



# RICHIAMI DI TERMOLOGIA

- Introduzione alla Termodinamica
- Temperatura e calore
- Misura della temperatura
- Principio zero della termodinamica
- Taratura del termometro
- Scale di temperatura: Celsius, Fahrenheit, Kelvin
- Termometro a gas a volume costante
- Gas ideale

# Termodinamica: introduzione

---

- Prendete un cubetto di ghiaccio dal frigorifero e poggiatelo sul tavolo.

Potete misurare varie grandezze meccaniche:

- massa, volume, densità, forza normale, coefficiente di attrito, etc...
- 
- Allontanatevi ... tornate ... trovate una pozza d'acqua al posto del cubetto di ghiaccio.
- 
- Con i concetti studiati in meccanica non si riesce a spiegare in modo "semplice" il fenomeno. Occorre introdurre concetti nuovi:
    - temperatura
    - calore
    - energia interna
    - stato termodinamico
    - etc..

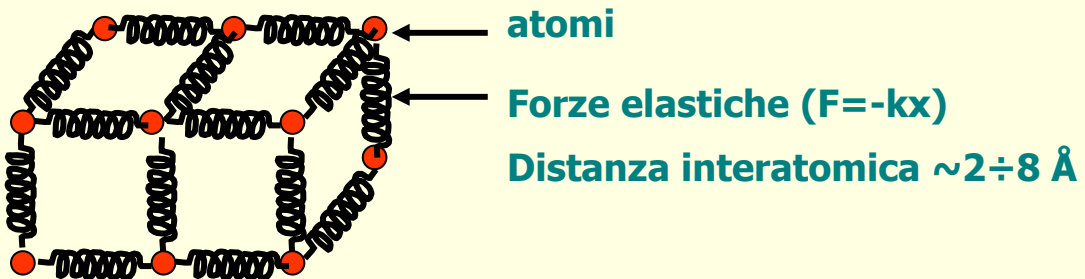
# Termodinamica: introduzione

---

- La termodinamica è nata per studiare i fenomeni termici, in particolare per studiare il funzionamento delle macchine termiche
  
- La termodinamica si basa sull'enunciazione di alcuni principi:
  - principio zero (1930)
  - primo principio (1842)
  - secondo principio (1824)
  - terzo principio (1906)
  
- La termodinamica permette di trovare i punti di equilibrio di una reazione chimica tramite i potenziali termodinamici:
  - energia interna
  - entropia
  - entalpia
  - energia libera (Helmoltz)
  - entalpia libera (Gibbs)

# Calore e Temperatura

- Esempio: guardiamo da "molto vicino" un solido cristallino:



- Ogni atomo è legato agli altri da forze elastiche e può vibrare intorno alla posizione di riposo.
- L'energia di ogni atomo, nel sistema di riferimento in cui il centro di massa del solido è fermo, vale:

$$E = \underbrace{\frac{1}{2} mV_x^2 + \frac{1}{2} mV_y^2 + \frac{1}{2} mV_z^2}_{\text{Energia cinetica}} + \underbrace{\frac{1}{2} kx^2 + \frac{1}{2} ky^2 + \frac{1}{2} kz^2}_{\text{Energia potenziale}}$$

- La **TEMPERATURA** di un corpo è la misura dell'energia media di un atomo del corpo stesso:

$$E_{\text{media}} = 6 \cdot \frac{1}{2} \cdot kT = 3kT$$

- $k$  = costante di Boltzman =  $1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$
- $T$  = temperatura del corpo misurata in kelvin

[Il fattore 6 viene dal teorema di equipartizione dell'energia]

# Variazione di Temperatura

- Per variare la temperatura di un corpo occorre variare l'energia media di un singolo atomo (o di una singola molecola)
- Se date una spinta al corpo, aumentate la sua velocità, quindi cambiate l'energia cinetica del centro di massa, ma NON la sua temperatura.
- Strofinare invece il corpo senza spostarlo. Le forze di attrito trasmettono il movimento coerente dello straccio ad un movimento incoerente degli atomi, ed il corpo di conseguenza si scalda.
- Mettete il corpo a contatto con uno più "caldo". Parte dell'energia degli atomi si trasferirà dal corpo più caldo a quello più freddo fino a quando l'energia media di un atomo sarà la stessa per tutti e due i corpi [equilibrio termico]. Un corpo si "scalda" e l'altro si "raffredda".
- Questo trasferimento incoerente di energia si chiama CALORE.
- Trasferimento coerente : LAVORO.  
Trasferimento incoerente : CALORE.

# Calore

---

- Nel 1700 si pensava al calore come qualcosa contenuto in un corpo, il “calorico”, che si trasmetteva da un corpo ad un altro.
- Il conte di Rumford dimostrò che questo era falso, con l’attrito si può “produrre” calore.
- Tuttavia il modello del calorico è utile per eseguire dei calcoli sulla trasmissione del calore.
- Nello stesso periodo si studiavano anche i fenomeni elettrostatici e si assumeva che all’interno di un corpo vi fosse qualcosa chiamato carica elettrica che si trasmette da un corpo ad un altro.  
E questo è giusto.

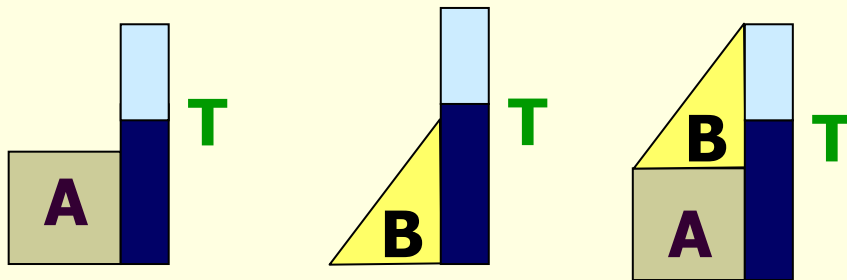
# Misura della Temperatura

- Variando l'energia media degli atomi (o delle molecole in un gas) cambiano anche alcune caratteristiche macroscopiche della sostanza.
- Ad esempio può cambiare la distanza interatomica [proprietà microscopica]. Ad un'energia media più grande corrisponde una distanza più grande, allora la sostanza si dilata [proprietà macroscopica].
- Misurando ad esempio le variazioni di volume di un liquido si può misurare la sua variazione di temperatura (termometro a mercurio).
- Altre proprietà che si possono usare:
  - cambiamento di resistività di un filo
  - variazione di pressione di un gas a volume costante
  - variazione della differenza di potenziale tra le due saldature di una termocoppia
  - etc...
- La variazione di proprietà macroscopiche al variare della temperatura è diversa da sostanza a sostanza. Esempio: coefficiente di dilatazione termica  $\alpha$ .

$$\Delta V = V \cdot \alpha \Delta T$$

# Principio zero della Termodinamica

- Se due corpi A e B si trovano in equilibrio termico con un terzo corpo T, allora essi sono in reciproco equilibrio termico.
- Supponete che il corpo T sia il tubicino di vetro contenente del mercurio:

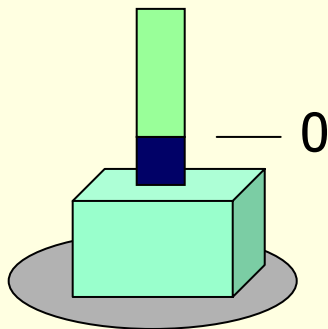


- Per misurare T dovete aspettare un certo tempo affinché si stabilisca l'equilibrio termico tra il corpo ed il termometro.
- Se i due corpi A e B provocano lo stesso allungamento della colonna di mercurio, allora vuol dire che sono in equilibrio termico tra loro, cioè hanno la stessa temperatura.
- Il funzionamento dei termometri si basa sul principio zero, perché si misura sempre la temperatura del termometro e mai quella del corpo.
- La temperatura è una grandezza intensiva.



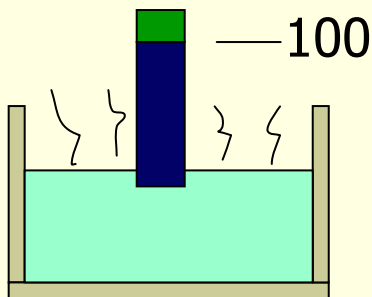
# Taratura del termometro: scala Celsius

- Mettiamo a contatto il termometro a mercurio con un cubetto di ghiaccio che sta fondendo:



All'altezza raggiunta dal mercurio nel tubicino si fa corrispondere la temperatura di  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$

- Mettiamo ora a contatto il termometro con l'acqua che sta bollendo:



All'altezza raggiunta dal mercurio nel tubicino si fa corrispondere la temperatura di  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$

- Si divide ora la distanza tra  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  in 100 parti uguali, in modo tale che il grado Celsius (centi-grado) corrisponda alla centesima parte della differenza di temperatura tra il ghiaccio che fonde e l'acqua che bolle.
- Problema: l'acqua non bolle sempre alla stessa temperatura, ma dipende dalla pressione atmosferica.

# Taratura del termometro: scala Fahrenheit

- Negli Stati Uniti utilizzano una diversa scala per misurare la temperatura:

- la temperatura del ghiaccio fondente è 32 °F
- la temperatura dell'acqua che bolle è 212 °F
- la differenza di temperatura tra questi due punti è 180 °F.

- Quindi  $\Delta T = 100 \text{ °C} = 180 \text{ °F}$

$$\Rightarrow 1 \text{ °C} = \frac{180}{100} \text{ °F} = \frac{9}{5} \text{ °F} = 1.8 \text{ °F}$$

- Per passare da °C a °F si fa:

$$T_F = 1.8 T_C + 32$$

- Per passare da °F a °C si fa:

$$T_C = (T_F - 32) \cdot 5/9$$

esempio: 100 °F -> °C

$$T_C = (100 - 32) \cdot 5/9 = 37.8 \text{ °C}$$

- 100 °F corrispondono circa alla temperatura del corpo umano.

# Qual'è la scala giusta per misurare la temperatura?

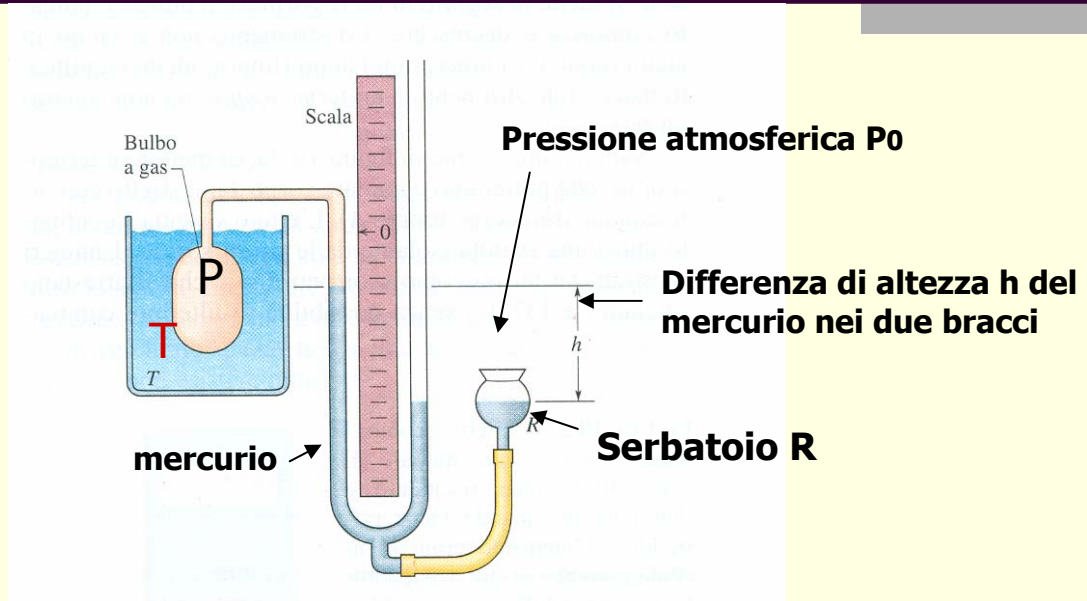
- Abbiamo detto che la temperatura è proporzionale all'energia media di un atomo (o di una molecola).

$$E_{\text{media}} = 3KT \quad [\text{per un solido cristallino}]$$

## Quale T dobbiamo usare?

- L'energia media è sempre positiva, quindi anche T deve essere positiva.
- Se gli atomi non vibrassero, l'energia media sarebbe nulla e T dovrebbe valere zero. La meccanica quantistica predice che l'energia non può mai essere uguale a zero, quindi T=0 non potrà mai essere ottenuta.
- La corrispondenza tra energia e temperatura deve essere univoca. T può essere determinata usando una legge fisica e non per confronto (taratura).
- Con un termometro a gas si può misurare T usando come calibrazione il punto triplo dell'acqua.

# Termometro a gas a volume costante



- Si immerge il bulbo di gas nel bagno di cui si vuole misurare la temperatura
- Si alza o si abbassa il serbatoio R in modo tale che l'altezza del mercurio nella colonna di sinistra sia sempre la stessa. In questo modo si mantiene costante il volume occupato dal gas.
- Dalla differenza di altezza  $h$  del mercurio nei due bracci si misura la pressione del gas.

$$P_0 = P + \rho gh$$

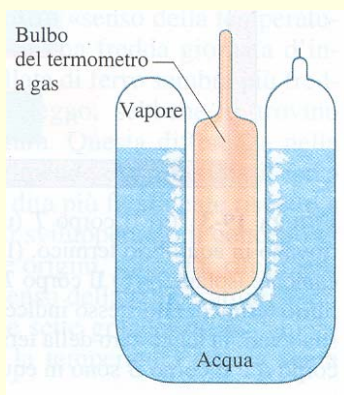
$$\rightarrow P = P_0 - \rho gh \quad (P = \text{pressione del gas})$$

- Si trova che vale la relazione:  $T = C \cdot P$

C è una costante di proporzionalità che va determinata con una procedura di calibrazione.

# Calibrazione del termometro a gas: scala Kelvin


- Si possono usare le temperature di fusione del ghiaccio e di ebollizione dell'acqua.
- Oppure si può usare il punto triplo dell'acqua.



**Solido-liquido-vapore possono coesistere soltanto ad una data temperatura e pressione**

- Per l'acqua si ha:  $P_3 = 6.11 \cdot 10^2 \text{ Pa} = 4.58 \text{ mm Hg}$
- Per DEFINIZIONE la temperatura del punto triplo vale:

$$\underline{T_3 = 273.16 \text{ K}}$$

- quindi il kelvin è definito come 1/273.16 volte la temperatura del punto triplo dell'acqua.
- Temperatura di fusione del ghiaccio: 273.15 K (0 °C)
- Temper. di ebollizione dell'acqua = 373.15 K (100 °C)
-   $\Delta T = 1 \text{ K}$  è uguale a  $\Delta T = 1 \text{ °C}$
- Per passare da Kelvin a Celsius si fa:

$$T_c = T - 273.15$$

# Misura della temperatura con il termometro a gas

- Dalla misura della temperatura del punto triplo abbiamo:

$$T_3 = C \cdot P_3$$

C = costante da determinare  
P<sub>3</sub> = pressione del gas  
T<sub>3</sub> = 273.16 K

- Misuriamo ora una temperatura qualsiasi, ad esempio l'acqua bollente.  
La pressione del gas sarà P

$$T = C \cdot P$$

- Eliminando C dalle due equazioni si ha:

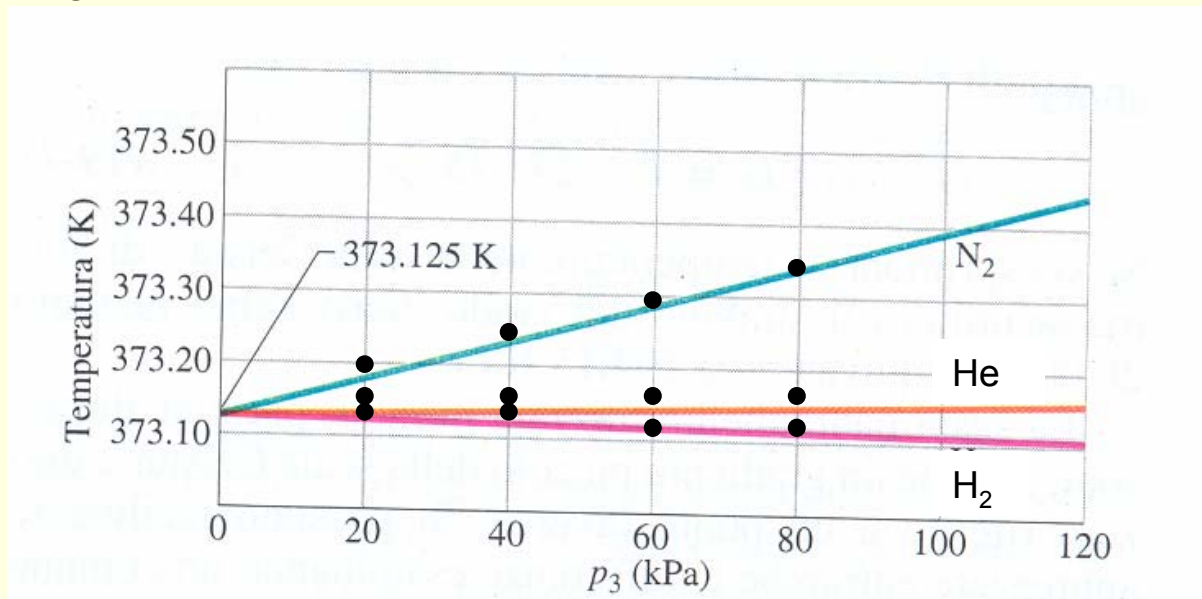
$$T = T_3 \cdot (P / P_3) = 273.16 \cdot (P / P_3)$$

$$[C = 273.16 / P_3]$$

- Quindi misurando la pressione P del gas si ricava la temperatura del gas e quindi dell'oggetto con il quale esso è in equilibrio termico.
- DOMANDA: la temperatura T misurata sarà la stessa qualunque sia il gas usato e qualunque sia la pressione P<sub>3</sub> del gas in corrispondenza del punto triplo?

# Gas ideale

- Misuriamo il punto di ebollizione dell'acqua con vari gas a diverse densità:



- Variare la densità del gas equivale a variare la pressione  $P_3$  in corrispondenza del punto triplo.
- Si vede sperimentalmente che la misura della temperatura dell'acqua dipende sia dal tipo di gas che dalla densità, ovvero da  $P_3$ .
- Se prendiamo il gas sempre più rarefatto, diminuendo cioè  $P_3$ , le varie misure si avvicinano.
- Estrapolando le misure per  $P_3=0$ , convergono verso lo stesso valore.  
Questo è quello che si otterrebbe con un gas ideale.
- Il comportamento di un gas reale tende sempre più a quello di un gas ideale tanto più la sua densità tende a zero.

# Temperature di alcuni punti fissi

	Punti fissi	T in °C	T in K
<b>Campione</b>	Punto triplo dell'acqua	0.01	273.16
<b>Principali</b>	<b>PEN</b> dell'idrogeno (punto dell'idrogeno)	-252.88	20.26
	<b>PEN</b> dell'ossigeno (punto dell'ossigeno)	-182.97	90.17
	Equilibrio di ghiaccio e acqua satura d'aria (punto del ghiaccio)	0.00	273.15
	<b>PEN</b> dell'acqua (punto del vapor d'acqua)	100.00	373.15
	<b>PFN</b> dello zinco (punto dello zinco)	419.51	692.66
	<b>PFN</b> dell'antimonio (punto dell'antimonio)	630.50	903.65
	<b>PFN</b> dell'argento (punto dell'argento)	961.90	1235.05
	<b>PFN</b> dell'oro (punto dell'oro)	1064.50	1337.65
<b>Secondari</b>	<b>PEN</b> dell'elio	-268.93	4.22
	<b>PEN</b> del neon	-246.09	27.09
	<b>PEN</b> dell'azoto	-195.81	77.35
	<b>PFN</b> del mercurio	-38.86	234.29
	Punto di transizione del solfato di sodio	32.38	305.53
	<b>PEN</b> della naftalina	217.96	491.11
	<b>PFN</b> dello stagno	231.91	505.00
	<b>PEN</b> del benzofenone	305.90	579.05
	<b>PFN</b> del cadmio	320.90	594.05
	<b>PFN</b> del piombo	327.30	600.45

**PFN:** Punto di Fusione Normale (pressione di 1 atmosfera)

**PEN:** Punto di Ebollizione Normale (tensione di vapore saturo di 1 atm)

N.B. Se si varia la pressione di 1 cm di mercurio, il PFN varia di circa 0.00001 gradi, mentre il PEN varia di alcune decine di gradi. Di qui la tendenza sempre più diffusa a eliminare dai punti fissi tutti i punti di ebollizione, conservando solo punti di fusione e punti tripli.