

# Termodinamica: introduzione

La *Termodinamica* studia i fenomeni che avvengono nei sistemi in seguito a scambi di *calore* (energia termica) ed energia meccanica, a livello *macroscopico*.

Qualche concetto rilevante in termodinamica:

- *Sistema*: una parte di universo, che può scambiare calore o lavoro con altri sistemi o con l'ambiente (il resto dell'universo), ma può anche essere termicamente e/o meccanicamente isolato.
- *Stato*: valore delle variabili macroscopiche (per esempio: Volume, Pressione, Temperatura, per un gas) sufficienti a descrivere le proprietà di un sistema.
- *Equilibrio*: quando lo stato non cambia nel tempo in assenza di eventi esterni al sistema. La Termodinamica si occupa di fenomeni *che avvengono all'equilibrio*.
- *Trasformazioni*: un qualunque processo (di solito indotto dall'esterno) che faccia cambiare lo stato del sistema. Sono dette *reversibili* se il sistema resta sempre in equilibrio ed è possibile invertirne la direzione; *irreversibili* in caso contrario.

Fra le variabili di stato, la *temperatura* ha un ruolo centrale in termodinamica.

# Termodinamica: legge zero e temperatura

Introduciamo la temperatura in modo operativo: come si misura in pratica?

Si utilizzano dei dispositivi detti *termometri* basati sull'osservazione che la lunghezza di un corpo, il volume o la pressione di un gas, dipendono dalla loro temperatura.

Quando un termometro viene posto in contatto con un corpo,<sup>1</sup> si raggiunge uno stato stabile: l'*equilibrio termico*, che è identificato come il raggiungimento della stessa temperatura. *Corpi in equilibrio termico sono alla stessa temperatura.*

La cosiddetta *legge zero* della Termodinamica completa la definizione di equilibrio termico: *Se due corpi A e B si trovano (singolarmente) in equilibrio termico con un terzo corpo C, allora essi risultano in reciproco equilibrio termico.*

---

<sup>1</sup>si assume che termometro e corpo siano in contatto termico ma isolati dal resto del mondo, per esempio da spesse pareti isolanti, dette anche *adiabatiche*

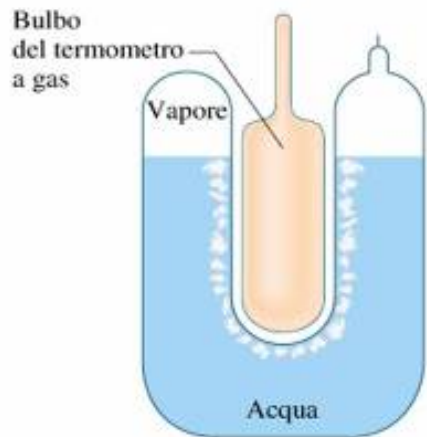
# Scala Kelvin e misura delle temperature

Per la misura della temperatura è necessario definire una scala. A tal scopo si usano fenomeni termici riproducibili ai quali assegnare un determinato valore di temperatura.

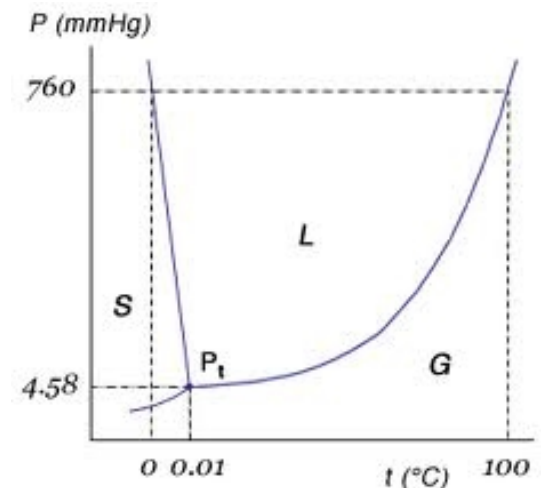
La cosiddetta *scala assoluta* delle temperature è la *scala Kelvin* usata nel SI. Nella scala Kelvin si è assegnato al *punto triplo* dell'acqua una temperatura pari a  $T_3 = 273.16$  K. Inoltre si è assegnato all'unità di temperatura (il kelvin, K) un valore pari a  $1/273.16$  della differenza tra il punto triplo dell'acqua e la temperatura minima: lo *zero assoluto*.

Nella scala *Celsius* (o *centigrada*) la temperatura è misurata in *gradi centigradi*, °C. La corrispondenza fra valore nella scala centigrada,  $T_C$ , e assoluta,  $T$ , è data da:

$$T_C = T - 273.15^\circ\text{C}.$$
 Si noti che 1 grado della scala Celsius corrisponde ad 1 K.



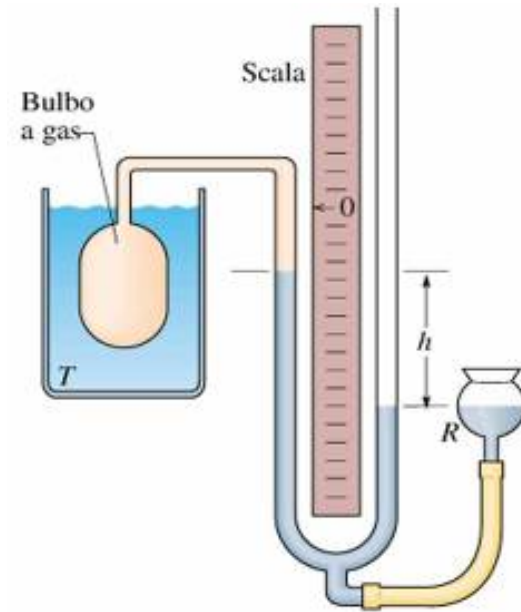
Nella figura a sinistra, una *cella a punto triplo*. Al punto triplo i tre stati di aggregazione dell'acqua: vapore, liquido e solido, sono in equilibrio (punto  $P_1$  nel *diagramma di stato* dell'acqua, nella figura a destra).



## Il Termometro a gas a volume costante

Per tarare tutti i termometri si usa il *termometro a gas a volume costante*

Si basa sulla pressione esercitata da un gas isolato a volume costante. La temperatura di un corpo a contatto con il bulbo è definita come  $T = Cp$  dove  $C$  è una costante,  $p$  è la pressione del gas ricavata dalla seguente relazione:  $p = p_0 - \rho gh$ , dove  $p_0$  è la pressione atmosferica e  $\rho$  la densità del liquido (di solito mercurio) contenuto nel manometro.



Immergendo il bulbo in una cella a punto triplo avremo  $T_3 = Cp_3$ ; per una qualsiasi altra temperatura,

$$T = T_3 \left( \frac{p}{p_3} \right) = (273.16 \text{ K}) \left( \frac{p}{p_3} \right)$$

In generale la lettura di un termometro a gas dipende dal gas utilizzato. Tuttavia, se il gas è sufficientemente rarefatto, il valore di pressione (e quindi anche di temperatura) indicata da un termometro a gas è indipendente dal gas utilizzato.

# Dilatazione Termica

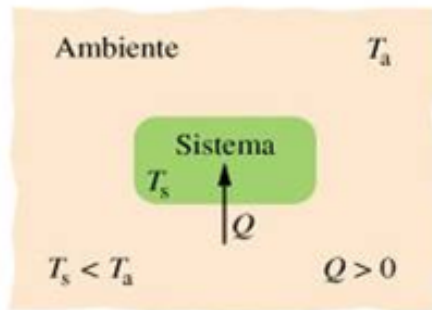
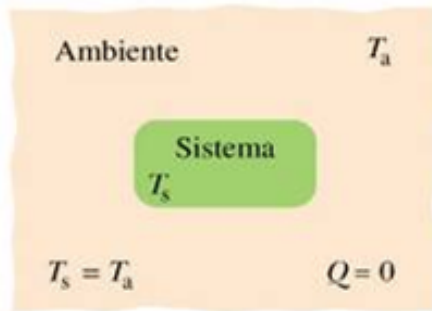
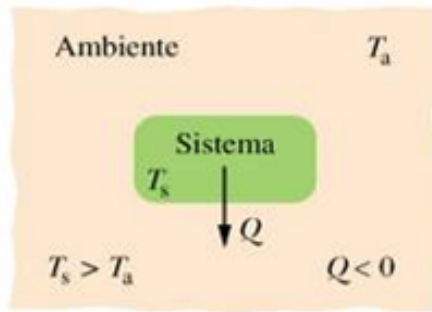
Certi termometri sfruttano il fenomeno ben noto della *dilatazione termica*: al variare della temperatura, le dimensioni lineari dei corpi possono variare (tipicamente: aumentano con l'aumentare della temperatura). Tale fenomeno ha una rilevanza pratica e bisogna tenerne conto! ad esempio, binari dei treni, giunture dei ponti, ...

*Dilatazione lineare*: Se la temperatura di una barra metallica di lunghezza  $l$  varia di  $\Delta T$ , la sua lunghezza varia di  $\Delta l = l\alpha\Delta T$ , dove  $\alpha$  è il *coefficiente di dilatazione lineare*, che si misura in  $\text{K}^{-1}$  o  $^{\circ}\text{C}^{-1}$ .

Il valore di  $\alpha$  dipende dalla sostanza; in generale, varia anche con la temperatura, ma a temperature ordinarie può essere considerato costante. Di solito,  $\alpha > 0$ : i corpi si allungano se la temperatura aumenta. Si definisce anche il *coefficiente di dilatazione volumica*,  $\beta$ , tale che  $\Delta V = V\beta\Delta T$ . Per un solido, in genere  $\beta = 3\alpha$ .

L'acqua ha un comportamento anomalo. Al di sopra di  $4^{\circ}\text{C}$  segue il comportamento comune (si dilata all'aumentare di  $T$ ), per temperature inferiori si contrae.

# Temperatura e calore



Quando un oggetto viene spostato da un ambiente freddo ad uno caldo (o viceversa) la sua temperatura cambia gradualmente fino ad uniformarsi a quella dell'ambiente in cui si trova. Il fenomeno è dovuto a trasferimento di energia, sotto forma di *calore*, tra il sistema (l'oggetto) e l'ambiente (tutto ciò che lo circonda).

A seconda che tale energia sia trasferita dall'ambiente al sistema o viceversa, il calore scambiato  $Q$  sarà considerato positivo o negativo, rispettivamente.

La direzione del trasferimento di energia, e quindi il segno di  $Q$ , dipende dalle temperature del sistema ( $T_s$ ) e dell'ambiente ( $T_a$ ):

$$Q > 0 \quad T_s < T_a$$

$$Q = 0 \quad T_s = T_a$$

$$Q < 0 \quad T_s > T_a$$

In quanto energia,  $Q$  si misura in joule (J). Tuttavia, nel passato e spesso anche oggi, il calore è quantificato anche in termini della *caloria* (cal): la quantità di calore che fa aumentare la temperatura di 1 g di acqua da 14.5 °C a 15.5 °C.  $1 \text{ cal} = 4.186 \text{ J}$ .

# Assorbimento del calore da parte di solidi e liquidi

Quando un sistema scambia calore con l'ambiente, la temperatura del sistema cambia. Se  $Q$  è il calore scambiato dal sistema con l'ambiente, possiamo scrivere

$Q = C\Delta T = C(T_f - T_i)$ , dove  $\Delta T = T_f - T_i$  è la variazione di temperatura del sistema. La costante di proporzionalità  $C$  è detta *capacità termica* del sistema (misurata in J/K o cal/K o cal/°C).

La capacità termica di qualsiasi corpo (omogeneo) di massa  $m$  è proporzionale a  $m$ :

$C = mc$ , dove  $c$  è il *calore specifico* della sostanza di cui il corpo è composto. Il calore specifico è misurato in J/(kg·K) o cal/(kg·K) o cal/(kg°C).

E' possibile definire altri "calori specifici" considerando la capacità termica di una qualsiasi quantità di sostanza: ad esempio, una *mole* di sostanza,<sup>2</sup> cioè un *numero di Avogadro*:  $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ , di unità (tipicamente atomi o molecole). In tal caso parleremo di *calore specifico molare*.

---

<sup>2</sup>1 mole di atomi di massa atomica  $m_a$  corrisponde a  $m_a$  grammi

# Calore scambiato e cambiamenti di fase

Molte sostanze si presentano sotto forma di *fasi* diverse: fase solida, liquida e fase vapore (o gassosa). Durante la trasformazione da una fase all'altra (*cambiamento di fase*) il calore scambiato con l'ambiente non determina variazioni di temperatura: esso è direttamente coinvolto nel processo di cambiamento di fase.

La quantità di calore per unità di massa che si deve trasferire affinché un campione subisca un cambiamento di fase completo è detto *calore latente*,  $\lambda$ . Per un corpo omogeneo di massa  $m$ , il calore trasferito durante il suo completo cambiamento di fase sarà  $Q = m\lambda$ .

Ad esempio, il calore latente di evaporazione dell'acqua  $\lambda_v$ , corrispondente al passaggio da liquido a vapore, è pari a  $\lambda_v = 539 \text{ cal/g} = 40.7 \text{ kJ/mol} = 2260 \text{ kJ/kg}$  (positivo: assorbito dal sistema).

Si noti che nel cambiamento di fase opposto (da vapore a liquido) il calore scambiato per unità di massa sarà pari a  $-\lambda_v$  (sarà cioè ceduto dal sistema)

Sempre per l'acqua, il calore latente di fusione (da ghiaccio ad acqua liquida) è pari a  $\lambda_f = 79.5 \text{ cal/g} = 6.01 \text{ kJ/mol} = 333 \text{ kJ/kg}$ .



# Tabelle di calori specifici e calori latenti

Calori specifici per alcune sostanze a temperatura ambiente

Sostanza	Calore specifico		Calore specifico molare
	cal/(g · K)	J/(kg · K)	J/(mol · K)
<i>Solidi elementari</i>			
Piombo	0.0305	128	26.5
Tungsteno	0.0321	134	24.8
Argento	0.0564	236	25.5
Rame	0.0923	386	24.5
Alluminio	0.215	900	24.4
<i>Altri solidi</i>			
Ottone	0.092	380	
Granito	0.19	790	
Vetro	0.20	840	
Ghiaccio (−10 °C)	0.530	2220	
<i>Liquidi</i>			
Mercurio	0.033	140	
Alcol etilico	0.58	2430	
Acqua di mare	0.93	3900	
Acqua	1.00	4190	

Alcuni valori di calore latente

Sostanza	Fusione		Evaporazione	
	Punto di fusione (K)	Calore latente di fusione $L_F$ (kJ/kg)	Punto di ebollizione (K)	Calore latente di evaporazione $L_V$ (kJ/kg)
Idrogeno	14.0	58.0	20.3	455
Ossigeno	54.8	13.9	90.2	213
Mercurio	234	11.4	630	296
Acqua	273	333	373	2256
Piombo	601	23.2	2017	858
Argento	1235	105	2323	2336
Rame	1356	207	2868	4730

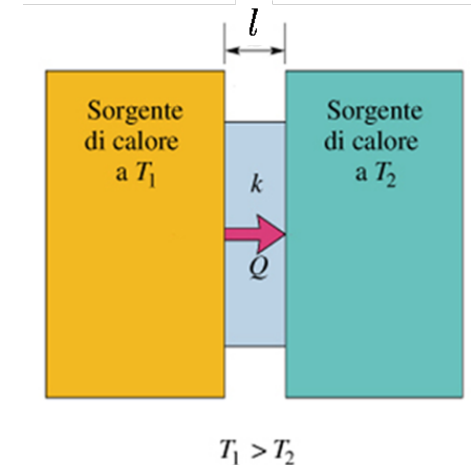
# Trasmissione del calore (1)

Meccanismi di trasmissione del calore:

- *Conduzione termica*. Avviene per contatto, tramite le vibrazioni: nelle zone calde gli atomi vibrano molto di più che nelle zone fredde. L'energia vibrazionale delle prime si trasferisce verso le zone fredde vicine, sia per propagazione che per urto.

Per una lastra di area  $A$  e spessore  $l$ , le cui superfici sono mantenute alle temperature  $T_1$  e  $T_2$  (vedi figura), detto  $Q$  il calore che viene trasferito attraverso la lastra nel tempo  $t$ ,  $P_c$  il calore trasmesso nell'unità di tempo (*potenza termica trasmessa*), sperimentalmente:

$$P_c = \frac{Q}{t} = kA \frac{T_1 - T_2}{l}$$

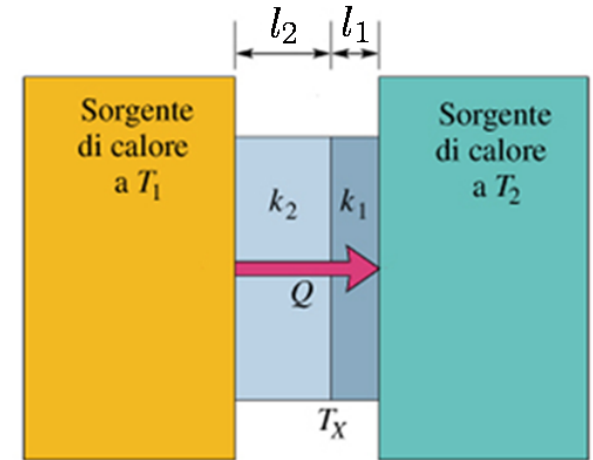


dove  $k$ , detta *conducibilità termica*, è una costante dipendente dal materiale.

I materiali con alti valori di  $k$  sono detti buoni conduttori termici (e viceversa). Nell'isolamento termico (coibentazione) si utilizzano materiali con basse conducibilità termiche (o alta *resistenza termica*  $\mathcal{R}$ : per una lastra di spessore  $l$ ,  $\mathcal{R} = l/k$ ).

## Trasmissione del calore (2)

*Conduzione attraverso un materiale stratificato:* In figura abbiamo una lastra costituita da due strati (di spessori  $l_1$  e  $l_2$ ) di materiali diversi con conducibilità termiche  $k_1$  e  $k_2$ . Le temperature delle due sorgenti sono  $T_1$  e  $T_2$  (con  $T_1 > T_2$ ) e l'area delle lastre è  $A$ . Supponiamo che il processo di trasferimento del calore sia stazionario (le temperature dei vari punti siano indipendenti dal tempo). Il calore trasferito nell'unità di tempo deve essere costante, per cui possiamo scrivere:



$$P_c = \frac{k_2 A (T_1 - T_X)}{l_2} = \frac{k_1 A (T_X - T_2)}{l_1}$$

dove  $T_X$  è la temperatura (incognita) dell'interfaccia tra i due materiali. Risolvendo otteniamo

$$T_X = \frac{k_2 l_1 T_1 + k_1 l_2 T_2}{k_2 l_1 + k_1 l_2} = \frac{\frac{l_1}{k_1} T_1 + \frac{l_2}{k_2} T_2}{\frac{l_1}{k_1} + \frac{l_2}{k_2}}$$

e quindi  $\boxed{P_c = \frac{A(T_1 - T_2)}{l_1/k_1 + l_2/k_2}}$ . Generalizzando a più strati:  $P_c = \frac{A(T_1 - T_2)}{\sum_i (l_i/k_i)} = \frac{A\Delta T}{\sum_i \mathcal{R}_i}$

## Trasmissione del calore (3)

- *Convezione.* Avviene nei fluidi, tramite il loro moto: un fluido (ad esempio, aria o acqua) in contatto con una regione calda si espande, diventando meno denso del fluido circostante, e tende a muoversi verso l'alto o verso regioni più lontane dalla zona calda; allo stesso tempo il fluido più freddo scende verso la zona calda a prendere il posto del fluido caldo.

Processi di questo tipo si riscontrano in molti fenomeni naturali: movimento di masse di aria calda e fredda nell'atmosfera (fenomeni meteorologici), correnti ascensionali, moti convettivi nel sole, etc. . .

- *Irraggiamento.* Avviene anche nel vuoto, tramite radiazione elettromagnetica (tipicamente negli infrarossi). La radiazione solare ne è l'esempio più evidente!

Per un corpo di superficie emissiva  $A$  alla temperatura  $T$  (in kelvin), la potenza  $P_r$  emessa per irraggiamento elettromagnetico è  $P_r = \sigma \varepsilon A T^4$ . Qui  $\sigma = 5.6703 \cdot 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$  è la *costante di Stefan–Boltzmann*, mentre  $\varepsilon$  è l'*emittanza* (o *emissività*) della superficie del corpo:  $0 < \varepsilon < 1$ .

## Trasmissione del calore (4)

Un corpo che presenta il massimo di emittanza ( $\varepsilon = 1$ ) è detto *corpo nero*. Un corpo viene anche detto corpo nero quando assorbe tutta l'energia ricevuta per irraggiamento.

Ma un corpo assorbe radiazione termica con modalità analoga a quelle con cui la emette. Infatti, la potenza assorbita da un corpo è pari a  $P_a = \sigma \varepsilon A T_{amb}^4$  dove  $T_{amb}$  è ora la temperatura (supposta uniforme) dell'ambiente in cui il corpo si trova.

Si noti che in tale formula,  $\varepsilon$  è sempre la stessa emittanza che abbiamo utilizzato prima (... e questo è in accordo con la seconda definizione di corpo nero).

Quindi, la potenza netta che un corpo scambia con l'ambiente per irraggiamento è pari a  $P_{net} = P_a - P_r = \sigma \varepsilon A (T_{amb}^4 - T^4)$  positiva nel caso in cui il corpo ha un assorbimento netto di energia.