Termologia e Termodinamica

Temperatura

- Il concetto di temperatura deriva da un raffinamento quantitativo della sensazione di caldo e di freddo della nostra pelle
- L’uso della sensazione calorica è però troppo grossolano e soggettivo per *misurare* la temperatura
- Occorre dunque stabilire criteri più obiettivi

Temperatura

- L'esperienza indica che, <u>usualmente</u>, i corpi aumentano le loro dimensioni quando, mantenendo costante la pressione, vengono riscaldati
- Viene spontanea l'idea di misurare la temperatura servendosi delle corrispondenti variazioni di volume di un fluido

Temperatura

- Su questo principio sono stati costruiti, storicamente, i primi termometri
- Termometro tradizionale: è costituito da un *bulbo* pieno di liquido e da un *capillare* in cui il liquido può espandersi
- Termometro moderno: è basato sulla variazione della resistenza di un circuito al variare della temperatura

Uguaglianza di temperatura

- Possiamo ora definire l’uguaglianza tra due temperature
- Due corpi hanno uguale temperatura quando <u>lo stesso</u> termometro indica un ugual livello nel capillare per i due corpi

Uguaglianza di temperatura

- Oggetti inanimati non hanno una temperatura propria ma hanno la temperatura che deriva dall'essere in equilibrio con un ambiente esterno
- Esseri umani e gli animali hanno una temperatura propria
- Nel toccare oggetti di materiali diversi si hanno sensazioni diverse. La conclusione errata può essere che i corpi hanno un diverso "grado di caldo".
- Quando si "misura" la temperatura in base alla sensazione tattile si mette in contatto un termostato con un oggetto e quindi stiamo osservando un *fenomeno "transiente"* in cui avvengono dei *fenomeni di trasporto*.
- Durante il contatto fra la mano e il corpo avviene un trasporto di energia (*trasferimento di calore per conduzione, vedi dopo*) fra la mia mano e il corpo, che ha una certa durata.
- Tale trasporto giustifica le differenze nelle sensazioni

Temperatura e cambiamenti di stato

- Si constata sperimentalmente che durante i cambiamenti di stato (tra solido e liquido e tra liquido e vapore) la temperatura rimane costante
- Questo può essere provato anche con un termometro primitivo come quello che abbiamo descritto: basta constatare che la colonnina di liquido nel capillare non si sposta durante il processo

Equilibrio termico

- Si constata sperimentalmente che
  - se due corpi con temperatura diversa sono messi a contatto, *tendono a raggiungere una temperatura comune*
  - Tale stato è detto di *equilibrio termico*
  - se due corpi con la stessa temperatura sono messi a contatto, essi *mantengono* la stessa temperatura, ovvero *rimangono in equilibrio termico*
- La temperatura è quindi quella grandezza fisica che caratterizza l'equilibrio termico

Principio zero

- Dalle esperienze sull'equilibrio termico si induce il seguente principio:
  - *due sistemi, ognuno in equilibrio termico con un terzo sistema, sono in equilibrio termico fra loro*
- Questa proprietà transitiva viene assunta valida in generale ed elevata a **principio zero della termodinamica**
- Questo principio è molto importante perché *giustifica l'uso del termometro* come sistema di confronto della temperatura fra diversi sistemi termici

Temperatura

- Per definire la *misura* della temperatura è necessario introdurre una operazione metrica
- Partiamo dal fatto che il volume del fluido termometrico dipende dalla temperatura *T*

$$V = V\left(T\right)$$

- Per piccole variazioni di temperatura possiamo porre con buona approssimazione:

$$V = V_0 + K\left(T - T_0\right)$$

- Con

$$K = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{T=T_0}$$

Temperatura

- Ponendo $$\alpha = \frac{K}{V_0} = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{T=T_0}$$
- Possiamo esprimere l'equazione come segue:

$$V = V_0\left(1+\alpha\left(T-T_0\right)\right)$$

$$V - V_0 = V_0\alpha\left(T-T_0\right) \Rightarrow \left(T-T_0\right) = \frac{1}{\alpha}\frac{V-V_0}{V_0}$$

- La misura di V-V_0, espressa dalle gradazioni della colonna termometrica, ci dà una misura della temperatura

Scala termometrica Celsius

- Rimane da definire il valore di α
- Per questo si scelgono due temperature che l'esperienza mostra costanti, come le temperature corrispondenti a cambiamenti di stato dell'acqua distillata
- Si immerge il termometro in ghiaccio fondente e si segna il livello raggiunto dal fluido termometrico nel capillare: questo è il punto 0°
- Si immerge il termometro in acqua bollente e si segna il nuovo livello: questo è il punto 100°
- L'intervallo tra i *punti fissi* 100° e 0° viene diviso sulla colonna termometrica in 100 parti uguali

Scala termometrica Celsius

- Si ha così un termometro tarato in gradi Celsius
- Il parametro α risulta:

$$\alpha = \frac{V_{100} - V_0}{V_0} \frac{1}{T_{100} - T_0} = \frac{V_{100} - V_0}{V_0} \frac{1}{100}$$

- Ricordiamo che α dipende dalla sostanza termometrica, quindi

$$\alpha(mercurio) \neq \alpha(alcool) \neq \alpha(gas) \neq \ldots$$

Altre scale termometriche

- Scala Réaumur

$$T\left(^{\circ}R\right) = \frac{80}{100} T\left(^{\circ}C\right)$$

- Scala Fahrenheit

$$T\left(^{\circ}F\right) = \frac{180}{100} T\left(^{\circ}C\right) + 32$$

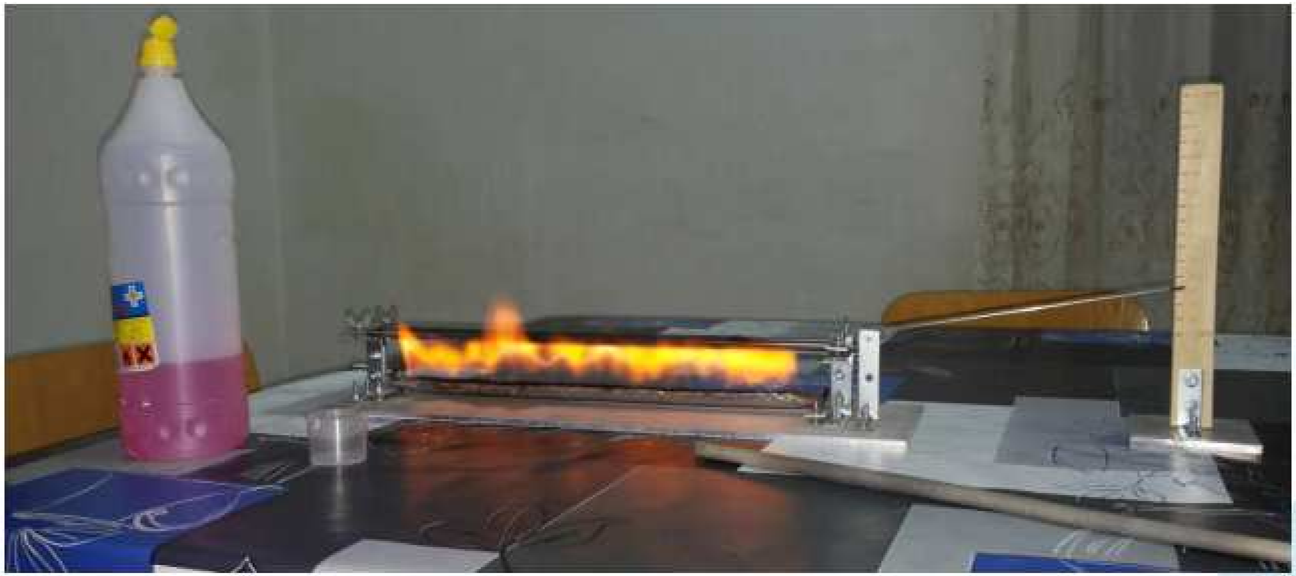
Emerge il bisogno di una <u>scala termometrica assoluta</u>, indipendente dalla sostanza termometrica usata

Dilatazione termica lineare

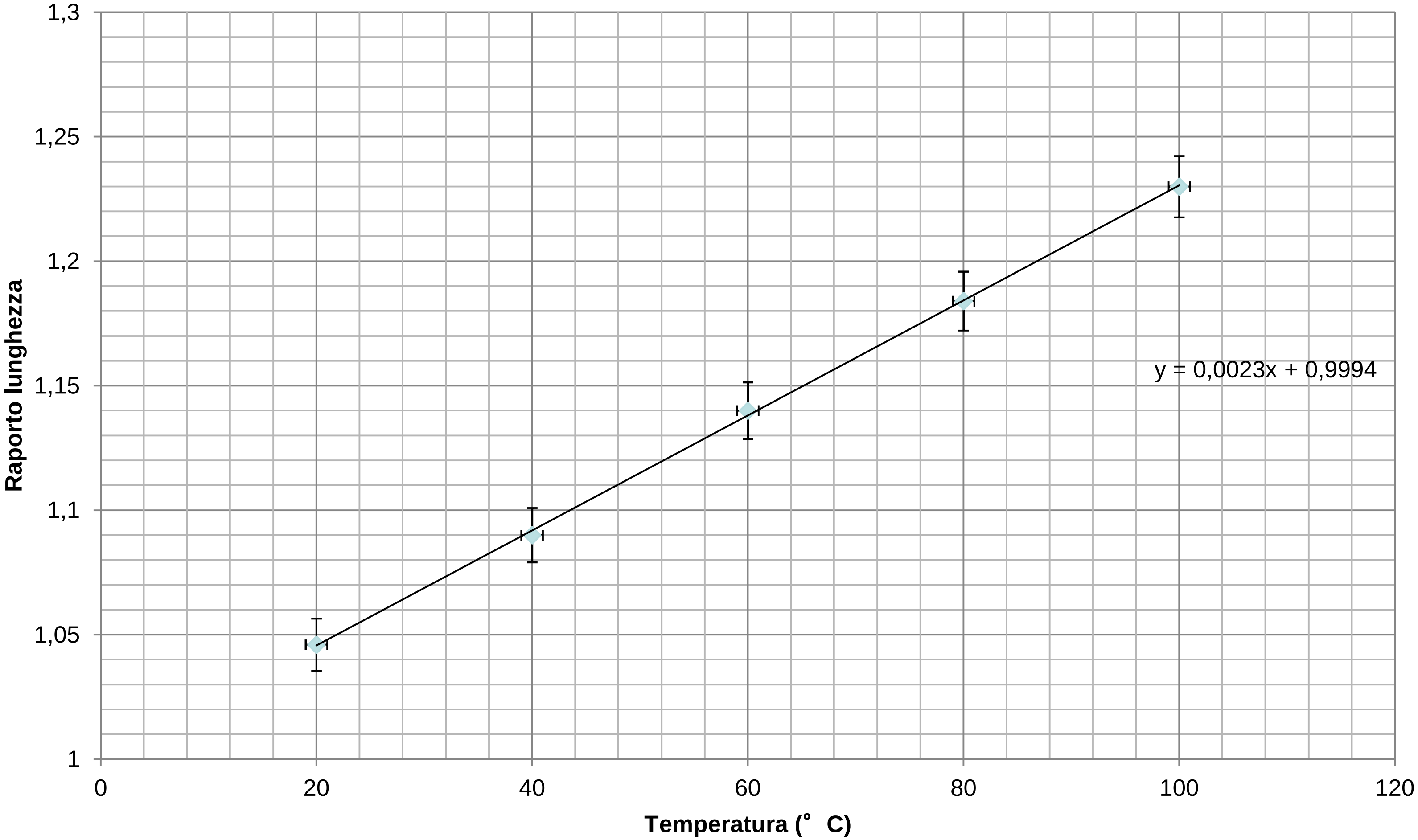
- Detto come misurare la temperatura, possiamo descrivere le leggi della dilatazione dei corpi
- Consideriamo un corpo solido a forma di sbarra, all’aumentare della temperatura e *mantenendo la pressione costante*, si produce un allungamento proporzionale all’aumento di temperatura:

$$l(T) = l_0 (1 + \lambda T)$$

- Ove l’indice 0 si riferisce convenzionalmente alla temperatura di 0° e λ è il *coefficiente di dilatazione lineare*



$$\frac{l(T)}{l_0} = 1 + \lambda T$$



Coefficienti di dilatazione lineare

piombo	28.9
alluminio	23.7
rame	16.2
ferro	12.3
platino	9.0
vetro	1.8-9.0
diamante	1.3
quarzo	0.6

x 10^{-6} °C^{-1}

Dilatazione termica volumica

- Per i corpi solidi isotropi a forma di parallelepipedo, la legge di dilatazione (a pressione costante) si trova notando che ciascuna dimensione aumenta secondo la legge lineare
- Il volume è dato dal prodotto dei tre binomi, in cui i termini in λt di grado maggiore di 1 sono trascurabili, ne segue

$$V(T) = V_0 (1 + \alpha T)$$

$\alpha = 3\lambda$, coefficiente di dilatazione volumica

Dilatazione termica volumica

- Per i *fluidi (liquidi e gas)* vale la stessa legge dei solidi isotropi
- Dilatazione a pressione costante
- Per i liquidi i coefficienti sono molto più grandi di quelli dei solidi
- L'acqua presenta un'anomalia per cui il coefficiente di dilatazione è negativo tra 0° e 4°

$\times 10^{-3}\ °C^{-1}$

alcool	1.00
acetone	1.43
glicerina	0.50
etere	1.62
acqua	0.18
mercurio	0.18

Pressione, legge di Boyle

- Se comprimiamo un gas contenuto in un recipiente chiuso, il suo volume diminuisce
- Indichiamo con p_0 la pressione atmosferica e V_0 il volume che il gas occupa a questa pressione e con *p, V* una pressione qualunque e il corrispondente volume
- a <u>temperatura costante</u> vale la *legge di Boyle*:

$$pV = p_0 V_0$$

- *Questa legge è seguita da tutti i gas lontano dal punto di liquefazione e per compressioni non troppo elevate*

Dilatazione termica dei gas

- Volta e Gay-Lussac, usando un termometro empirico a mercurio, scoprono che, a parità di salto di temperatura, il rapporto volumetrico a pressione costante

$$\frac{V(T)-V_0}{V_0}=\alpha T$$

è lo stesso per tutti i gas e quindi il parametro α è lo stesso per tutti i gas

- La dilatazione termica dei gas è perciò un fatto generale e comune a tutti i gas e non dipende dalla particolare natura chimica del gas usato
- *Questa legge è tanto meglio verificata, tanto più bassa è la pressione del gas e più alta la sua temperatura*

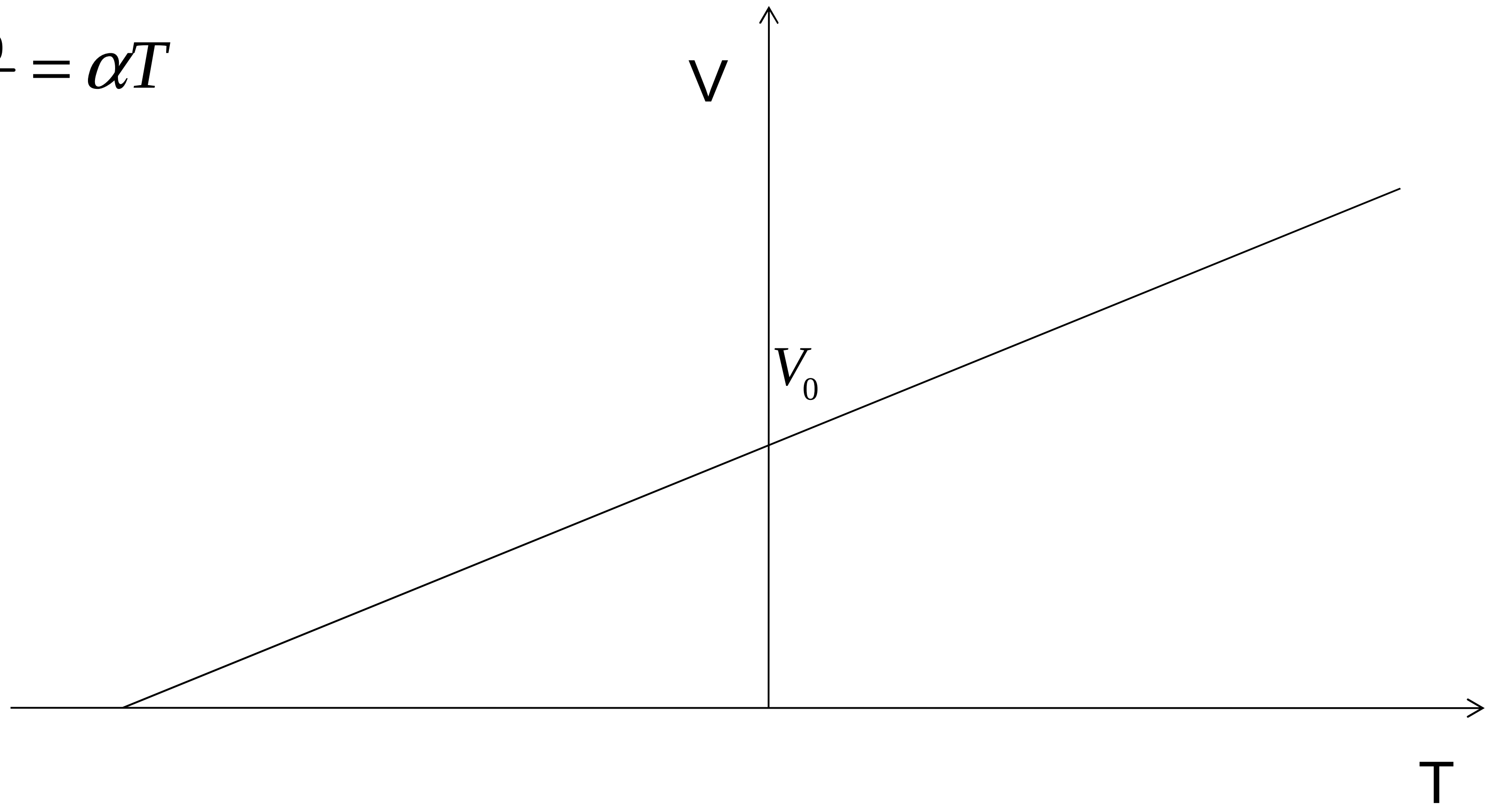
Termometro a gas

- Questa proprietà universale dei gas secondo cui c'è proporzionalità tra variazioni di volume e di temperatura, è la base su cui realizzare un *termometro a gas*
- Sperimentalmente, sempre per pressioni basse, il parametro

$$\alpha = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{T=T_0}$$

- è una costante <u>indipendente dalla temperatura</u>

$$\frac{V - V_0}{V_0} = \alpha T$$



$$V(T) = V_0(1 + \alpha T) > 0 \Rightarrow (1 + \alpha T) > 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \alpha T > -1 \Rightarrow T > -\frac{1}{\alpha}$$

Dilatazione termica dei gas

- Per i gas il coefficiente di *dilatazione volumica a pressione costante* α è sensibilmente indipendente dalla natura dei gas e dalla temperatura
- Questo è tanto più vero quanto minore è la pressione cui sono sottoposti e alta la loro temperatura
- Quando la pressione diminuisce, il valore di α tende, per tutti i gas ad un valore limite che è:

$$\alpha = \frac{1}{273.15} \Rightarrow T > -273.15\ °C$$

Gas ideale

- Quindi per i gas scriveremo

$$V(t) = V_0(1 + \alpha t) = V_0\left(1 + \frac{T}{T_0}\right)$$

- Questa espressione è valida a tutte le temperature solo per l'ipotetico gas ideale
- Ovvero, a parti scambiate, si *definisce* "gas ideale" quella sostanza immaginaria che segue questa equazione a tutte le temperature

Gas ideale

- L'equazione può scriversi in modo ancora più semplice cambiando lo zero della scala
- Il vecchio zero corrisponde al ghiaccio fondente, il nuovo zero corrisponde a $T' = -T_0$
- Indichiamo con T la temperatura relativa a questo nuovo zero, risulta $T = T' + T_0$ e la legge dei gas ideali assume la forma:

$$V\left(T'\right) = V_0\left(1 + \frac{T'}{T_0}\right); T' > -273°C$$

$$\left(1 + \frac{T'}{T_0}\right) \equiv \frac{T}{T_0} \Rightarrow V\left(T\right) = \frac{V_0}{T_0}T = K_pT; T > 0?$$

- Quindi il volume del gas ideale è proporzionale alla nuova temperatura T, che chiameremo *provvisoriamente* <u>temperatura di gas ideale</u>

Scala Kelvin

- Questa scala termometrica ha lo zero in corrispondenza di -273.15 $^\circ C$ e l'unità di misura coincidente col grado Celsius
- Il nome della nuova scala è, ne vedremo più avanti il motivo, **Kelvin** e quello dell'unità è kelvin (K)

Pressione del gas ideale

- Per il gas ideale, accanto alla legge di dilatazione volumica, vale una legge analoga (pure di Volta Gay-Lussac) per le variazioni di pressione *a* volume costante

$$p(T') = p_0\left(1 + \frac{T'}{T_0}\right)$$

- Pertanto, usando la temperatura di gas ideale, possiamo scrivere:

$$p(T) = p_0\frac{T}{T_0} = K_V T$$

Legge di Avogadro

- *Volumi uguali di gas diversi, alla stessa temperatura e pressione, contengono lo stesso numero di molecole*
- Detta *M* la massa totale del gas e *m* la massa di ciascuna delle molecole che lo compongono, il numero di molecole è $N=M/m$
- La massa *m* è il prodotto della "massa" molecolare *A* per l'unità di massa atomica m_u

$$m = Am_u = A \cdot 1.66 \times 10^{-24}\, g$$

m_u è definita come la dodicesima parte della massa di un atomo di ^{12}C

Legge di Avogadro

- Quindi $$N = \frac{M}{m} = \frac{M}{Am_u} = \frac{M}{A} \cdot 6.022 \times 10^{23}$$
- Considerando una massa *M* numericamente uguale ad *A* grammi di gas, si ottiene il numero di Avogadro:
$$N = 6.022 \times 10^{23}$$
- La quantità di materia corrispondente a questo numero si chiama **mole**
- Quindi *N* rappresenta il numero di molecole presenti in una mole di gas
- Nel SI la mole rappresenta la settima unità fondamentale, quella della *quantità di materia*

Legge di Avogadro

- Come conseguenza, una mole di gas qualunque, ad una data pressione e temperatura, occupa sempre lo stesso volume
- Si trova che in *condizioni normali* (cioè $T=0°\ C$, $p=1\ Atm$) il volume vale $V_m = 22.4$ *litri*
- Questo volume è detto *volume molare*
- n moli di gas occupano, sempre in condizioni normali, il volume $n\ V_m$

La quantita` di materia e` una grandezza estensiva

Leggi del gas ideale

- Legge di Boyle - temperatura costante

$$pV = K_T$$

- Legge di Volta Gay-Lussac - pressione costante

$$V = K_p T$$

- Legge di Volta Gay-Lussac - volume costante

$$p = K_V T$$

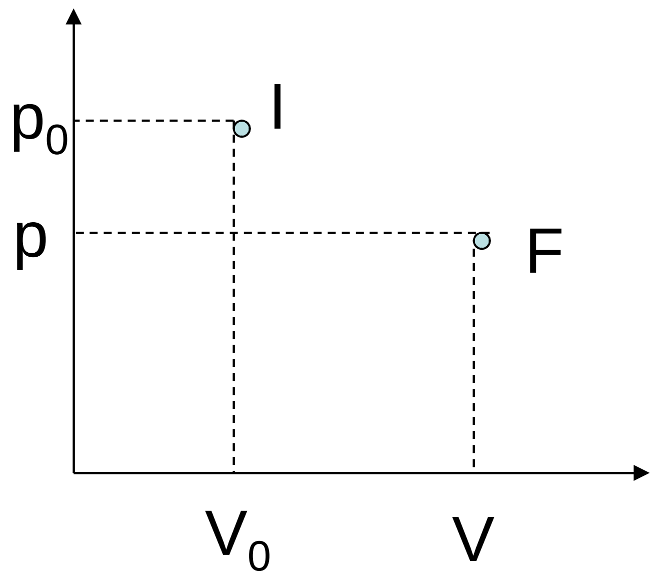
- Legge di Avogadro - per *n* moli

$$V = nV_m$$

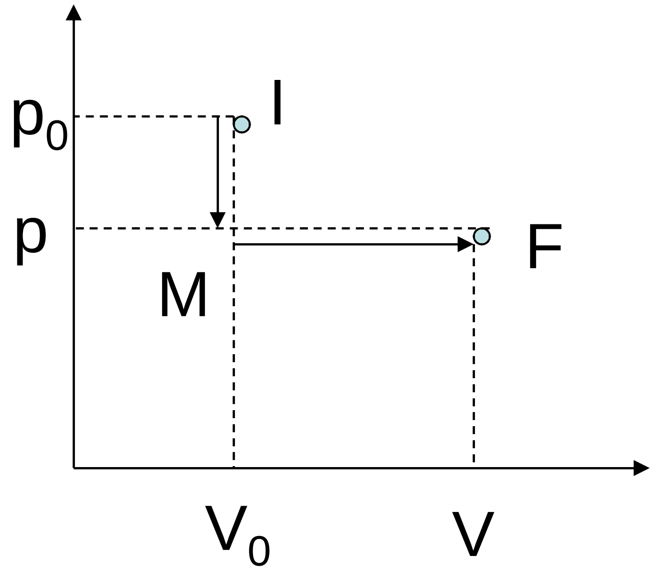
- Queste relazioni possono essere sintetizzate in un’unica legge

Gas ideale

- Prendiamo *n* moli di gas in condizioni normali, con pressione, temperatura e volume p_0, T_0, V_0 e cambiamo due di queste variabili, per esempio pressione e volume, facendo loro assumerei valori finali p e V



Gas ideale



- Questa trasformazione si può fare in infiniti modi diversi; scegliamo il seguente:
- a volume costante passiamo dal punto *I* al punto *M* Applicando le leggi di Volta troviamo:

$$V_M = V_0 \qquad p_M = p_0 \frac{T_M}{T_0}$$

- Poi a pressione costante passiamo da *M* a *F* Applicando di nuovo le leggi di Volta:

$$p = p_M \qquad V = V_M \frac{T}{T_M}$$

Equazione di stato del gas ideale

- Moltiplicando membro a membro le due ultime equazioni e tenendo conto delle due precedenti, otteniamo:

$$pV = p_M V_M \frac{T}{T_M} = p_0 V_0 \frac{T_M}{T_0}\frac{T}{T_M} = \frac{p_0 V_0}{T_0} T$$

- ovvero: $$\frac{pV}{T} = n\frac{pv}{T} = \frac{p_0 V_0}{T_0} = n\frac{p_0 V_m}{T_0} = nR$$
- Ove *R* è una costante (relativa ad una mole):

$$R = \frac{pv}{T} = \frac{p_0 V_m}{T_0}$$

- Vediamo ora di precisare il valore della costante *R*

Costante dei gas *R*

- Alla temperatura del ghiaccio fondente, $T=273,15\ K$, e alla pressione di un'atmosfera, $p=1,0136x10^5\ N/m^2$, ogni mole gassosa occupa un volume $V_m=22,414\ dm^3$
- La costante *R* vale dunque

$$R = \frac{p_0 V_m}{T_0} = \frac{1,0136 \times 10^5 \cdot 22,4 \times 10^{-3}}{2,7316 \times 10^2} = 8.31 \frac{J}{K \cdot mole}$$

Equazione di stato del gas ideale

- La legge risulta in tutta generalità:

$$pV = nRT$$

- A temperatura costante, nel piano *p,V* questa legge è rappresentata da un'iperbole
- Per gas che non siano in condizioni di idealità, o per sostanze fluide omogenee ed isotrope, sussistono relazioni analoghe ma più complicate

Calore

- Come abbiamo visto in precedenza, quando due corpi hanno la stessa temperatura, si constata sperimentalmente che essi *mantengono* questa temperatura, cioè essa non varia nel tempo

Calore

- Consideriamo due sistemi che si trovino ciascuno in uno stato di equilibrio, ciascuno con una propria temperatura, e mettiamoli in interazione fra loro
- Supponiamo inoltre che i sistemi *non abbiano interazione meccanica o chimica*, ad esempio separandoli con una parete immobile di materiale *opportuno*

Calore

- Si osserva sperimentalmente che:
  - i due sistemi cambiano il proprio stato ed evolvono *spontaneamente* verso un nuovo stato di equilibrio con un valore di temperatura comune
  - Questa temperatura finale è generalmente intermedia tra le due iniziali (eccetto che per fenomeni che coinvolgono passaggi di stato)
  - Vediamo alcuni risultati sperimentali

Risultati empirici su temperatura equilibrio

$$T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

Stesse quantità della stessa sostanza

$$T_f = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2}$$

Diverse quantità della stessa sostanza

$$T_f = \frac{c_1 m_1 T_1 + c_2 m_2 T_2}{c_1 m_1 + c_2 m_2}$$

Diverse quantità di diverse sostanze

Riscriviamo i risultati

$$T_f - T = T_2 - T_f$$

Stesse quantità della stessa sostanza

$$m_1\left(T_f - T_1\right) = m_2\left(T_2 - T_f\right)$$

Diverse quantità della stessa sostanza

$$c_1 m_1\left(T_f - T_1\right) = c_2 m_2\left(T_2 - T_f\right)$$

Diverse quantità di diverse sostanze

$\Rightarrow$ Uguaglianza implica qualcosa che si conserva come negli urti!

Analogia quantità di moto - calore

$$v_f = \frac{m_1 v_1 + m_2 v_2}{m_1 + m_2}$$

$$m_1 v_1 + m_2 v_2 = \left(m_1 + m_2\right) v_f \Rightarrow P_i = P_f$$

$$m_1 \left(v_1 - v_f\right) = m_2 \left(v_f - v_2\right) \Rightarrow \Delta P_1 = \Delta P_2$$

Analogia quantità di moto - calore

$$T_f = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2}$$

$$m_1 T_1 + m_2 T_2 = \left(m_1 + m_2\right) T_f \Rightarrow E_i = E_f$$

$$m_1\left(T_1 - T_f\right) = m_2\left(T_f - T_2\right) \Rightarrow \Delta E_1 = \Delta E_2$$

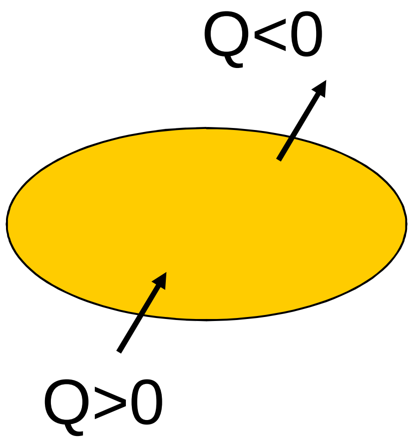
$$\boxed{\begin{aligned} & c_1 m_1 \left|T_f - T_1\right| \equiv \Delta Q_1 \\ & c_2 m_2 \left|T_2 - T_f\right| \equiv \Delta Q_2 \\ & \Delta Q_1 = \Delta Q_2 \end{aligned}}$$

Scambio di calore

- Diciamo che il calore è *assorbito* da un corpo se la sua *temperatura aumenta* o se, in un sistema a due fasi, si ha un aumento della fase liquida (p.e.) a spese di quella solida
- Diciamo che è *ceduto* se la temperatura del corpo *diminuisce* o si ha un aumento della fase solida a spese di quella liquida

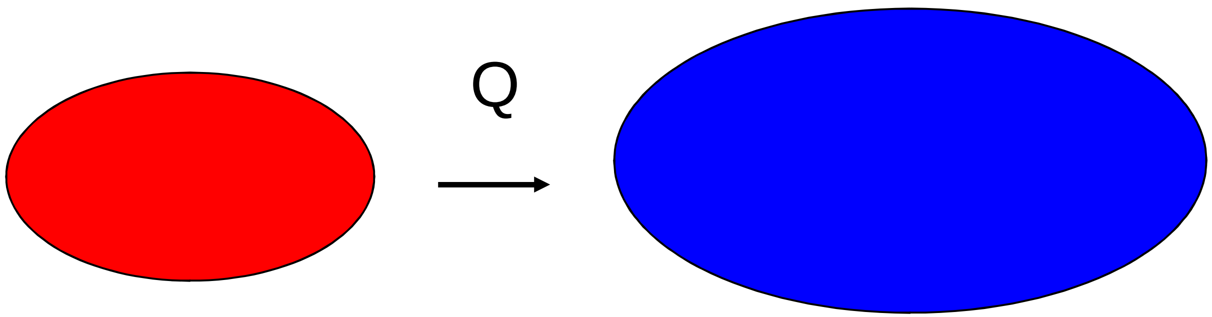
Calore

- Convenzionalmente, al calore ceduto da un sistema viene assegnato valore *negativo*
- Al calore assorbito da un sistema viene assegnato valore *positivo*



Verso spontaneo dello scambio di calore

- Sperimentalmente si osserva che il calore fluisce spontaneamente sempre *dal corpo a temperatura maggiore a quello a temperatura minore*
- Vedremo più avanti che questo fatto sarà elevato al rango di una legge naturale fondamentale



Natura del calore

- Il fatto che il calore si conservi (nei processi puramente termici) è un elemento a favore della teoria, ora abbandonata, secondo cui *il calore è una sostanza*, come una specie di fluido (senza peso) che può trasferirsi da un corpo all'altro rimanendo costante in quantità
- Vedremo più avanti qual è l'interpretazione moderna del calore

Calore specifico

- Se il corpo è omogeneo, dalle leggi empiriche sopra studiate, possiamo definire il *calore specifico* come la capacità termica dell'unità di massa:

$$c = \frac{1}{m}\frac{Q}{\Delta t}$$

- Il calore specifico dipende dalla temperatura
- Dalla definizione di caloria, segue che l'acqua tra 14.5° e 15.5° ha calore specifico pari a 1
- L'unità di misura è *cal/g° C*
- Talvolta si usa anche la capacità termica

$$C = mc = \frac{Q}{\Delta t}$$

Calore molare

- Il *calore molare* è la capacità termica di una mole di sostanza; detta *M* la massa molare:

$$C_v = \frac{\mathscr{C}_v}{n} = Mc_v \qquad C_p = \frac{\mathscr{C}_p}{n} = Mc_p$$

Calore specifico/molare

- Per i solidi ed i liquidi, il calore molare si determina usualmente a pressione costante; esso perciò si chiama *calore molare a pressione costante*, C_p
- Si può invece mantenere costante il volume del corpo e si misura così il *calore molare a volume costante*, C_v
- Il rapporto delle due grandezze si indica con: $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$
- Considerazioni analoghe valgono per il calore specifico

Calore specifico/molare

- La distinzione tra C_p e C_v ha grande importanza nel caso dei gas
- In generale, C_p e C_v variano con la temperatura e la pressione in modo non semplice
- Fa eccezione il gas ideale, per cui si trova sperimentalmente che il calore molare è costante su ampi intervalli
- Considerazioni analoghe valgono per il calore specifico

Quantità di calore

- Per parlare di quantità di calore dobbiamo stabilire come misurare il calore
- Procediamo nel modo consueto: scegliamo un campione e confrontiamo con questo tutte le quantità di calore
- Ammettiamo che un grammo d’acqua quando si scalda o si raffredda di un grado, nelle stesse condizioni di pressione, assorba o ceda una ben determinata quantità di calore che prenderemo come unità di misura per il calore

Caloria

- Come unità si è scelta la quantità di calore necessaria a innalzare la temperatura di *un grammo d'acqua da 14.5° a 15.5°*, che prende il nome di caloria (cal)
- Si usa anche un'unità mille volte più grande, la grande caloria o chilocaloria (kcal)
- In definitiva la misura del calore si riconduce a misure di massa e temperatura
- Questa unità è usata principalmente in chimica
- Come vedremo, in fisica si usa un'altra unità

Calorimetro

- È lo strumento che serve a misurare il calore
- Si basa sul principio che per un processo puramente termico, *il calore si conserva*
- Puramente termico significa che non vi sono trasformazioni chimiche o meccaniche
- Tipi di calorimetro
  - A riscaldamento o di Regnault
  - Isotermo o di Bunsen

Calorimetro di Regnault

- È costituito da:
  - un recipiente termicamente isolante contenente acqua
  - un termometro per misurare la temperatura dell'acqua
  - un mescolatore per uniformare velocemente la temperatura dell'acqua
- Nel calorimetro viene immerso un corpo con temperatura nota diversa da quella dell'acqua
- Lo scambio termico tra l'acqua e il corpo porta ad un cambiamento della temperatura dell'acqua da cui si può risalire al calore ceduto dal corpo
- E` anche usato per misurare la capacita` termica

Misura della capacita` termica con il calorimetro di Regnault

- Supponiamo di introdurre un corpo di capacità termica incognita C_x e temperatura T_2 nel calorimetro ad acqua ad una temperatura T_1
- Dopo un certo tempo il corpo e il calorimetro si porteranno in equilibrio termico ad una temperatura T_{eq}. Il calore ceduto dal corpo è

$$Q = C_x \left(T_2 - T_{eq} \right)$$

- Mentre il calore acquistato dal calorimetro è

$$Q = C_{ca} \left(T_{eq} - T_1 \right) = \left(C_a + C_c \right) \left(T_{eq} - T_1 \right)$$

Misura della capacita` termica con il calorimetro di Regnault

- Ove in C_{ca} si è distinto il contributo dell'acqua C_a, da quello del calorimetro vuoto (pareti, agitatore, termometro) C_c
- Per il *principio della conservazione del calore* le due espressioni devono essere uguali

$$C_x\left(T_2 - T_{eq}\right) = C_{ca}\left(T_{eq} - T_1\right)$$

- E risolvendo rispetto a C_x

$$C_x = C_{ca}\frac{T_{eq} - T_1}{T_2 - T_{eq}}$$

Misura della capacita` termica con il calorimetro di Regnault

- E' quindi possibile determinare la capacità termica di un corpo misurando le tre temperature T_{eq}, T_1, T_2, una volta nota la capacità termica del calorimetro
- Tale capacità può essere determinata sperimentalmente in via preliminare con procedimento analogo a quello esposto per il corpo, sostituendo a questo una opportuna quantità d'acqua (sostanza di cui e` noto il calore specifico)

Equivalente in acqua del calorimetro

$$\left(C_2 + C_c\right)\left(T_2 - T_{eq}\right) = C_1\left(T_{eq} - T_1\right)$$

$$C_c \equiv M_e c_a ; C_2 = m_2 c_a ; C_1 = m_1 c_a$$

$$\left(m_2 c_a + M_e c_a\right)\left(T_2 - T_{eq}\right) = m_1 c_a\left(T_{eq} - T_1\right)$$

$$\left(m_2 + M_e\right)\left(T_2 - T_{eq}\right) = m_1\left(T_{eq} - T_1\right)$$

$$M_e = m_1 \frac{\left(T_{eq} - T_1\right)}{\left(T_2 - T_{eq}\right)} - m_2$$

Termostato

- È anche detto *sorgente o serbatoio di calore*
- Come abbiamo visto, due sistemi messi a contatto e interagenti solo termicamente, ‘si scambiano calore’ e variano entrambi (eccetto nei cambiamenti di stato) la loro temperatura, fino a raggiungere un valore comune
- Vi sono casi in cui un sistema non varia apprezzabilmente la propria temperatura

Termostato

- Idealmente un termostato è un sistema che pur interagendo termicamente *non varia affatto* la propria temperatura
- È quindi un *concetto limite*

Serbatoio caldo

Serbatoio intermedio

Serbatoio freddo

Trasmissione del calore

- Il calore si trasferisce da un corpo ad un altro in quattro modi:
  - conduzione
  - convezione
  - evaporazione
  - irraggiamento

Conduzione

- È la trasmissione di calore mediante una catena ininterrotta di mezzi materiali
- È importante nei corpi solidi, ma generalmente non nei liquidi per l'innescarsi della convezione
- Macroscopicamente non si osserva nessun movimento che accompagni questo passaggio
- Si tratta di un movimento microscopico a livello molecolare
- Il calore fluisce sempre da punti a temperatura maggiore verso quelli a temperatura minore

Conduzione

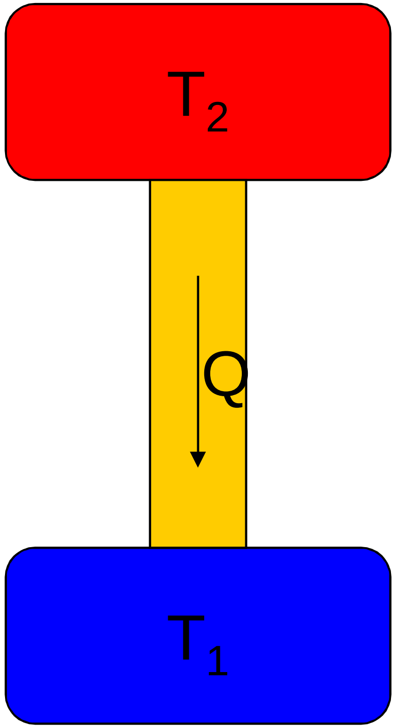
- Con misure calorimetriche si può indagare come la quantità di calore che fluisce tra due corpi di temperature rispettivamente $T_1 < T_2$ collegati da un conduttore di calore di forma convenientemente semplice, dipenda dalla differenza di temperatura, dalla forma del conduttore e dall'area di contatto tra questo e i corpi

Conduzione

- Un caso particolarmente semplice è quello di una sbarra omogenea di lunghezza *l* e sezione costante *A* uguale all'area di contatto con i corpi
- In *condizioni stazionarie* la quantità di calore che passa nel tempo *t* è

$$Q = k\frac{T_2 - T_1}{l}At$$

- *k* è la *conducibilità termica,* una costante che dipende dal materiale di cui è fatta la sbarra ed è funzione della temperatura
- Il rapporto $(T_2 - T_1)/l$ è la caduta media di temperatura lungo la sbarra



Conduzione

- Generalizziamo questa legge per geometrie piu` complesse: per una lunghezza infinitesima *dl*, cui corrisponde una differenza infinitesima di temperatura *dT*, si trova la legge di Fourier:

$$Q = -k \frac{dT}{dl} A t$$

- Ove dT/dl è il gradiente di temperatura: se è costante si riottiene l'equazione precedente
- Il segno meno sta a significare che il calore fluisce nel verso in cui la temperatura diminuisce cioè in verso opposto al gradiente di temperatura

Conducibilità termica di alcune sostanze

sostanza	Temp (K)	k (J/m/s/K)
argento	273	418.7
rame	273	387.4
stagno	300	61.0
aria	293	0.023
acqua	300	0.59
ghiaccio	273	2.1
diamante	300	2000
vetro	293	0.84
sughero	300	0.040

Equazione di Newton

Scambio di calore $$\Delta Q = mc\Delta T$$

Rapidità dello scambio $$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = -hS\left(T(t) - T_a\right)$$

quindi: $$\frac{mc\Delta T}{\Delta t} = -hS\left(T(t) - T_a\right)$$

$$\Downarrow$$

$$\tau\frac{dT}{dt} = -\left(T(t) - T_a\right) \Rightarrow T(t) = T_a + \left(T_0 - T_a\right)e^{-\frac{t}{\tau}}; \quad \tau = \frac{mc}{hS}$$

Convezione

- È trasferimento di calore dovuto a movimenti macroscopici di materia
- Si verifica naturalmente nei fluidi per le variazioni locali di densità conseguenti a differenze di temperatura
- La teoria matematica è estremamente complessa

Cambiamenti di stato (o fase)

- Passaggi tra fase solida, liquida e gassosa
- La *fusione* e la *solidificazione* avvengono a temperatura costante (purché la pressione sia mantenuta costante)
- I passaggi di stato di alcune sostanze vengono usati come punti di riferimento nelle scale termometriche

Cambiamenti di fase

- L'*evaporazione* di un liquido avviene a qualunque temperatura e la pressione del vapore cresce con la temperatura
- Quando la pressione del vapore uguaglia la pressione esterna si ha l'*ebollizione*, che avviene a temperatura fissa (però funzione della pressione esterna)

Cambiamenti di fase

- Sono accompagnati da scambio di calore e si osserva che, per unità di massa, si tratta di quantità ben definite, dette *calori latenti,* indicate con λ
- Il calore richiesto per il cambiamento di fase di una massa *m* di sostanza è dato da

$$Q = m\lambda$$

Irraggiamento

- È il processo per cui *l’energia termica* si propaga attraverso lo spazio vuoto o attraverso corpi trasparenti senza essere assorbita
- L’energia termica raggiante
  - si può far riflettere e rifrangere
  - come la luce ha natura di onda e.m.
  - si propaga nel vuoto alla velocità della luce
- Quando incide su un corpo, una parte può attraversarlo senza essere assorbita, una parte viene assorbita e *convertita in moto molecolare, cioè in calore*

APPROFONDIMENTO

TEORIA CINETICA DEI GAS

Teoria cinetica dei gas

- Si suppone che un gas non sia una sostanza continua, ma un insieme di un numero molto grande di enti discreti microscopici, chiamati *molecole*
- Queste molecole risentono due tipi di forze:
  – Forze interne al gas, dovute all'interazione reciproca delle molecole, con una forza funzione della distanza
  – Forze esterne al gas, dovute p.e. alla gravità o a campi e.m. esterni

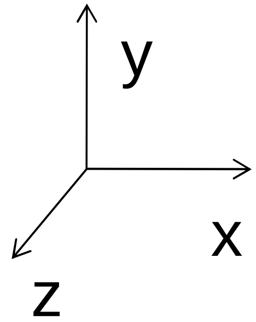
Teoria cinetica dei gas

- Consideriamo la situazione più semplice in cui le molecole interagiscano fra di loro o con le pareti del contenitore solo per urto, mentre per il resto del tempo non siano soggette a forze e quindi si muovano di moto rettilineo uniforme
- Siano assenti forze esterne al gas
- Il movimento delle molecole sia del tutto casuale, non essendoci posizioni o direzioni privilegiate
- Il volume occupato dalle molecole sia trascurabile rispetto a quello del recipiente

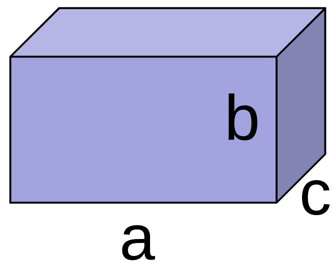
Teoria cinetica dei gas

- Gli urti delle molecole contro le pareti siano elastici, le pareti siano lisce e di massa praticamente infinita
- Inoltre, per il momento, ci interessa solo l'energia cinetica del centro di massa delle molecole e non quella dei moti relativi al centro di massa (rotazioni e vibrazioni). Le molecole siano quindi monoatomiche e puntiformi
- Con queste ipotesi possiamo costruire un *modello cinetico* del gas ideale
- Se le molecole urtano contro le pareti, ci aspettiamo che queste risentano di una forza e che <u>la pressione del gas possa essere spiegata in base agli urti microscopici</u>

Teoria cinetica dei gas



- Consideriamo una molecola di massa *m* che urta con velocità $\boldsymbol{v_1}$ contro una parete di un contenitore a forma di parallelepipedo di lati *a, b, c*
- Dopo l'urto essa ha velocità $\boldsymbol{v_2}$, le cui componenti parallele alla parete sono inalterate e la componente perpendicolare alla parete (p.e. *x*) ha cambiato segno



- A causa dell'urto, la variazione di quantità di moto della molecola lungo *x* e`, in modulo, $\Delta q = 2mv_x$
- Ove v_x è la componente della velocità lungo *x*

Teoria cinetica dei gas

- L’urto successivo contro la parete avviene dopo un tempo *t* necessario per attraversare il cubo nei due sensi

$$t = 2a/v_x$$

- In un intervallo di tempo Δt la particella esegue quindi *n* urti

$$n = \frac{\Delta t}{t} = \frac{v_x}{2a}\Delta t$$

- L’impulso scambiato dalla molecola nel tempo Δt è

$$J(\Delta t) = n\Delta q = 2mv_x n = m\frac{v_x^2}{a}\Delta t$$

- E l’impulso totale ceduto alla parete è la somma dei contributi di tutte le molecole

$$J_{tot}(\Delta t) = \left(\sum_{i=1}^{N} m\frac{v_{xi}^2}{a}\right)\Delta t$$

Teoria cinetica dei gas

- La forza media esercitata sulla parete dal gas è l'impulso scambiato diviso l'intervallo di tempo

$$\langle F_x \rangle = \frac{J_{tot}}{\Delta t} = \frac{m}{a} \sum_{i=1}^{N} v_{xi}^2$$

- E questa corrisponde ad una pressione

$$p = \frac{\langle F_x \rangle}{bc} = \frac{m}{V} \sum_{i=1}^{N} v_{xi}^2$$

- ove *V* è il volume del contenitore
- Introducendo la velocità quadratica media

$$p = \frac{mN}{V} \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} v_{xi}^2 \right) = \frac{mN}{V} \langle v_x^2 \rangle$$

Teoria cinetica dei gas

- Considerazioni analoghe si possono fare nelle altre due direzioni *y* e *z*
- La pressione è la stessa su tutte le pareti, quindi

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$$

- come ci si aspetta per l'isotropia della velocità, e poiché

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$$

- Si ottiene l'equazione di Joule-Clausius:

$$p = \frac{mN}{3V} \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \left(\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \right)$$

Teoria cinetica dei gas

- L'espressione tra parentesi rappresenta l'energia cinetica media delle molecole:

$$p = \frac{2}{3}\frac{N}{V}\langle k \rangle$$

- Questa espressione ci permette di giungere ad un risultato molto interessante
- Ricordiamo la legge del gas ideale e confrontiamola con l'equazione trovata

$$p = \frac{nRT}{V}$$

- Otteniamo

$$T = \frac{2}{3}\frac{N}{nR}\langle k \rangle = \frac{2}{3}\frac{N_A}{R}\langle k \rangle$$

- Cioè la temperatura è proporzionale all'energia cinetica media delle molecole

Teoria cinetica dei gas

- La relazione tra temperatura ed energia cinetica media delle molecole è molto importante perché fornisce un’interpretazione meccanica della temperatura
- La temperatura, grandezza *termica macroscopica* ha quindi una interpretazione *meccanica microscopica*

Teoria cinetica dei gas

- Introducendo la costante di Boltzmann *k* = R/N_A, l'energia cinetica media di una molecola monoatomica si può quindi scrivere

$$\langle k \rangle = \frac{3}{2}\frac{R}{N_A}T = \frac{3}{2}\mathrm{k}T$$

- Cioè è come se ad ogni termine (*x, y, z*) nell'espressione dell'energia cinetica, corrispondesse un termine

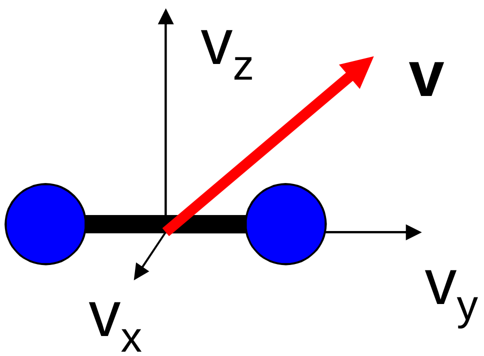
$$\frac{1}{2}\mathrm{k}T$$

- nell'energia media delle molecole

Teoria cinetica dei gas

- Complichiamo ora un poco il modello, supponendo di avere molecole non puntiformi, ad esempio biatomiche (ma sempre un gas ideale, cioè senza interazione tra le molecole)
- L'energia cinetica di traslazione del centro di massa è, come nel caso monoatomico:

$$k_{CM} = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2$$

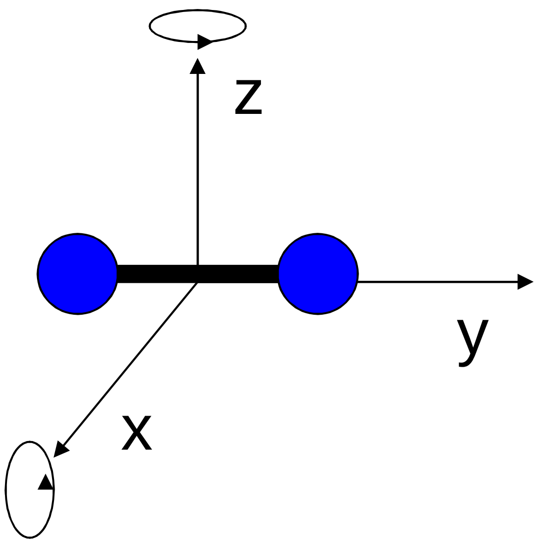


- La pressione sulle pareti dipende solo dallo scambio di QM e non dai moti interni della molecola, quindi continuano a valere le relazioni

$$p = \frac{2}{3}\frac{N}{V}\langle k_{CM}\rangle \qquad T = \frac{2}{3}\frac{N}{nR}\langle k_{CM}\rangle$$

Teoria cinetica dei gas

- Ora, oltre all'energia cinetica del centro di massa, abbiamo l'energia cinetica di rotazione attorno al centro di massa
- L'energia di rotazione è relativa agli assi *x* e *z*
- L'energia relativa all'asse *y* è trascurabile



- L'energia cinetica di rotazione è

$$k_r = k_{rx} + k_{rz} = \frac{1}{2} I_x \omega_x^2 + \frac{1}{2} I_z \omega_z^2$$

Teoria cinetica dei gas

- Infine c'è la possibilità che i due atomi vibrino attorno al centro di massa, lungo la loro congiungente

- Diciamo $Y=y_1-y_2$ la differenza delle coordinate dei due atomi e μ la massa ridotta del sistema, e supponiamo per semplicità che la vibrazione sia di tipo armonico (con costante elastica k_m)
- l'energia associata a questo moto vibratorio, avrà un termine cinetico ed uno potenziale:

$$\varepsilon_v = k_v + v_v = \frac{1}{2}\mu\left(\frac{dY}{dt}\right)^2 + \frac{1}{2}k_m Y^2$$

Teorema di equipartizione dell'energia

- Questo teorema di meccanica statistica afferma che <u>ad ogni termine quadratico</u> nell'espressione dell'energia della molecola, <u>corrisponde un termine nell'energia media molecolare</u> $\frac{1}{2}\mathrm{k}T$
- Quindi
  – Molecola monoatomica: $<k>=3\ kT/2$
  – Molecola biatomica senza rotazioni o vibrazioni: $<k>=3\ kT/2$
  – Molecola biatomica con rotazioni: $<k>=5\ kT/2$
  – Molecola biatomica con rotazioni e vibrazioni: $<\varepsilon>=7\ kT/2$

Teoria cinetica dei gas

- Chiamiamo *U l'energia interna* del gas, definita come *l'energia totale* delle sue molecole nel sistema del CM del gas: $U = K^{*} + V^{I}$ energia cinetica (di traslazione, rotazione e vibrazione) più energia potenziale <u>intra-molecolare</u>

$$U = N\frac{q}{2}\mathrm{k}T = nN_A\frac{q}{2}\mathrm{k}T = \frac{q}{2}nRT$$

q e\` il numero di moti <u>attivi</u> (gradi di liberta\`) o piu\` precisamente dei termini quadratici nell'espressione dell'energia molecolare

- In un gas ideale, non c'è *energia potenziale inter-molecolare* perché manca interazione a distanza tra le molecole
- Nell'espansione libera di un gas ideale, ci si aspetta quindi che <u>l'energia interna del gas non vari</u>
- Dalla relazione tra *U* e *T*, ne concludiamo che la teoria cinetica predice che in un'espansione libera di un gas ideale, la <u>temperatura non cambi</u>
- Tale previsione, come vedremo, è verificata sperimentalmente

Teoria cinetica e gas reali

- Nei gas reali, al contrario, le molecole interagiscono a distanza con forze generalmente attrattive (per distanze sufficientemente grandi)
- Per forze attrattive, l’energia potenziale interna aumenta all’aumentare della distanza media fra le molecole (cioè del volume)
- Consideriamo l’espansione libera di un gas reale: poiché l’energia interna totale deve conservarsi, *l’aumento di energia potenziale* dev’essere accompagnato da una *diminuzione di energia cinetica*
- Per quanto abbiamo detto sull’interpretazione microscopica della temperatura, questo equivale a dire che la <u>temperatura del gas deve diminuire</u>
- Anche questa previsione della teoria cinetica è verificata sperimentalmente

Limiti della meccanica classica

- Torniamo all'espressione dell'energia interna

$$U = \frac{q}{2} nRT$$

- Per un gas biatomico, quanto varra` *q*? 3, 5 o 7?
- Dipende dalla temperatura. Per piccole *T, q*=3, per *T* intermedie *q*=5, per grandi *T*, *q*=7
- Sperimentalmente si trova cioe` che all'aumentare di *T*, e quindi dell'energia interna, aumenta *q*, il numero di gradi di liberta` attivati
- Questo fatto non e` spiegabile in meccanica classica, ma solo in meccanica quantistica

Limiti della meccanica classica

- Ad una data temperatura, la densita` di molecole per cui e` attivo un certo grado di liberta` (gdl) *j* e`

$$\nu(E_j) = A\exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right)$$

ove E_j e` l'energia associata al gdl

  - Quindi maggiore e` l'energia, minore e` il numero di molecole interessate, se essa e` molto maggiore dell'energia termica $\sim kT$, praticamente nessuna molecola e` coinvolta
  - Questo puo` accadere per quei gdl che sono quantizzati, e quindi hanno un valore minimo dell'energia maggiore di zero

Equazione di stato dei gas reali

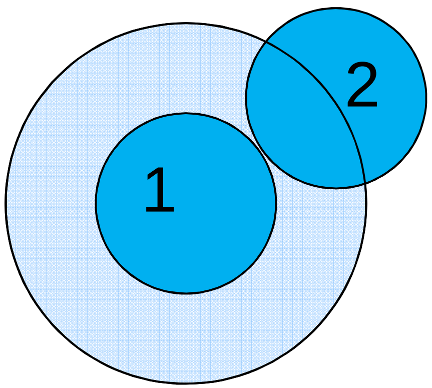
- La teoria cinetica permette di trovare l'equazione di stato non solo per il gas ideale, ma anche per i gas reali
- Sono state proposte diverse equazioni di stato
- La formula più nota è quella di van der Waals, per la sua semplicità e perché descrive in modo soddisfacente il comportamento di molte sostanze su un ampio intervallo di temperatura e pressione

Equazione di van der Waals

- Corregge l'equazione del gas ideale tenendo conto
  - Del volume V_c, inaccessibile alle molecole (covolume)
  - Della forza di coesione tra molecole

Equazione di van der Waals

- Il covolume inacessibile deriva dall'impenetrabilita` delle molecole: approssimativamente il volume $\beta$ della sfera grande che contorna la molecola 1 e` precluso alla molecola 2



- Ciascuna molecola non puo` accedere ad un covolume totale pari a

$$V_c = N\beta = nb$$

- Il volume disponibile residuo e`

$$V - V_c$$

Equazione di van der Waals

- Alla pressione esterna va aggiunto un termine che rappresenta l'attrazione tra le molecole
- Per una molecola all'interno del gas la risultante delle forze di coesione è nulla, in media, per simmetria
- Per una molecola prossima alla parete questo non è vero
- La pressione esercitata dalla parete è aumentata della forza attrattiva fra le molecole del gas
- Questa pressione supplementare dev'essere proporzionale alla concentrazione sia delle molecole attirate che delle molecole attiranti
- Ognuna di queste concentrazioni è direttamente proporzionale al numero di moli *n* e inversamente proporzionale al volume *V*; la pressione supplementare è dunque del tipo

$$\alpha \frac{N^2}{V^2} = a \frac{n^2}{V^2}$$

Equazione di van der Waals

- L'equazione di stato è

$$\left(p + a\frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

- Ovvero, usando il volume molare *v*=*V*/*n*:

$$\left(p + a\frac{1}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

- Le costanti *a, b*, sono caratteristiche del gas considerato
- Si riottiene l'equazione del gas ideale ponendo le due costanti uguali a zero