed è naturale pensare che sia legato a qualcosa di profondo.

Per ora non possiamo dire di più, se non azzardare un'analogia. Nonostante la gravità, le molecole dell'aria non si posano sul pavimento, ma riempiono tutto l'ambiente; invece la polvere si posa: perché? Forse la differenza sta tutta nella diversa massa: quella di una molecola di azoto, come sappiamo, è $\sim 5 \cdot 10^{-26}$ kg, mentre quella di un granello di polvere è forse 10^{-15} kg, ossia 10 ordini di grandezza maggiore. Ne segue che per la polvere $h = 0.4 \mu\text{m}$: potremmo dunque parlare di una "atmosfera di polvere" di questo esiguo spessore, ma ovviamente la cosa non ha molto senso, perché h così calcolato è dello stesso ordine di grandezza delle dimensioni dei granelli.

Il termometro a gas perfetto e la temperatura assoluta

Il carattere universale dell'equazione di stato dei gas ci fornisce una prima soluzione per la definizione di una scala di temperatura non arbitraria: usare un gas come sostanza termometrica, e ricavare la temperatura dalla (42-6), attraverso misure di pressione e di volume. La scala di temperatura così definita è la *temperatura assoluta*. S'intende che per determinare completamente questa scala occorre (e basta) assegnare il valore numerico di T in un punto: su questo torneremo.

La definizione della temperatura assoluta tramite il “termometro a gas perfetto” non è solo teorica: i termometri a gas perfetto vengono realmente usati per misure di precisione, anche se non sono certamente pratici per molte applicazioni correnti. La metrologia della temperatura è piuttosto complicata, in quanto si basa su diversi tipi di “termometri campione” e su diversi “punti fissi”: qui non possiamo trattarne oltre.