

## 1. INTRODUZIONE

Una motivazione la nostra attenzione allo studio di fenomeni che coinvolgono lo scambio di energia tra corpi diversi in fenomeni legati a scambio di calore e al concetto di temperatura. Questo fenomeno rientra nella parte della fisica detta TERMODINAMICA.

La termodinamica riesce a spiegare molto bene le proprietà macroscopiche della materia e la loro correlazione con la meccanica degli atomi e delle molecole.

La termodinamica ci permette di comprendere il funzionamento di diversi dispositivi, come ad esempio un frigorifero, il motore di un'automobile o la generazione di energia in una centrale elettrica. Oppure ci permette di rispondere ad altre domande pratiche come avviene cosa succede all'energia cinetica di un corpo quando questo si ferma a causa dell'attrito, oppure cosa succede nella trasformazione dell'acqua liquida in ghiaccio.

## 2. IL CONCETTO DI TEMPERATURA E IL PRINCIPIO ZERO

Il primo concetto di base che dobbiamo introdurre nell'ambito della termodinamica è il concetto di TEMPERATURA.

Spesso il concetto di temperatura è legato alla sensazione di quanto caldo o freddo sia un oggetto al tatto. Sebbene questo sia approssimativamente corretto, abbiamo bisogno di una definizione più precisa e affidabile. Ad esempio se camminiamo a piedi nudi sul marmo o sul legno entrambi alla stessa temperatura avvertiremo come più freddo il primo rispetto al secondo. Questo non è legato ad una diversa temperatura, ma al fatto che il marmo conduce il calore più efficientemente del legno.

Però ovviamente due oggetti dello stesso materiale saranno tanto più caldi o freddi quanto più elevata o minore è la loro temperatura.

Per definire la temperatura partiamo da una constatazione sperimentale. Due oggetti a temperatura iniziale differente messi a contatto dopo qualche tempo raggiungeranno una situazione di equilibrio con una temperatura intermedia. Il corpo inizialmente più caldo si raffredderà mentre quello più freddo si riscalderà raggiungendo una temperatura di equilibrio.

Per stabilizzare queste osservazioni in modo rigoroso dobbiamo introdurre due concetti:

- contatto termico: due oggetti sono detti in contatto termico se si possono scambiare energia in conseguenza di una diversa temperatura iniziale. L'energia scambiata in questo processo è detta calore.
- equilibrio termico: due oggetti in contatto termico sono detti in equilibrio termico quando tra di loro cessa di avvenire scambio di calore.

II. 2

Consideriamo ora due corpi A e B, che non sono in contatto termico tra loro, e un terzo corpo C, che sarà il nostro termometro. Vogliamo determinare se A e B, una volta posti in contatto termico, sarebbero o no in equilibrio termico. Per questo scopo poniamo prima il termometro C in contatto termico col corpo A finché non si raggiunge l'equilibrio termico (N.B. assumiamo che per raggiungere l'equilibrio termico tra A e C basti scambiare una quantità trascurabile di calore, così da non modificare apprezzabilmente lo stato termico del corpo A.). Prendiamo quindi nota della temperatura segnata dal termometro C. A questo punto separiamo C dal corpo A e lo poniamo in contatto termico con B. Anche in questo caso attendiamo che si raggiunga l'equilibrio termico e poi registriamo la temperatura segnata dal termometro. Generalmente si vede che se le temperature che abbiamo determinato sono le stesse allora A e B sono in equilibrio termico tra di loro se posti in contatto. Viceversa se le temperature sono diverse A e B posti in contatto non sarebbero in equilibrio e si scambierebbero calore.

Possiamo riassumere questo risultato in un enunciato noto come PRINCIPIO ZERO DELLA TERMODINAMICA (o principio dell'equilibrio):

Se due corpi A e B sono separatamente in equilibrio termico con un terzo corpo C, allora A e B saranno in equilibrio termico fra loro se posti in contatto termico.

Questo risultato, che può essere provato sperimentalmente, senza trale, ma è la proprietà fondamentale che ci permette di definire la TEMPERATURA. La temperatura può essere pensata come ciò che determina se un corpo è in equilibrio termico con degli altri oppure no. Due corpi sono in equilibrio termico tra di loro se e solo se hanno la stessa temperatura.

## 2.1. I TERMOMETRI E LE SCALE DI TEMPERATURA

Come abbiamo già osservato i termometri sono dei dispositivi che ci permettono di determinare la temperatura di un sistema. Per fare ciò i termometri sfruttano la variazione di qualche proprietà fisica con la temperatura ad esempio:

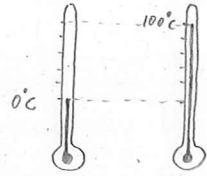
- variazione di volume di un liquido;
- variazione di lunghezza di un solido;
- variazione di pressione di un gas a volume costante;
- variazione di volume di un gas a pressione costante;
- variazione della resistenza elettrica di un conduttore;
- variazione del calore di un corpo molto caldo.

I termometri più comuni consistono in una massa liquida (di solito mercurio o alcool) che si dilata in un capillare di vetro quando viene riscaldato. Questo termometro sfrutta la variazione di volume di un liquido con la temperatura.

Per definire la misura di temperatura dobbiamo scegliere delle temperature di riferimento e tarare il nostro termometro. Come temperature di riferimento si possono scegliere: II.3

- una miscela di acqua e ghiaccio in equilibrio (a pressione atmosferica):  $0^{\circ}\text{Celsius}$ , questa temperatura viene detta punto di fusione del ghiaccio;
- una miscela di acqua e vapore in equilibrio (a pressione atmosferica):  $100^{\circ}\text{Celsius}$ , questa temperatura viene detta punto di ebollizione dell'acqua.

Stabiliti questi due punti sul termometro e mercurio partendo dalla colonna in 100 parti uguali, ognuno di questi segmenti rappresenta  $1^{\circ}\text{Celsius}$ .



Termometri di questo tipo non sono estremamente accurati. Per esempio se sostituiamo il mercurio con alcool e ripetiamo la taratura le temperature segnate dai due termometri (per valori lontani da  $0^{\circ}\text{C}$  o  $100^{\circ}\text{C}$ ) saranno leggermente diverse. Inoltre i termometri a liquido possono operare solo in un intervallo ristretto di temperature (ad esempio il mercurio congela a  $-38^{\circ}\text{C}$  ed ha una temperatura di ebollizione di  $356.73^{\circ}\text{C}$ , quindi il nostro semplice termometro a mercurio non è utilizzabile al di fuori di questo intervallo di temperature).

Il termometro a gas a volume costante e la scala Kelvin.

Un tipo di termometro molto più affidabile e universale è dato dal termometro a gas a volume costante. Questo termometro misura la temperatura grazie alla variazione di pressione del gas a volume fissato.

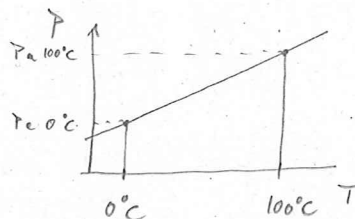
Il dispositivo è costituito da un contenitore con dentro il gas collegato ad un manometro per la misura della pressione (da notare che il manometro deve essere fatto in modo da misurare la pressione senza far variare il volume del gas). A questo punto al contenitore è posto un cottoletto termico in il sistema da misurare.



Per tarare il termometro si usano i due punti di riferimento

- punto di fusione del ghiaccio  $0^{\circ}\text{C}$
- punto di ebollizione dell'acqua  $100^{\circ}\text{C}$

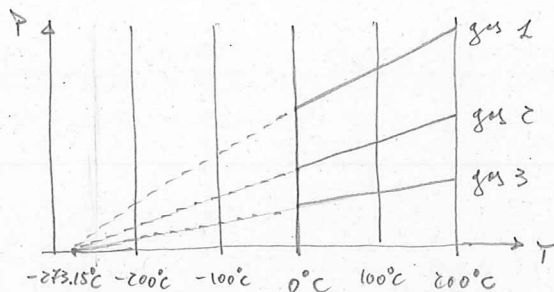
e si registrano le pressioni del gas riportandole in un grafico



a questo punto si congiungano i due punti con una retta e si divide l'intervallo di temperatura in 100 segmenti uguali. In questo modo si associa ad ogni lettura di pressione una corrispondente temperatura.

Un risultato sperimentale molto importante è il fatto che misure di temperature fatte con vari termometri a gas differenti sono in eccellente accordo tra di loro e pressoché sono indipendenti dal gas usato. Questo è vero finché la pressione del gas è bassa e la temperatura è molto al di sopra del punto di liquefazione del gas.

Un altro risultato importante si ottiene estrapolando le curve di pressione per diversi gas a temperature sotto  $0^{\circ}\text{C}$ . Quello che si ottiene è analogo al seguente grafico:



Per tutti i gas si trova sempre che la pressione è zero quando la temperatura è  $-273.15^{\circ}\text{C}$ .

Questa temperatura è detta zero assoluto ed è la temperatura più bassa immaginabile. Non può mai essere esattamente raggiunta, ma ci sono esperimenti che hanno ottenuto temperature meno di un milionesimo di grado maggiori dello zero assoluto.

Lo zero assoluto è usato come base per la scala Kelvin, la quale pone al suo punto zero ( $0^{\circ}\text{K}$ ) a  $-273.15^{\circ}\text{C}$ . L'ampiezza di un grado Kelvin è la stessa di un grado Celsius, quindi

$$T_c = T - 273.15$$

dove  $T_c$  è la temperatura Celsius e  $T$  è la temperatura Kelvin (detta anche temperatura assoluta).

Nota. Per permettere una migliore calibratura degli strumenti nel 1954 fu scelto come punto di riferimento non più il punto di fusione del ghiaccio, ma il punto triplo dell'acqua, che corrisponde all'unica temperatura e pressione alle quali acqua, vapor d'acqua e ghiaccio coesistono in equilibrio. Ciò accade alla temperatura di  $0.01^{\circ}\text{C}$  e alla pressione di 4.58 mm di mercurio.

Nella scala Kelvin il punto triplo dell'acqua è a  $273.16\text{K}$  e l'unità di misura (il Kelvin) è definita come  $1/273.16$  della temperatura del punto triplo dell'acqua.

Le scale di temperatura Celsius, Fahrenheit e Kelvin.

Abbiamo già discusso della scala Celsius e di quella Kelvin, che hanno la stessa definizione di 1 grado, ma partono da punti diversi. Per esempio nella scala Kelvin il punto di fusione del ghiaccio è a  $273.15\text{K}$  e il punto di ebollizione dell'acqua a  $373.15\text{K}$ .

Esiste un'altra scala di temperatura usata comunemente negli Stati Uniti: la scala Fahrenheit. In questa scala il punto di riferimento sono

- punto di fusione del ghiaccio  $32^{\circ}\text{F}$ ;
- punto di ebollizione dell'acqua  $212^{\circ}\text{F}$ .



La relazione tra scala Celsius e scala Fahrenheit è

II.5

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

Da questa relazione si può vedere che un grado Celsius è uguale a  $5/9$  del grado Fahrenheit.

## 2.2 DILATAZIONE TERMICA DI SOLIDI E LIQUIDI

Il semplice termometro a mercurio (o alcool) che abbiamo descritto in precedenza sfrutta il fatto che il volume di una sostanza aumenta quando aumenta la sua temperatura. (ci sono alcune eccezioni a questa regola, che vedremo dopo). Questo fenomeno è detto dilatazione termica.

Questo fenomeno ha diverse conseguenze pratiche. Visto che tutti i materiali presentano questo comportamento, particolari accorgimenti devono essere presi nel costruire fabbricati, strade o ferrovie, per evitare che al variare della temperatura atmosferica subiscano dei danni. Per esempio nei ponti sono spesso posti dei giunti che permettono di separare il ponte stesso in diverse sezioni più brevi. I giunti permettono alle varie sezioni del ponte di dilatarsi o restringersi leggermente a seconda della temperatura. Se non ci fossero quando la temperatura è troppo alta il ponte si potrebbe deformare e l'asfalto si potrebbe spaccare (o spingere via) quando la temperatura diventa molto bassa. Analoghi giunti sono usati per i binari ferroviari o nelle giunte dei cavi.

La dilatazione termica è una conseguenza del fatto che, a temperature più alte, le molecole che compongono un corpo vibrano con ampiezza maggiore e si allontanano tra di loro. Il fatto che le molecole si allontanino determina l'aumento del volume della sostanza.

Se la dilatazione di un corpo è piccola rispetto alle sue dimensioni iniziali, allora con buona approssimazione la variazione di ogni dimensione è proporzionale alla variazione della temperatura.

Supponiamo che un corpo abbia lunghezza iniziale  $L_0$  lungo una certa direzione ad una certa temperatura. La lunghezza varia di  $\Delta L$  a seguito di una variazione della temperatura  $\Delta T$ .

Gli esperimenti mostrano che, quando  $\Delta T$  è piccolo,  $\Delta L$  è proporzionale a  $\Delta T$  e alla lunghezza iniziale  $L_0$ :

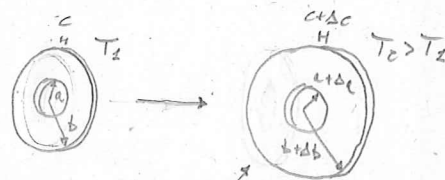
$$\Delta L = \alpha L_0 \Delta T,$$

ovvero

$$L - L_0 = \alpha L_0 (T - T_0),$$

dove  $L$  è la lunghezza finale,  $T$  è la temperatura finale e  $\alpha$  è detto coefficiente medio di dilatazione lineare.  $\alpha$  dipende dal materiale ed è misurato in unità di  $(^\circ C)^{-1}$ . Le equazioni precedenti possono essere usate anche se  $T < T_0$ , nel qual caso si ha una contrazione della lunghezza.

Può essere utile pensare all'espansione termica semplicemente come un ingrandimento fotografico. Quando una molecola è riscaldata tutte le sue dimensioni aumentano, compreso lo spessore e il raggio del foro.



tutte le dimensioni aumentano, incluso lo spessore e il raggio del foro.

Riportiamo la lista dei coefficienti di dilatazione lineare per alcune sostanze comuni

#. 6

	MATERIALE	COEFF. DI DILATAZIONE $\alpha$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) $^{-1}$ (a pressione costante)
solidi	Alluminio	$24 \cdot 10^{-6}$
	Ottone	$18 \cdot 10^{-6}$
	Acciaio	$11 \cdot 10^{-6}$
	Cerotto	$12 \cdot 10^{-6}$
	Vetro (ordinario)	$8 \cdot 10^{-6}$
	Vetro (pyrex)	$3.2 \cdot 10^{-6}$
liquidi	Alcool etilico	$1.12 \cdot 10^{-4}$
	Mercurio	$1.82 \cdot 10^{-4}$
	Benzina	$9.6 \cdot 10^{-4}$
gas	Aria a $0^{\circ}\text{C}$	$3.67 \cdot 10^{-5}$
	Elso a $0^{\circ}\text{C}$	$3.665 \cdot 10^{-5}$

da notare che il vetro pyrex si dilata molto meno del vetro ordinario; grazie a questa proprietà può resistere alle alte temperature in un forno, che potrebbero rompere un oggetto in vetro ordinario.

Tutti i coefficienti  $\alpha$  nella lista precedente sono positivi, questo significa che i materiali si dilatano all'aumentare della temperatura. Questo è vero per la maggior parte dei materiali, ma ci sono delle eccezioni. Per esempio la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) all'aumentare della temperatura si dilata lungo una direzione ( $\alpha > 0$ ) ma si contrae lungo un'altra ( $\alpha < 0$ ).

Da notare che i coefficienti  $\alpha$  dei solidi sono molto più piccoli (di circa un ordine di grandezza) rispetto a quelli dei liquidi, che a loro volta sono molto più piccoli (di un ordine di grandezza) rispetto a quelli dei gas. Questo significa che per un dato aumento di temperatura i solidi si dilatano molto meno dei liquidi e i liquidi molto meno dei gas.

Facili la dilatazione lineare di un corpo varia con la temperatura, segue che anche il volume e l'area variano con la temperatura. Per semplicità consideriamo un cubo di lato  $L_0$  (quindi di volume  $V_0 = L_0^3$ ). Quando la temperatura sale di  $\Delta T$  ogni lato diventa di lunghezza

$$L = L_0 + \alpha L_0 \Delta T = L_0 (1 + \alpha \Delta T)$$

quindi il nuovo volume è

$$V = L^3 = L_0^3 (1 + \alpha \Delta T)^3 = L_0^3 (1 + 3\alpha \Delta T + 3\alpha^2 \Delta T^2 + \alpha^3 \Delta T^3).$$

La variazione di volume è

$$V - V_0 = L_0^3 (3\alpha \Delta T + 3\alpha^2 \Delta T^2 + \alpha^3 \Delta T^3) = V_0 (3\alpha \Delta T + 3\alpha^2 \Delta T^2 + \alpha^3 \Delta T^3).$$

Visto che  $\alpha \Delta T \ll 1$  possiamo trascurare i termini quadratici e cubici ottenendo:

$$\Delta V = V - V_0 = V_0 \cdot 3\alpha \Delta T \equiv \beta V_0 \Delta T$$

dove  $\beta$  è il coefficiente medio di dilatazione cubica (o volumica). Come si vede dall'equazione precedente

$$\beta = 3\alpha.$$

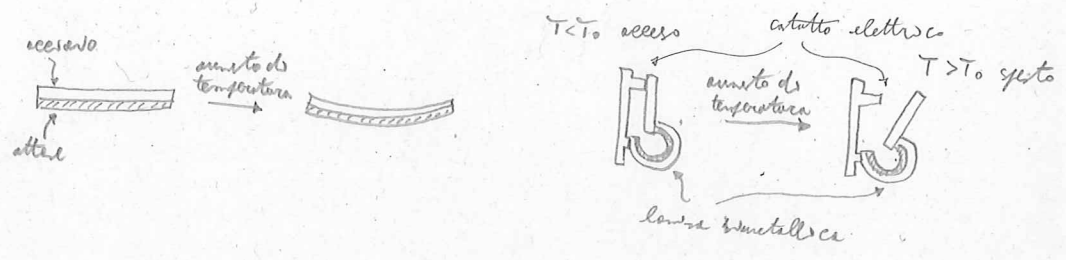
Questo risultato è valido anche per oggetti non cubici (per materiali che si espandono allo stesso modo in tutte le direzioni).

Con un procedimento analogo si può mostrare che la variazione di superficie di un corpo dovuta alla variazione di temperatura è

$$\Delta A = \gamma A_0 \cdot \Delta T = 2\alpha A_0 \Delta T,$$

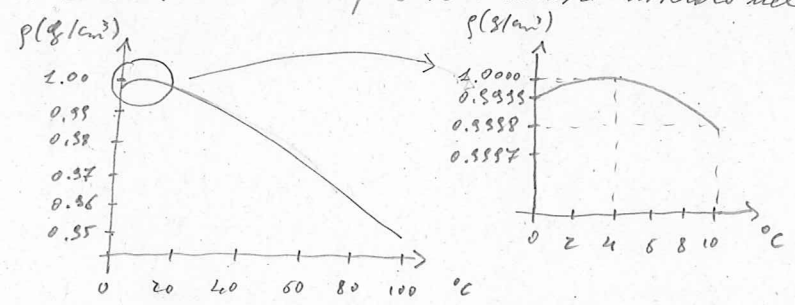
dove  $\gamma$  è il coefficiente di dilatazione quadratica (o superficiale) ed è dato da  $\gamma = 2\alpha$ .

Il fatto che materiali diversi hanno diversi coefficienti di dilatazione può essere usato per costruire semplici termometri. Un esempio è dato da una barra di ottone unita ad una di acciaio (detto lamina bimetallica). Quando la temperatura aumenta l'ottone si dilata più dell'acciaio e la lamina si piega quando o chiudendo un contatto elettrico.



### Il comportamento anomalo dell'acqua

In generale i liquidi aumentano il loro volume all'aumentare della temperatura. L'acqua è un'eccezione a questa regola per temperature tra 0°C e 4°C. Quando un liquido (o un qualunque materiale) si espande la sua densità diminuisce in quanto la stessa massa occupa un volume maggiore. Allo stesso modo quando un liquido si contrae la sua densità aumenta. La densità dell'acqua ha l'andamento mostrato nel grafico seguente



Si può vedere dal grafico come quando la temperatura varia tra 0°C e 4°C la densità dell'acqua aumenta (sopra o poco). Questo significa che tra 0°C e 4°C il volume dell'acqua diminuisce all'aumentare della temperatura. Per temperature superiori a 4°C invece l'acqua si comporta in maniera "standard", cioè il suo volume aumenta all'aumentare della temperatura.

Il comportamento anomalo dell'acqua è molto importante per la vita acquatica e permette ai laghi di congelare tendenzialmente solo in superficie mantenendo al fondo a 4°C. Quello che succede è che quando la temperatura inizia a scendere partendo da sopra 4°C l'acqua in superficie si raffredda, diventa più densa e affonda. Questo succede finché la temperatura è sopra 4°C. Quando invece scende sotto questa soglia l'acqua in superficie diventa meno densa e non affonda più. In questo modo solo la superficie si raffredda e inizia a congelare, mentre al fondo del lago è ancora a 4°C e quindi liquido. Per questa ragione il ghiaccio comincia a formarsi in superficie e "protegge" l'acqua liquida sul fondo.

Per concludere la nostra discussione sul legame tra temperatura e proprietà della materia ci occupiamo ora dei gas. Abbiamo già visto come la pressione di un gas vari con la temperatura e possa essere usata per realizzare un termometro. Ora vogliamo studiare in dettaglio come le proprietà di una massa  $m$  di gas, in particolare la pressione  $P$  e il volume  $V$ , sono legate alla temperatura  $T$ .

In generale l'equazione che lega queste grandezze, detta equazione di stato è molto complicata. Tuttavia se il gas viene mantenuto a pressione molto bassa (oppure a bassa densità), si trova sperimentalmente che l'equazione di stato è molto semplice. Ci si riferisce ad un simile gas a bassa densità come a un gas perfetto. La maggior parte dei gas a temperatura ambiente e a pressione atmosferica si comporta come un gas perfetto con buona approssimazione.

Prima di discutere l'equazione di stato dei gas perfetti è conveniente introdurre una convenzione per esprimere la quantità di gas: il numero di MOLI. Una mole di una sostanza è definita come quella quantità di materia che contiene un numero di Avogadro di molecole  $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ . Il numero di moli è collegato alla massa di una sostanza dalla relazione

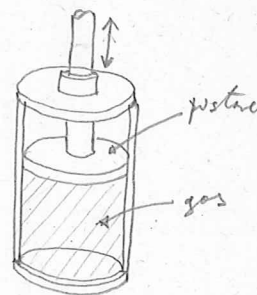
$$n = \frac{m}{M}$$

dove  $M$  è il peso molare della sostanza (che è solitamente espresso in grammi per mole, g/mole).

Per esempio il peso molare della molecola di ossigeno,  $O_2$ , è 32.0 g/mole. Quindi una mole di ossigeno è 32.0 g.

Si suppone ora che un gas perfetto sia confinato in un recipiente il cui volume possa essere variato per mezzo di un pistone mobile (puro di peso). La massa di gas è ovviamente costante e quindi il numero di moli è costante. Per un sistema di questo tipo gli esperimenti forniscono le seguenti informazioni:

- quando il gas è tenuto a  $T$  costante, la sua pressione è inversamente proporzionale al volume (legge di Boyle);
- quando la pressione del gas è tenuta costante, il volume è direttamente proporzionale alla temperatura (legge di Charles e Gay-Lussac).



Questi risultati possono essere riassunti nella seguente equazione di stato dei gas perfetti

$$PV = nRT.$$

In questa espressione, chiamata legge dei gas perfetti,  $R$  è una costante per uno specifico gas, che può essere determinata sperimentalmente, e  $T$  è la temperatura assoluta in kelvin. Esperimenti effettuati su molti gas mostrano che quando la pressione si avvicina a zero, la quantità  $R = PV/nT$  si avvicina allo stesso valore per tutti i gas. Per questo ragione  $R$  è chiamata costante universale dei gas.



Nel sistema internazionale di misura, in cui la pressione si misura in Pascal (Pa) e il volume in  $m^3$ , il prodotto  $PV$  ha unità di newton per metro ( $N \cdot m$ ) o joule e  $R$  ha il valore

$$R = 8.31 \text{ J/mole} \cdot K$$

Se la pressione è espressa in atmosfere e il volume in litri, allora  $R$  ha il valore

$$R = 0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm} / \text{mole} \cdot K.$$

Usando questo valore di  $R$  e l'equazione di stato dei gas perfetti, si trova che il volume occupato da una mole di qualunque gas alla pressione atmosferica e a  $0^\circ C$  ( $273.15 K$ ) è di  $22.4$  litri.

La legge dei gas perfetti può anche essere espressa in funzione del numero totale di molecole  $N$ . Poiché il numero di molecole è uguale al prodotto del numero di moli per il numero di Avogadro  $N_A$ , possiamo riscrivere l'equazione di stato dei gas perfetti come

$$PV = nRT = \frac{N}{N_A} RT = N k_B T$$

dove  $k_B = \frac{R}{N_A}$  è detta COSTANTE DI BOLZMANN e ha il valore

$$k_B = \frac{R}{N_A} = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}.$$

N.B. Le quantità  $P, V, T$  sono anche dette variabili termodinamiche. Quando si conosce l'equazione di stato che lega queste variabili, una delle variabili può sempre essere espressa come funzione delle altre due.