

## 43. Diagrammi di stato e trasformazioni

Poiché un fluido ha due gradi di libertà, è possibile dare una comoda rappresentazione grafica dei suoi stati, scegliendo due grandezze (che in tale funzione spesso vengono chiamate *parametri di stato*) e riportandone i valori in un piano cartesiano. Potremo quindi avere un piano  $(V, P)$  (detto *piano di Clapeyron*, fig. 43-1), un piano  $(T, V)$  (fig. 43-2), un piano  $(T, P)$  (fig. 43-3), e anche molti altri. Nel diagramma di stato ogni stato termodinamico del sistema è rappresentato da un punto: nelle tre figure abbiamo usato la stessa lettera per indicare lo stesso stato.

### Stati e trasformazioni

È quasi ovvio che potremo parlare di stato del sistema solo se esso è in equilibrio interno: il che significa in particolare, trattandosi di un fluido, che *tutte le parti debbono avere la stessa temperatura e la stessa pressione*. Infatti se così non fosse, le differenze di temperatura causerebbero flussi di calore, e il sistema andrebbe cambiando le sue condizioni nel tempo; analogamente, le differenze di pressione avrebbero come effetto movimenti interni. Sappiamo che l'equilibrio verrà comunque raggiunto: allora e solo allora sarà possibile parlare di *stato* del sistema e rappresentarlo con un punto nel diagramma.

Quando il sistema in esame, per qualsiasi ragione, passa da uno stato a un altro, si dice che compie una *trasformazione*. Una trasformazione che porti da uno stato iniziale A a uno stato finale B può avere diverse modalità, come apparirà chiaro dagli esempi che daremo tra poco. Ma soprattutto è importante una distinzione:

- in generale, nel corso della trasformazione il sistema non è in equilibrio interno, e perciò non si può parlare di stati intermedi
- può darsi però che la trasformazione sia condotta in modo che il sistema resti in equilibrio (almeno approssimativamente) in tutto il suo corso: allora ha senso dire che il sistema passa attraverso una successione di stati intermedi, e rappresentare la trasformazione con una curva nel diagramma di stato.

*Esempio 1:* Riscaldiamo *molto lentamente* un gas contenuto in un recipiente chiuso. La temperatura del gas andrà aumentando, e se il riscaldamento è sufficientemente lento resterà pressoché costante in tutto il volume del gas, che perciò rimarrà in equilibrio. Con l'aumento della temperatura aumenta anche la pressione: la trasformazione è indicata da AB nelle figure. Se il riscaldamento fosse troppo brusco, la parte di gas a contatto con la sorgente di calore sarebbe più calda del resto; la differenza di temperatura porterebbe con sé anche differenze di densità. Se il gas si trova in un campo gravitazionale tali differenze di densità distruggono l'equilibrio meccanico (si ricordi il principio di Archimede!): nel gas si avranno quindi dei *moti convettivi*, che tenderanno a ripristinare l'equilibrio. A parte la presenza del recipiente, questo è ciò che accade nell'atmosfera terrestre, o all'interno delle stelle.

*Esempio 2:* Supponiamo di partire ancora dallo stato A, ma tenendo il gas in contatto termico con un corpo di capacità termica molto maggiore (*termostato*), avente la stessa temperatura del gas. Se il recipiente è chiuso da un pistone mobile, possiamo comprimere il gas applicando una forza appena superiore a  $P\sigma$ : avremo una *compressione isoterma*, secondo la legge di Boyle (curve AC delle figure). Se invece la forza applicata è troppo grande, la compressione sarà rapida, il gas si riscalderà prima di cedere calore all'esterno, e forse si produrranno onde di compressione che faranno variare le condizioni da punto a punto.

*Esempio 3:* Se le condizioni finali degli stati B e C sono state scelte in modo che la pressione del gas eguagli quella atmosferica, possiamo passare da C a B riscaldando il gas e lasciando libero il pistone. In tal modo vi sarà equilibrio fra la pressione interna e quella atmosferica, e aumenterà il volume (*espansione isobara*). Di nuovo, tutto dipende da quanto rapido è il processo: avremo veramente equilibrio in tutte le fasi della trasformazione solo se il riscaldamento è sufficientemente lento.

Dagli esempi che precedono si potrebbe concludere che ciò che conta è che la trasformazione sia lenta: vedremo ora che questa è sì condizione necessaria, ma non sufficiente.

*Esempio 4:* Prendiamo una bombola di gas compresso, e apriamo *di pochissimo* la valvola che la chiude: il gas sfuggerà all'esterno molto lentamente, nel senso che la bombola impiegherà moltissimo tempo a svuotarsi. Tanto per dare un numero, supponiamo che la bombola, dalla capacità di 10 litri, si vuoti in un giorno: ciò significa circa  $10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ . Però se consideriamo una parte di gas che occupa nella bombola un volume di  $10^{-7} \text{ m}^3$ , essa impiegherà solo un secondo a uscire, passando dalla pressione interna a quella esterna, molto minore. Dunque per ciascuna parte del gas non si può parlare di trasformazione lenta, e di stati intermedi di equilibrio!

## Trasformazioni reversibili e irreversibili

Una trasformazione che passa attraverso stati di equilibrio si chiama *reversibile*; cerchiamo di renderci conto di questa denominazione. In tutti gli esempi 1–3, è sufficiente un piccolissimo cambiamento nelle condizioni esterne per far svolgere la trasformazione in un verso o nell'altro:

- Nel caso 1, per riscaldare il gas molto lentamente lo metteremo in contatto termico con un corpo a temperatura appena superiore (e crescente nel tempo); basterà ridurre di poco quella temperatura, per passare da un riscaldamento a un raffreddamento.
- Nel caso 2 una forza appena superiore a  $P\sigma$  causa una compressione, ma una forza appena inferiore permetterà invece un'espansione.
- Nel caso 3 possiamo ripetere quanto detto per il caso 1.

Invece il caso 4 è del tutto diverso: per far rientrare il gas nella bombola dobbiamo alterare radicalmente le condizioni: dobbiamo applicare dall'esterno una

pressione superiore a quella che c'è nella bombola. Dunque la trasformazione 4 è *irreversibile*.

La distinzione fra trasformazioni reversibili e irreversibili è fondamentale nella termodinamica: in primo luogo perché le trasformazioni reversibili, essendo successioni di stati di equilibrio, possono essere descritte molto più semplicemente; ma anche per una ragione più profonda, che vedremo in seguito. Per mostrare quanto sia generale questa distinzione, vediamo ancora qualche esempio, preso da sistemi molto diversi.

*Esempio 5:* Una pila è un sistema termodinamico piuttosto complesso, nel quale avvengono reazioni chimiche, fenomeni elettrici, e anche scambi di calore con l'esterno. L'uso più ovvio di una pila è quello indicato dalla fig. 43-4: la si utilizza come *generatore di corrente*, collegando i due poli a un *utilizzatore*, che per semplicità supporremo sia un semplice *resistore* R. Nel resistore passa corrente, nella pila accadono delle trasformazioni (che dipendono dalla sua composizione) e a noi ora interessa solo capire se il sistema "pila" dal punto di vista termodinamico ha compiuto una trasformazione reversibile o irreversibile.

È noto che non tutte le pile sono "ricaricabili": quelle che lo sono si chiamano *accumulatori*. Ma in ogni caso per ricaricare la pila dovremo montare un circuito del tutto diverso (fig. 43-5): collegarla a una sorgente la cui forza elettromotrice sia superiore a quella della pila. È piuttosto chiara l'analogia con l'esempio 4, e ciò mostra che *la scarica della pila su di un resistore è irreversibile*, anche se la corrente è debolissima. Possiamo escogitare una scarica reversibile? La risposta sta nel circuito di fig. 43-6: a seconda della posizione del potenziometro P la pila si carica o si scarica, ed esiste una posizione in cui resta in equilibrio; come accadrebbe alla bombola se la pressione esterna fosse uguale a quella interna.

*Esempio 6:* Se versiamo del sale nell'acqua vediamo che "si scioglie," ma non indefinitamente: a un certo punto la soluzione diventa *satura*, e se aggiungiamo altro sale questo non si scioglie più. Per farne sciogliere ancora occorre aggiungere acqua; se invece l'acqua diminuisce (ad es. evapora) dalla soluzione si deposita sale solido. Dunque il processo iniziale è stato irreversibile, ma una volta raggiunta la saturazione ogni trasformazione attorno a quelle condizioni può essere fatta in modo reversibile.

Dovremo andare più a fondo sulla distinzione fra trasformazioni reversibili e irreversibili; per ora è importante aver presente che le prime possono essere rappresentate da una curva nel diagramma di stato, le seconde no.

Le considerazioni precedenti hanno mostrato ampiamente che

- una trasformazione *non è caratterizzata dagli stati iniziale e finale*: fissati questi, esistono infinite trasformazioni con le quali si può passare da uno all'altro
- ciò non è vero neppure se ci si limita alle sole trasformazioni reversibili: così gli stati A e B degli esempi visti possono essere congiunti da un'*isocora* (volume costante), ma anche da un'*isoterma* seguita da un'*isobara*.

Un'ovvia conseguenza è che si può fare una successione di trasformazioni che riportano il sistema nello stato iniziale: è questo il caso della curva ACB nelle fig. 43-1, 2, 3. Una tale successione si chiama un *ciclo*. Naturalmente se il ciclo è reversibile può essere percorso in entrambi i sensi: ACB oppure ABC nel nostro caso.

### Trasformazioni adiabatiche

Le tre classi di trasformazioni ora indicate non sono le sole possibili, ma soltanto quelle più semplici da descrivere se si usano temperatura, pressione e volume. Un'altra classe avrà un ruolo essenziale nel seguito: quella delle trasformazioni *senza scambio di calore*, brevemente dette *adiabatiche*.

Anche le trasformazioni adiabatiche possono essere reversibili o irreversibili: un esempio del secondo tipo è quello della bombola, se supponiamo che le pareti di questa siano isolanti (non lascino passare calore) e che anche il gas uscito non venga in contatto termico con altri corpi. Possiamo schematizzare la situazione nel modo più semplice come nell'esempio che segue.

*Esempio 7:* Un recipiente a pareti isolanti e fisse è diviso in due parti, che comunicano tramite un rubinetto (fig. 43-7). Nella camera di sinistra è presente il gas, in quella di destra è stato fatto il vuoto. Se si apre il rubinetto il gas si distribuisce fra le due camere, espandendosi. L'espansione è *adiabatica*, perché le pareti sono isolanti; è *irreversibile*, per le ragioni già spiegate; per di più *le forze esterne non fanno lavoro* (questo ci servirà più oltre).

È un fatto sperimentale che in queste condizioni, una volta raggiunto l'equilibrio finale, la temperatura è la stessa che all'inizio. Più esattamente, ciò è vero con tanto maggiore approssimazione quanto più il gas è vicino alle condizioni di gas perfetto (esperimento di Joule-Thompson). In realtà la temperatura può variare leggermente, e può aumentare o diminuire a seconda dello stato del gas; ma noi trascureremo questo effetto.

Più in generale, è piuttosto facile realizzare, almeno approssimativamente, un'adiabatica irreversibile: basta provocare una trasformazione *veloce*. La ragione è che la propagazione del calore fra il sistema e l'esterno richiede sempre un certo tempo; quindi anche se il sistema non è isolato termicamente, in una trasformazione veloce non c'è tempo per scambi di calore, che potranno aver luogo solo in seguito.

*Esempio 8:* Tutti hanno constatato che quando si gonfia la gomma di una bicicletta la pompa si scalda: ciò vuol dire che la compressione dell'aria nella pompa è tutt'altro che isoterma, sebbene le pareti della pompa non siano affatto isolanti in senso stretto.

Volendo invece realizzare un'adiabatica reversibile occorre far espandere (o comprimere) il gas — isolato termicamente — con un pistone mobile, e con una pressione esterna che mantenga l'equilibrio. In tal caso si verifica che nell'espansione il gas *si raffredda*, e nella compressione *si riscalda*: in fig. 43-8 sono

tracciate le due curve  $AC'$  e  $CA'$ , rispettivamente della compressione e dell'espansione, a confronto con l'isoterma  $AC$ .

### Il lavoro delle forze esterne

Riprendiamo il discorso dove l'abbiamo lasciato nel Cap. 41. Ora che conosciamo alcune trasformazioni, possiamo provare a calcolare il corrispondente lavoro delle forze esterne.

Tralasciando il caso banale delle trasformazioni *isocore*, nelle quali il lavoro è certamente nullo essendo costante il volume, il caso più semplice è ovviamente quelle delle *isobare*, dove vale esattamente la (41-2):

$$L = -P \Delta V \quad (\text{isobara}).$$

Per un'*isoterma* le cose sono più complicate, perché la pressione non è costante. Tuttavia la legge dei gas (42-6) ci permette il calcolo:

$$\begin{aligned} L &= -\int_A^B P dV = -\int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT}{V} dV \\ &= -nRT \ln \frac{V_B}{V_A} = nRT \ln \frac{V_A}{V_B} \quad (\text{isoterma}). \end{aligned} \quad (43-1)$$

Osserviamo che il calcolo è stato possibile perché ci era nota l'espressione di  $P$  in funzione di  $V$  lungo la trasformazione. Ma questo è sempre vero in linea di principio per una trasformazione reversibile di un fluido, e perciò il lavoro può sempre essere calcolato allo stesso modo:

$$L = -\int_A^B P dV = -\int_{V_A}^{V_B} P(V) dV. \quad (43-2)$$

Si vede che nel piano  $(V, P)$  la (43-2) esprime (a parte il segno) l'area compresa sotto la curva che descrive la trasformazione (fig. 43-9).

Un'altra osservazione importante è la seguente: il lavoro *dipende dalla trasformazione*, e non soltanto dagli stati iniziale e finale. Questo è evidente dalla figura: trasformazioni diverse daranno luogo ad aree diverse. Ma lo si vede anche dall'esempio della fig. 43-1: possiamo andare da  $C$  ad  $A$  per due (in realtà infinite) strade diverse: una è l'isoterma, l'altra è l'isobara  $CB$  seguita dall'isocora  $BA$ . Nel primo caso il lavoro vale

$$L_1 = -nRT_C \ln \frac{V_A}{V_C} = -nRT_C \ln \frac{V_B}{V_C} = -nRT_C \ln \frac{T_B}{T_C},$$

mentre nel secondo vale

$$L_2 = -P_C (V_B - V_C) = -nR (T_B - T_C),$$

ed è ovvio che le due espressioni sono differenti (anzi,  $|L_2| > |L_1|$ : dimostrare!)

Un corollario è che *il lavoro in un ciclo* sarà generalmente *diverso da zero*: ad es. nel ciclo CBA è negativo, mentre nel ciclo inverso CAB è positivo.

Fin qui abbiamo sottinteso che le trasformazioni fossero reversibili (altrimenti non avremmo potuto parlare di curve, ecc.) Che cosa si può dire per le trasformazioni irreversibili? Dato che in una trasformazione irreversibile il sistema non è in equilibrio, e lo stato non è neppure definito lungo la trasformazione, non è possibile fare affermazioni generali; tuttavia ci sono casi particolari in cui il lavoro può essere calcolato facilmente.

Il primo è quello delle isocore, nelle quali il lavoro è comunque nullo. Un secondo caso semplice è l'espansione di un gas nel vuoto: qui il lavoro è nullo perché è nulla la forza esterna, come già visto. Infine, il calcolo del lavoro è immediato se la forza esterna è costante, o se varia in modo noto durante la trasformazione (ad es. una molla).

### Scambi di calore nelle trasformazioni

Consideriamo due isoterme di un gas perfetto, a temperature  $T_1$  e  $T_2 > T_1$ ; prendiamo un punto A sulla prima. Ci sono ovviamente infiniti modi di passare alla temperatura  $T_2$ , ossia di riscaldare il gas (fig. 43-10): tra questi si distinguono l'isocora AB, l'isobara AC e l'adiabatica AD.

Non dobbiamo aspettarci che il calore assorbito sia lo stesso in tutti i casi: anzi sappiamo che esso sarà zero sull'adiabatica. Inoltre l'esperienza mostra che nell'isobara occorre più calore che nell'isocora (vedremo poi perché). Per ciascuna trasformazione avremo dunque una diversa capacità termica del gas, e un diverso calore specifico: per questo motivo si parla di calore specifico *a volume costante*  $c_V$  e *a pressione costante*  $c_P$  ( $c_P > c_V$ ), ma in realtà i calori specifici sono infiniti. In particolare, possiamo dire che il calore specifico per un'adiabatica è nullo. Volendo, potremmo anche parlare di calore specifico lungo l'isoterma, dato che in un'espansione isoterma il gas assorbe calore; ma ovviamente tale calore specifico è infinito.

*Nota:* Per essere precisi, dovremmo dire che il calore assorbito, come anche il lavoro, non dipende solo dagli stati iniziale e finale, ma da tutto l'andamento della trasformazione: non basta ad es. dire che il volume in B è lo stesso che in A, ma bisogna specificare che la trasformazione è stata un'isocora reversibile, ecc. Però se la variazione di temperatura è piccola (come occorre se vogliamo calcolare un calore specifico *nello stato* A) si dimostra — lo vedremo in seguito — che a parità di stati iniziale e finale le differenze sono  $o(\Delta T)$ : in altre parole conta solo la *direzione* della trasformazione, perché ogni curva può essere approssimata con la tangente.

Non abbiamo al momento un modo semplice di calcolare il calore scambiato in un trasformazione, e quindi il corrispondente calore specifico; possiamo solo riassumere la discussione nella fig. 43-11, dove abbiamo tracciato l'isoterma e l'adiabatica per A: si vede che le due curve dividono la regione intorno ad A in 4 parti, in cui i segni di  $Q$  e di  $C$  (capacità termica) differiscono come indicato.

Il discorso che abbiamo fatto per i gas vale in generale, ma è meno importante per solidi e liquidi, perché in questo caso il calore specifico cambia poco da una trasformazione all'altra (a meno di casi estremi). Ne segue che in pratica si può parlare di "calore specifico" dell'acqua, o del piombo, senza precisare la trasformazione cui ci si riferisce.

## 44. La convenzione dei segni

Una delle difficoltà pratiche della termodinamica ha a che fare con i segni che si adottano nel calcolo del lavoro e del calore: la cosiddetta “convenzione dei segni.” Sebbene questa non implichi alcun problema di principio, è necessario avere idee chiare, perché può essere la fonte di errori nelle applicazioni (e nei problemi d’esame!) Vediamo di che si tratta.

### Segno di $Q$ e di $L$

Osserviamo anzitutto che è necessario aver definito con precisione *qual è il sistema* di cui ci occupiamo: vedremo più avanti un esempio che mostra gli apparenti paradossi che derivano da una scelta imprecisa. Se ciò è stato fatto, avremo da una parte il sistema  $\mathcal{S}$  e dall’altra l’esterno, o *ambiente*: tra il sistema e l’ambiente si avranno scambi di calore e ci sarà lavoro (generalmente meccanico, fatto da forze).

Per quanto riguarda il calore, ci riferiremo sempre a quello ceduto *dall’ambiente al sistema*. Naturalmente questo calore, indicato con  $Q$ , sarà una grandezza dotata di segno: sarà *positivo* se il calore *passa dall’esterno al sistema*, negativo nell’altro caso. Quanto al lavoro, considereremo sempre, come abbiamo fatto finora, quello delle *forze esterne che agiscono sul sistema*. Il segno del lavoro  $L$  sarà quello conseguente alla definizione meccanica di lavoro: positivo se lo spostamento è nel verso della forza, negativo nell’altro caso.

### Esempi

È bene mostrare l’applicazione di quanto detto su qualche esempio:

1. Metto a scaldare dell’acqua su di un fornello. Se  $\mathcal{S}$  è la pentola che contiene l’acqua (più l’aria e il vapore) quando l’acqua si scalda è ovviamente  $Q > 0$ . Quanto al lavoro, potrà accadere che il coperchio della pentola si sollevi: allora le forze agenti dall’esterno (la forza peso e quella dovuta alla pressione atmosferica) faranno lavoro negativo, perché lo spostamento è opposto alle forze, per cui  $L < 0$ .
2. Comprimiamo un gas rinchiuso in un cilindro (fig. 44–1) a tenuta con un pistone, mantenendolo a contatto termico con l’ambiente (a temperatura costante). In questo caso l’ambiente assorbe calore dal sistema (che è il cilindro col gas):  $Q < 0$ . Quanto al lavoro, il caso è opposto al precedente: forza e spostamento hanno lo stesso verso e perciò  $L > 0$ .
3. Nell’esplosione di una bomba, se il sistema è la bomba, abbiamo che tanto  $Q$  quanto  $L$  sono negativi: infatti l’esterno viene riscaldato dalla bomba, e l’espansione va contro le forze esterne di pressione.
4. Nella carica di un condensatore è importante il *lavoro elettrico*. Per portare una carica positiva  $q$  dall’armatura negativa a quella positiva (col che si au-

- menta la carica del condensatore) occorre “spingerla” dall’esterno, cioè applicare una forza nel senso dello spostamento, il cui lavoro è  $L_{el} = q \Delta V > 0$  (qui  $\Delta V$  è la differenza di potenziale).
5. Nella scarica di una pila, se il sistema comprende solo la pila (e non il resto del circuito) avremo  $Q < 0$  perché di solito la pila riscalda (anche se poco) l’ambiente esterno. Quanto a  $L$ , anche in questo caso si tratta di lavoro elettrico. Poiché le cariche si muovono in senso opposto a quello dell’esempio precedente, avremo  $L_{el} < 0$ .
  6. Scarica di una pila in cortocircuito. Stavolta è ancora  $Q < 0$  come prima, solo che il suo valore assoluto è molto maggiore. Invece si ha  $L_{el} = 0$ , se il filo di cortocircuito ha resistenza trascurabile, perché la d.d.p. ai morsetti della pila è nulla.
  7. Ecco ora un esempio delicato. Il sistema è lo stesso gas dentro un cilindro che abbiamo visto nell’es. 2, ma che questa volta supponiamo termicamente isolato. Più esattamente, il sistema include tanto il gas quanto il cilindro e il pistone (fig. 44–2). Supponiamo inoltre che all’esterno ci sia il vuoto. Il pistone è inizialmente tenuto fermo, poi viene lasciato andare fino a fermarsi contro un arresto: il gas si espande. Dato che non ci sono forze esterne, certamente sarà  $L = 0$ ; quanto al calore è ovviamente zero per definizione d’isolamento termico.
  8. Questo è lo stesso esempio di prima, ma consideriamo come sistema il solo gas, sicché il pistone ora fa parte dell’esterno. Il pistone era fermo e si mette in moto: dunque una forza lo ha accelerato, e può essere stata prodotta solo dal gas. Questa forza direttamente non c’interessa: noi vogliamo conoscere le forze che agiscono sul gas. Ma se il gas ha spinto il pistone verso destra, il terzo principio della dinamica ci dice che il pistone ha applicato al gas una reazione verso sinistra (fig. 44–3). Lo spostamento del punto d’applicazione di questa forza, che è alla superficie di separazione gas–pistone, è invece verso destra, cioè opposto alla forza: dunque il lavoro fatto sul gas dalle forze esterne è negativo:  $L < 0$ . Non c’è alcun paradosso: abbiamo cambiato sistema, e di conseguenza abbiamo ottenuto un risultato diverso per il lavoro. Il calore invece è ancora nullo.

### Altre convenzioni

Con ciò il discorso sulle convenzioni sarebbe concluso, se non si trovassero (purtroppo) in uso corrente anche convenzioni diverse da quella illustrata. In questo non c’è niente di male: in qualunque problema fisico, il risultato non deve dipendere dalle convenzioni che si scelgono. C’è però il pericolo di confondersi, e di usare in uno stesso problema un’insalata di convenzioni diverse: allora il risultato sarà molto probabilmente un “pasticcio.”

Per di più a complicare le cose contribuiscono certe abitudini linguistiche, che sono eredità di modi di pensare superati, ma sopravvivono ancora, anche

nel linguaggio scientifico. Così diciamo che un corpo “cede,” “fornisce,” oppure “riceve,” “acquista” calore: tutti verbi che suggeriscono l’idea di qualcosa che passa da un corpo all’altro. E diciamo anche che un corpo “fa” lavoro su di un altro, come se fosse un bue che tira l’aratro: di conseguenza non viene naturale pensare a un corpo che “fa” lavoro negativo (un bue sfaticato al più farà lavoro nullo!) Quando il lavoro è negativo, ci sembra che si possa scambiare il ruolo di chi fa e di chi riceve: se il lavoro di A su B è negativo, preferiamo dire che B “fa lavoro su A.” Invece, ripetiamolo ancora, la nostra convenzione richiede che si pensi sempre al lavoro fatto *dall’esterno sul sistema*, prendendolo negativo se la definizione di lavoro porta a questo risultato.

Sebbene a rigore non ci sia necessità di giustificare una convenzione, spendiamo due parole per motivare la nostra. Poiché tanto lo scambio di calore quanto il lavoro delle forze esterne hanno per effetto di cambiare l’energia del sistema (di cui dal punto di vista termodinamico non abbiamo ancora parlato) è ragionevole definire  $Q$  ed  $L$  positivi quando il risultato è un *aumento* di energia. Questa è la nostra scelta, ed è anche quella adottata dai chimici.

Esiste una convenzione diversa, la cui origine sta nelle macchine termiche, e che perciò è ancora in uso nell’ingegneria: dato che lo scopo di una macchina è di fare qualcosa di utile, si prende in esame il lavoro che fanno le forze applicate *dalla macchina all’esterno*, ed è chiaro che si ottiene il segno opposto al nostro, perché le forze sono opposte. Viceversa la convenzione per  $Q$  resta la stessa, perché una macchina per fare lavoro utile deve *assorbire* calore: quindi nel normale funzionamento di una macchina termica con questa convenzione  $Q$  ed  $L$  sono entrambi positivi, mentre con la nostra avremo  $Q > 0$ ,  $L < 0$ .

## 45. Cambiamenti di stato: fenomenologia

Abbiamo già osservato che la distinzione tra liquidi e gas non è rigida, nel senso che una stessa sostanza si presenta nello stato liquido o in quello gassoso a seconda delle condizioni di pressione e temperatura in cui si trova. Anzi, variando tali condizioni si può anche ottenere un *solido*. Vogliamo ora discutere più da vicino questi fenomeni, che prendono il nome di *cambiamenti di stato*, o più modernamente *transizioni di fase*.

### Transizioni di fase a pressione costante

Prendiamo una certa massa d'acqua, chiusa in un recipiente con pistone mobile ( $P$  costante) e tenuta in contatto termico con un "termostato regolabile," ossia con un dispositivo che ci permette di variare a piacere la temperatura del sistema. Studiamo che cosa accade se cediamo o sottraiamo calore, quando la pressione è uguale ad es. a quella atmosferica.

Se partiamo dalla temperatura ambiente e cediamo calore, osserviamo che fino a un certo punto allo scambio di calore si accompagna una variazione di temperatura (con una capacità termica  $C_P$  circa costante). Ma quando si arriva a  $100^\circ\text{C}$  si nota che per un po' di tempo la temperatura non aumenta più, nonostante si ceda calore. Contemporaneamente l'acqua comincia a "evaporare": nel recipiente si forma del vapore, che coesiste col liquido. Dunque il sistema non è più omogeneo, ma consiste di *due fasi*. La temperatura si mantiene costante finché tutto il liquido non è evaporato (tornando così a un sistema omogeneo).

*Nota:* È evidente che qui il termine "fase" ha un significato del tutto diverso di quello che gli abbiamo dato parlando di "piano delle fasi" in meccanica.

È perfettamente possibile invertire il processo, invertendo lo scambio di calore; se si fa cessare lo scambio quando liquido e vapore sono entrambi presenti, il sistema (con due fasi) resta in equilibrio. Dunque *la transizione di fase*, a una data  $T$  per la  $P$  scelta, è *reversibile*.

Se si ripete l'esperimento a un'altra pressione il fenomeno si riproduce, ma la temperatura di equilibrio varia: *aumenta con la pressione* (e lo stesso accade per tutti i liquidi).

Partiamo di nuovo dalla temperatura ambiente, ma questa volta raffreddando; otteniamo un nuovo effetto: quando la temperatura raggiunge  $0^\circ\text{C}$  l'acqua "gela," ossia si forma la *fase solida*. Come nel caso dell'evaporazione, la temperatura non varia finché tutto il liquido non si è trasformato in solido; e anche questa trasformazione è reversibile (a una temperatura determinata). Cambiando la pressione il cambiamento di stato si produce ancora, ma a una diversa temperatura, che per l'acqua è funzione decrescente della pressione (comportamento anomalo rispetto alla quasi totalità delle altre sostanze, e di cui vedremo nel seguito la ragione).

Il cambiamento di stato reversibile avviene dunque con scambio di calore e senza variazione di temperatura (calore specifico infinito): si parla invece di *calore di fusione* e di *evaporazione*, definiti come il calore necessario *per unità di massa*. Entrambi dipendono da  $T$  (e da  $P$ ); i valori approssimati per l'acqua sono:  $q_f \simeq 80 \text{ kcal/kg}$ ,  $q_e \simeq 550 \text{ kcal/kg}$ .

Possiamo rappresentare quello che abbiamo detto in un *diagramma tempo-temperatura*, dove si riporta la temperatura in funzione del tempo (a pressione fissata) partendo dal solido per arrivare al vapore. In fig. 45-1 sono tracciati due diagrammi, relativi a pressioni diverse, per una sostanza in cui entrambe le temperature di transizione crescono con la pressione.

## Il diagramma di fase

Un'altra rappresentazione molto utile è il *diagramma di fase* (fig. 45-2, relativa all'acqua), che è un piano  $(T, P)$  dove si distinguono le regioni nelle quali la fase stabile è il solido, o il liquido, o il vapore. Nel diagramma di fase si vedono anche altri fatti:

- esiste anche un equilibrio solido-vapore (*sublimazione*)
- di conseguenza esiste un *punto triplo* O, in cui le tre fasi coesistono tutte
- esiste un *punto critico* C nell'equilibrio liquido-vapore: al di là del punto critico, liquido e vapore non sono più distinguibili.

Le tre regioni (del solido, del liquido e del vapore) sono separate da tre curve che s'incontrano nel punto triplo. Prendiamone in esame una: ad es. quella che divide la regione del liquido da quella del solido. Gli stati corrispondenti alla curva sono quelli in cui le due fasi possono coesistere, ossia sono in equilibrio: la curva si chiama perciò *curva di equilibrio* (in questo caso, solido-liquido). Sulla curva di equilibrio, assegnata la temperatura, è determinata la pressione, e viceversa. Se si pensa assegnata la pressione, si parlerà di *temperatura di fusione* o di *solidificazione* (negli altri casi, rispettivamente di *evaporazione* o *condensazione*, e di *sublimazione*). Se invece pensiamo assegnata la temperatura, abbiamo la *pressione di saturazione*, (detta anche *pressione del vapore saturo*) per l'equilibrio liquido-vapore, mentre non c'è un termine stabilito per gli altri casi. Per la pressione del vapore saturo sopravvive anche il termine più antico di *tensione*, ma noi non lo useremo.

Abbiamo parlato di *fase stabile* perché non è vero che non si possa avere ad es. acqua liquida a pressione atmosferica al disotto di  $0^\circ\text{C}$ , o al disopra di  $100^\circ\text{C}$  ecc.; solo che tale condizione è *metastabile*, il che vuol dire che basta una minima perturbazione per provocare la transizione brusca e *irreversibile*. Un'applicazione di questo fenomeno sono i rivelatori di particelle noti come “camera di Wilson” e “camera a bolle”: nella prima si sfrutta la condensazione di un vapore sottoraffreddato, provocata dalla scia di ioni lasciata da una particella; nella seconda si usa il processo opposto: la brusca formazione di bolle di vapore in un liquido surriscaldato.

Solo per completezza, avvertiamo che di solito i diagrammi di stato sono molto più complicati, perché possono esistere altre fasi: per es. solidi con diversi tipi di struttura cristallina. Ciò accade anche per l'acqua, ad alte pressioni.

### Il punto triplo e le scale di temperatura

Soffermiamoci un momento sul punto triplo. Come si vede dalla fig. 45-2, per  $T < T_O$  a certe pressioni può esistere il solido stabile, mentre per  $T > T_O$  solamente liquido e vapore sono stabili (l'uno o l'altro a seconda della pressione). In altri casi invece (fig. 45-3) è il liquido che non può esistere al disotto del punto triplo. Ma l'osservazione più importante è che il punto triplo è *determinato dalla sola natura della sostanza* in esame. In altre parole, l'equilibrio di tre fasi *non ha gradi di libertà*.

Ne segue che il punto triplo di una sostanza permette di definire in modo assoluto una temperatura, e infatti questa è la definizione oggi adottata: la scala Kelvin delle temperature assolute è definita dalla *temperatura del punto triplo dell'acqua*:

$$T_O \stackrel{\text{def}}{=} 273.16 \text{ K.}$$

Poiché sappiamo che per l'acqua a pressione atmosferica tutte e tre le fasi sono stabili (naturalmente a diverse temperature), ne segue subito che la pressione del punto triplo è minore di quella atmosferica: infatti essa è  $6 \cdot 10^2$  Pa. Allora la temperatura di equilibrio solido-liquido, che decresce all'aumentare della pressione, sarà minore alla pressione atmosferica che al punto triplo: infatti la definizione precisa della scala centigrada è

$$0 \text{ }^\circ\text{C} \stackrel{\text{def}}{=} 273.15 \text{ K,}$$

che è quanto dire che la temperatura centigrada del punto triplo è  $0.01 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Come abbiamo già detto, il diagramma di fig. 45-2 (a parte l'inesattezza delle scale) rappresenta la situazione per l'acqua. Si vede che se si raffredda il vapore tenendolo a una pressione costante inferiore a quella del punto triplo, esso passa direttamente alla fase solida. Questo è ciò che accade nell'atmosfera quando si forma la *brina*. Ci si può chiedere come si concili questo discorso col fatto che la pressione atmosferica è molto superiore a  $P_O$ ; il fatto è che quella che conta non è la pressione complessiva di tutti i gas presenti nell'atmosfera, ma solo la parte dovuta al vapor d'acqua (*pressione parziale*): se l'aria è abbastanza povera di umidità tale pressione parziale può benissimo essere inferiore a  $P_O$ .

Osserviamo ora la fig. 45-3, che rappresenta il diagramma di fase di  $\text{CO}_2$ : la differenza essenziale — a parte i diversi valori — sta nel fatto che ora la temperatura di equilibrio solido-liquido cresce con la pressione. Questo implica che a temperature abbastanza basse il liquido non è stabile; inoltre, poiché  $P_O$  è di circa 5 atm, si vede che non si può avere  $\text{CO}_2$  liquida a pressione atmosferica.

Ecco perché esiste il “ghiaccio secco” ( $\text{CO}_2$  solida): il solido assorbe calore dall’ambiente, e sublima senza fondere; naturalmente la temperatura non aumenta oltre quella di equilibrio a pressione atmosferica, che è  $-78.5^\circ\text{C}$ , finché il solido non sia tutto evaporato.

### Isoterme nel piano di Clapeyron

Abbiamo visto nel cap. precedente che si possono usare diverse rappresentazioni equivalenti per gli stati di un fluido. Il diagramma di fase ora discusso faceva uso delle coordinate  $(T, P)$ , ed è naturale chiedersi come si presenta la situazione nel piano di Clapeyron  $(V, P)$ .

La cosa più interessante è studiare l’andamento delle isoterme (sottinteso reversibili). Se il fluido fosse un gas perfetto, queste sarebbero iperboli equilateri (legge di Boyle, fig. 45-4). Abbiamo già detto che il comportamento dei gas reali è solo approssimato dalle leggi dei gas perfetti, e ora possiamo essere più precisi: tale approssimazione è tanto migliore quanto più ci si allontana dal punto critico (nel senso di temperatura maggiore e pressione minore).

Quando invece la temperatura è poco superiore a  $T_C$ , sebbene il gas resti sempre gas, l’isoterma è deformata; per  $T = T_C$  presenta nel punto critico un flesso a tangente orizzontale (fig. 45-5). Nella tabella qui sotto riportiamo i dati del punto critico di alcune sostanze (temperature in  $^\circ\text{C}$ , pressioni in atm).

	$T_C$	$P_C$		$T_C$	$P_C$
He	-267.9	2.26	$\text{C}_2\text{H}_6$	32.2	48.2
$\text{H}_2$	-239.9	12.8	$\text{C}_3\text{H}_8$	96.8	42
$\text{N}_2$	-147	33.5	$\text{CCl}_2\text{F}_2$	111.5	39.6
Ar	-122.3	48	$\text{NH}_3$	132.5	112.5
$\text{O}_2$	-118.4	50.1	$\text{Cl}_2$	144	76.1
$\text{CH}_4$	-82.1	45.8	$\text{H}_2\text{O}$	374.1	218.3
$\text{CO}_2$	32	72.9			

Il comportamento al disotto del punto critico va discusso più attentamente. Supponiamo di seguire il gas (più esattamente il vapore) a partire da una pressione molto bassa (punto A in fig. 45-5). Se si comprime, ovviamente diminuisce il volume e aumenta la pressione, fino al punto B: da qui, per un certo tratto, la pressione non aumenta, sebbene il volume continui a diminuire (si ricordi che siamo a  $T$  costante). Come mai?

Il fatto è che nel punto B il vapore è divenuto *saturo*: a quella temperatura esso non può esistere a una pressione maggiore (come mostra il diagramma di fase di fig. 45-2, dove abbiamo riportato la stessa trasformazione, e indicato gli stessi stati). Perciò se riduciamo il volume parte del vapore *condensa* (il volume diminuisce perché il liquido ha una densità maggiore del vapore). In presenza di due fasi la pressione non può cambiare: tutto il tratto  $\text{BB}'$  è rappresentato da un unico punto nel diagramma di fase.

Nel punto B' la condensazione è completa, e abbiamo soltanto liquido: dunque se continuiamo a comprimere la pressione aumenterà; anzi la pendenza della curva B'A' sarà molto alta, dato che i liquidi sono poco comprimibili.

Se ripetiamo il processo a un'altra temperatura (per es. più bassa) avremo un risultato simile, ma la condensazione avverrà a pressione minore. Si ottiene così una curva a campana che delimita la regione in cui coesistono le due fasi. S'intende che un diagramma completo dovrebbe anche rappresentare la transizione di fase liquido-solido, che in fig. 45-5 è stata omissa.

### Fasi metastabili ed equilibri congelati

Abbiamo detto in precedenza che in realtà è possibile avere fasi metastabili: come apparirebbero queste nel diagramma ( $V, P$ )? Se ad es. abbiamo un vapore sottoraffreddato, esso continuerà ad aumentare di pressione al diminuire del volume, anche al di là del punto B (fig. 45-6); un liquido surriscaldato corrisponderà invece a un tratto di curva che scende al disotto di B'. Una perturbazione provocherà una trasformazione irreversibile alla situazione più stabile, indicata dalle frecce.

Ci sono anche situazioni in cui una fase metastabile *appare* stabile: un esempio comune sono i vetri. Prendiamo del  $\text{SiO}_2$  fuso, e facciamolo raffreddare: non si ha una transizione di fase, ma un graduale aumento della viscosità del liquido, che a temperatura ambiente diventa *vetro di quarzo*, con tutto l'aspetto di un solido. Si tratta in realtà di un liquido estremamente viscoso e sottoraffreddato. Infatti se il raffreddamento avviene molto molto lentamente si forma un vero e proprio solido cristallino: il quarzo, che è la fase stabile a temperatura ordinaria. Perciò il vetro è metastabile, ma l'equilibrio è *congelato*: la trasformazione alla fase stabile avviene in un tempo lunghissimo.

La stessa cosa accade in molte reazioni chimiche. Prendiamo ad es. una miscela d'idrogeno e ossigeno: essa non si trasforma spontaneamente in acqua, né l'acqua si decompone nei due elementi. Eppure i due stati non possono essere entrambi stabili: si sa che in realtà lo stato stabile (a temperatura e pressione normali) è quello in cui è presente quasi soltanto acqua. Dunque la miscela idrogeno-ossigeno è metastabile, ma l'equilibrio è congelato (la velocità di reazione è estremamente piccola).

Un altro esempio è il carbonio: la fase stabile a temperatura e pressione ambiente è la grafite, mentre il diamante non è stabile; ma si sa che i diamanti non si trasformano spontaneamente in pezzetti di grafite!

## 46. Dal calorico alla termodinamica

Abbiamo visto nel Cap. 40 come i fatti sperimentali abbiano indotto i fisici del '700 a formulare un modello dei fenomeni termici basato sul fluido calorico: una grandezza conservata, che passa da un corpo all'altro nel contatto termico. Vogliamo ora accennare alle difficoltà che la teoria del calorico incontrava nell'interpretazione di altri fatti, già allora ben noti: difficoltà che lentamente portarono all'eliminazione del calorico dalla realtà fisica.

### Il calorico “si nasconde” e non ha peso

Una prima difficoltà si presenta nelle transizioni di fase: sappiamo che in questi processi il calore ceduto (o sottratto) non produce variazioni di temperatura. Per ricondurli allo schema generale Black ( $\sim 1760$ ) introdusse il calore “latente” (nascosto). Ad es. quando il ghiaccio fonde e diventa acqua liquida, assorbe tanto calore quanto ne occorre per portare la stessa acqua da  $0$  a  $80^\circ\text{C}$ . La spiegazione di Black era: l'acqua allo stato liquido è capace di contenere più calore del ghiaccio alla stessa temperatura; questo calore gli viene fornito durante la fusione e poi resta nascosto finché l'acqua rimane liquida.

Si vede subito che ciò richiederebbe che un liquido abbia un calore specifico maggiore del corrispondente solido: questo accade realmente per l'acqua, ma non accade ad es. per il mercurio. Tuttavia la cosa non era considerata grave, dal momento che si poteva sempre supporre che il calore latente fosse una frazione molto piccola del “calore sensibile totale,” cioè di tutto l'altro calore contenuto nel corpo. Il termine “calore latente” è sopravvissuto alla teoria del calorico: oggi si sente ancora dire “calore latente” di fusione, di evaporazione, ecc.

C'è un altro “calore latente”: quello di espansione di un gas (abbiamo già detto che l'espansione isoterma di un gas richiede calore). L'interpretazione era analoga alla precedente; anche in questo caso ne seguiva che il calore specifico (misurato ad es. a volume costante) sarebbe dovuto crescere dopo l'espansione, il che non accade. S'intende che la scappatoia era la solita: probabilmente la differenza era così piccola da non essere rilevabile. È da notare che l'esistenza del “calore latente” di espansione equivale a dire — come vedremo — che  $c_P > c_V$ : proprio da questa osservazione doveva partire Mayer per formulare l'equivalenza fra calore e lavoro.

Una terza difficoltà nacque, alla fine del '700, quando gli accurati esperimenti di B. Thompson (più noto come conte di Rumford) dimostrarono che *il calorico non aveva peso*. In uno degli esperimenti si metteva un recipiente pieno d'acqua sul piatto di una bilancia in equilibrio posta in un ambiente freddo, e si stava a vedere che cosa succedeva quando l'acqua gelava. L'equilibrio non era alterato dal congelamento dell'acqua, che pure aveva perduto molto calore. Dunque il calorico non risentiva dell'attrazione terrestre: questo era in diretta contraddizione con l'idea che fosse attratto dalla materia (come occorre supporre per

spiegare perché il calorico non sfuggiva spontaneamente dai corpi). Anche qui ci si poteva però salvare pensando che la sensibilità della bilancia non fosse sufficiente. Il fatto è che in tutti questi casi non si aveva una previsione quantitativa, e perciò bastava supporre che gli effetti previsti fossero troppo piccoli per essere osservati.

### **Il calorico non si conserva**

Le vere difficoltà vennero invece da quei processi in cui si verificava una creazione o una scomparsa di calore, senza che fosse possibile nessuna spiegazione del genere visto sopra.

I primi esperimenti importanti furono fatti ancora da Rumford, mentre era occupato a fabbricare cannoni per il re di Baviera (1798). Nella fabbricazione dei cannoni la lavorazione finale del foro (alesatura) produceva, oltre ai trucioli di metallo, anche molto calore: l'interpretazione era che il calorico veniva "spremutato" fuori dal metallo quando questo era ridotto in trucioli.

Rumford verificò in primo luogo che i trucioli avevano la stessa capacità termica del metallo prima della lavorazione; poi fece vedere che usando un alesatore consumato si poteva estrarre calore in continuazione, anche producendo pochissimi trucioli. Questo risultato fu un primo duro colpo alla realtà del fluido calorico.

Un'altra serie di prove venne dalle reazioni chimiche. Ad es. la formazione dell'acqua da idrogeno e ossigeno avviene con notevole sviluppo di calore. Con la solita idea del calore latente, l'acqua liquida dovrebbe contenere meno calore dei due gas di partenza. Una mole di  $H_2O$  dovrebbe quindi avere una capacità termica minore di una mole di  $H_2$  più mezza mole di  $O_2$ , mentre i fatti dimostrano tutto il contrario: i dati per le capacità termiche a pressione costante sono rispettivamente 18 e 10 cal/°C.

La corrente elettrica fornì un altro campo di esperimenti contro il calorico. Infatti il passaggio della corrente elettrica in un filo lo scalda, e finché sussiste la corrente dal filo si può estrarre indefinitamente calore, senza che avvenga alcun'altra trasformazione che possa spiegare l'origine del calorico "creato."

Accanto a tutti questi esempi di creazione di calore, ve ne sono altrettanti di scomparsa. Molte reazioni chimiche sono *endotermiche*, cioè avvengono con assorbimento di calore, senza che a ciò si accompagni una maggiore capacità termica dei prodotti di reazione (questa può anzi spesso essere minore).

Un altro esempio di scomparsa di calore sono le *macchine termiche*, nelle quali, come sappiamo, si ottiene una produzione continua di lavoro meccanico spendendo calore. Tuttavia le macchine termiche (a vapore) esistenti ai primi dell'800 avevano rendimenti così bassi che difficilmente si sarebbe potuta misurare una differenza fra il calore assorbito da una parte e quello restituito dall'altra. Perciò storicamente le macchine termiche hanno avuto molta più importanza per il secondo principio della termodinamica (Carnot) che non per il primo.

## Il calore come movimento

Col passare del tempo si venivano dunque raccogliendo molti fatti e dati sperimentali che lentamente convinsero i fisici che l'idea del fluido andava abbandonata. Perché questo passo potesse essere compiuto occorreva però un'alternativa per spiegare la natura del calore. A dire il vero l'alternativa esisteva: fin dagli inizi del '700 era stata avanzata l'ipotesi che il calore, anziché essere un fluido, fosse solo la manifestazione esterna di un movimento interno ai corpi (l'agitazione termica). Occorreva però che quest'ipotesi divenisse una vera teoria fisica: vediamo che cosa ciò significa.

L'ipotesi del calore come movimento si presentava meno intuitiva dell'altra: prima di tutto, che cosa era che si muoveva? (ricordiamo che all'epoca di cui stiamo parlando non si aveva ancora un'idea chiara della costituzione della materia). C'era poi il problema di rendere quantitativo il discorso: si doveva definire chiaramente il nuovo modello e mostrare che esso, oltre a risolvere le difficoltà poste dalla creazione e scomparsa del calore, era anche in grado di spiegare tutti i fatti già interpretati dal calorico.

Questa teoria, capace di dare un'interpretazione in termini meccanici dei fenomeni termici, è la *meccanica statistica*. La costruzione della meccanica statistica ha richiesto grandi sforzi, e una formulazione adeguata (anche se tutt'altro che priva di difficoltà) arrivò molto più tardi, nella seconda metà dell'800, legata sopra tutti ai nomi di J.C. Maxwell e L. Boltzmann.

In mancanza di una precisa teoria, e di fronte all'incapacità del calorico di rendere conto di tutto quello che si vedeva, la soluzione del problema del calore prese un'altra strada, con la fondazione della termodinamica.

## L'equivalenza fra calore e lavoro

Punto di partenza della termodinamica fu la scoperta della "equivalenza tra calore e lavoro." Questo progresso richiese, oltre a tutto il lavoro accumulato precedentemente, una serie di nuovi esperimenti sistematici, i più importanti dei quali furono quelli di Joule, condotti per un lungo arco di tempo, dal 1839 al 1878. Joule fu in grado di mostrare che i più diversi fatti sperimentali confermarono, anche quantitativamente, l'equivalenza calore-lavoro; e riuscì anche a determinare i "tassi di scambio" fra il calore e le diverse forme di lavoro. Ecco un quadro sufficientemente completo degli esperimenti di Joule.

- 1) Sul calore prodotto da una corrente elettrica. Portarono alla ben nota "legge di Joule":  $Q = I^2 R t$ .
- 2) Sul calore prodotto da una reazione chimica, con l'intermediario di una corrente elettrica. Confrontavano il calore prodotto nel circuito con quello che si sarebbe ottenuto facendo svolgere liberamente la reazione che in una pila produceva la corrente.

- 3) Elettrolisi di  $H_2O$ . Mostrarono che il calore prodotto in una cella elettrolitica era minore di quello trovato nel caso 1), e che la differenza era uguale al calore di combustione dell'idrogeno prodotto.
- 4) Generatori a induzione. Permisero di confrontare il calore generato da una corrente elettrica col lavoro meccanico richiesto per far girare il generatore.
- 5) Motori elettrici. Quando la corrente passa in un motore, il calore prodotto è minore di quello dato dalla legge di Joule: la differenza si ritrova come lavoro meccanico fatto dal motore.
- 6) Compressione ed espansione dei gas. Mostrarono che il calore scambiato e il lavoro fatto o assorbito in trasformazioni isoterme sono proporzionali.
- 7) “Conversione” di lavoro in calore per attrito. Sono gli esperimenti universalmente conosciuti, che Joule eseguì con diversi liquidi e solidi, e in varie condizioni sperimentali.

La conclusione di tutto questo sforzo fu di stabilire in modo inequivocabile che *calore e lavoro sono intercambiabili*, nel senso che l'uno può comparire al posto dell'altro, e quando una quantità dell'uno “va persa” appare una quantità equivalente dell'altro. Osserviamo che il termine “lavoro” comprende anche il lavoro elettrico, come si vede nei casi 1), 3), 5).

Vediamo ora le conseguenze di questa equivalenza. La prima, apparentemente banale, fu di mettere a posto le unità di misura. Sappiamo che oggi, per il lavoro meccanico come per quello elettrico, l'unità di misura è il joule. Nel caso elettrico,  $L_{el} = q \Delta V$  e l'unità di carica è definita indipendentemente, ma quella di potenziale è scelta in modo che l'unità di lavoro che ne risulta sia appunto il joule. (Naturalmente Joule non usava il joule, che è nato col SI, ma la “libbra-piede,” analoga al nostro “chilogrammetro.”) Per il calore già esisteva un'unità propria, la caloria, nata insieme col calorico, di cui abbiamo già parlato.

Di conseguenza i risultati degli esperimenti di Joule venivano espressi mediante il cosiddetto “equivalente meccanico della caloria”: in termini moderni,  $1 \text{ cal} \simeq 4.18 \text{ joule}$ . Ci si sarebbe dovuti attendere che il riconoscimento dell'equivalenza portasse alla scomparsa della caloria come unità indipendente, e invece questo non è avvenuto per molto tempo: solo in epoca recente nel SI venne adottata la definizione

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J},$$

ma poco dopo la caloria veniva cancellata dal novero delle unità “legali.”

Perché l'unificazione non è avvenuta prima? Non possiamo ora addentrarci in questioni di metrologia: basterà osservare che l'unificazione di unità di misura diverse richiede una sufficiente precisione degli strumenti di confronto, e questa nel nostro caso era molto difficile da raggiungere.

La seconda conseguenza — e di gran lunga la più importante — dell'equivalenza calore–lavoro è stata la *fine del calorico*, che non poteva più sopravvivere dal momento che non si conservava (requisito essenziale per l'idea filosofica di

“sostanza”). Tra parentesi, ciò significa che non ha più senso parlare del “calore contenuto” in un corpo; eppure è questa una terminologia di cui non ci siamo del tutto liberati ancor oggi. . .

Morto il calorico, che cosa ne ha preso il posto? In luogo di un fluido che non c'è perché non si conserva, abbiamo qualcosa che si conserva, capace di fare da elemento unificante della nuova teoria? La risposta è positiva: la termodinamica nasce insieme col concetto di *energia interna* (Clausius, Helmholtz): questa non è più una sostanza, ma una “funzione di stato.” Per capire che cosa ciò significhi, dobbiamo aprire un discorso di carattere generale sui concetti base della termodinamica.