

Anno Accademico 2003-2004

Università di Roma “La Sapienza”

Dipartimento di Fisica

Prof. Claudio Luci

# Laboratorio di Termodinamica

[http://www.roma1.infn.it/people/luci/corso\\_labotermo.html](http://www.roma1.infn.it/people/luci/corso_labotermo.html)

■ Introduzione al corso	5
■ Richiami di termologia	15
■ Termometri	31
■ Calorimetria	49
■ Primo principio della termodinamica	73
■ Secondo principio della termodinamica	101
■ Gas reali	119
■ Teoria cinetica dei gas	151
■ Fenomeni di trasporto	179
■ Sistemi da vuoto	207
■ Schede delle esercitazioni	239



# Prefazione

Questo manuale è una raccolta degli appunti del corso di Laboratorio di Termodinamica da me tenuto negli Anni Accademici 2002/03 e 2003/04 del corso di Fisica dell'Università degli Studi di Roma "La Sapienza".

A seguito della riforma dell'Università entrata in vigore nell'Anno Accademico 2001/02, con l'istituzione delle lauree triennali, il Consiglio del Corso di Laurea in Fisica ha deciso di dare maggiore enfasi ai corsi di laboratorio, mettendo in ciascun trimestre del corso di laurea un corso di laboratorio. Il Laboratorio di Termodinamica risulta quindi un corso di nuova istituzione, che si svolge al secondo anno, che contiene in parte alcuni argomenti trattati nel vecchio corso di Esperimentazione Fisica 1, ed in parte argomenti completamente nuovi quali i fenomeni di trasporto e le tecniche del vuoto.

Insieme con Paolo Mataloni e Fulvio Ricci, titolari degli altri due canali del corso di Laboratorio di Termodinamica nell'AA 2002/03, abbiamo stabilito gli argomenti da trattare nel corso e le esercitazioni da realizzare in laboratorio. In particolare io ho avuto il compito di mettere in "bella copia" dei vecchi appunti esistenti su alcune parti del corso, in particolare mi riferisco alle parti sui termometri a liquido e sui calorimetri, presi dagli appunti dei Professori Alessio e Improta, oppure sulla trasmissione del calore curata dal Prof. Mataloni. Altre parti del corso invece, quali ad esempio le termocoppie, sono completamente nuove e costituiscono una parte originale degli appunti.

Oltre agli esperimenti classici di calorimetria, abbiamo inserito nel corso anche delle esperienze più propriamente di termodinamica, quali la verifica delle leggi dei gas, lo studio di una macchina termica e la variazione della temperatura di ebollizione dell'acqua. Il mio obiettivo è stato quello di realizzare degli appunti che fossero autoconsistenti contenenti tutti gli argomenti "teorici" trattati a lezione, sebbene la parte sul primo e secondo principio sia stata solo brevemente accennata in aula in quanto questi argomenti sono stati già studiati nel corso di Termodinamica tenuto nel trimestre precedente. Il capitolo sui gas reali è stato invece trattato in dettaglio a lezione.

La parte del corso sulle tecniche del vuoto è stato curato dal Prof. Ricci, e nell'Anno Accademico successivo anche dalla Prof.ssa Maria Grazia Betti, che hanno realizzato delle dispense specifiche su questa parte che potete trovare sul web al link: [http://www.roma1.infn.it/people/luci/corso\\_labotermo.html](http://www.roma1.infn.it/people/luci/corso_labotermo.html)

Ad ogni modo io ho preferito realizzare degli appunti autoconsistenti alla mia “maniera”, anche come veste grafica, includendo alcune parti sulle tecniche del vuoto, in particolare le pompe a vuoto ed i vacuometri, presi dagli appunti di Betti e Ricci.

Questi appunti sono una sorta di “Bignami” che riportano i punti più importanti, tralasciando i commenti necessari alla comprensione completa dell’argomento, che si possono trovare nei libri di Fisica Generale o, meglio ancora, venendo a lezione. Tuttavia è molto difficile trovare dei testi che trattano in dettaglio la parte sul trasporto ed è quasi impossibile trovare dei testi che trattano la parte sul vuoto, a meno di non cercare vecchi libri nella biblioteca di Fisica o nella biblioteca del CERN, come da me fatto. In questi appunti ho cercato di riassumere la parte di teoria cinetica dei gas, dei fenomeni di trasporto e della fisica del vuoto, ed ho cercato di dare una continuità logica a questi tre argomenti, anche “forzando” leggermente la mano creando un nesso tra la legge di Fick della diffusione e la legge di Ohm della fluidodinamica.

In conclusione, questi appunti costituiscono un breve riassunto delle parti della Termodinamica e della fisica del vuoto che sono state verificate sperimentalmente in laboratorio. Essi non contengono le parti più “analitiche” della Termodinamica, quali ad esempio i potenziali termodinamici, e non contengono nemmeno la parte più “sperimentale” su come realizzare gli esperimenti in laboratorio e sulla trattazione dei dati sperimentali. Alla fine degli appunti vengono riportate le schede distribuite in laboratorio su come realizzare le esperienze.

Ovviamente questi appunti sono ben lungi dall’essere perfetti, sia per la veste grafica che per il contenuto, ed avrebbero necessitato almeno di un’ulteriore iterazione.

Ringrazio Maria Grazia Betti, Paolo Mataloni e Fulvio Ricci, sia per avere letto e corretto gli appunti e sia per aver contribuito in prima persona ad alcune parti; resta tuttavia mia la responsabilità degli errori del testo. Infine voglio ringraziare Stefano Giagu e Naurang Saini che hanno collaborato con me nell’assistenza in laboratorio degli studenti, ed hanno contribuito alla definizione delle procedure sperimentali delle esercitazioni.

Roma, luglio 2005

Claudio Luci

# Introduzione al corso

## ■ **Conoscenze richieste**

Sono richieste le conoscenze dei corsi di Matematica e Fisica precedenti ed in particolare del corso di Termodinamica ed Energetica. Nelle prove di laboratorio vengono utilizzati i metodi già appresi di trattazione statistica degli errori e dei dati sperimentali.

## ■ **Contenuti del corso**

Il corso è finalizzato allo studio sperimentale di alcuni fenomeni fondamentali di termologia e termodinamica, nonché all'apprendimento degli elementi introduttivi della fisica e tecnologia del vuoto. Il corso è basato su alcune esercitazioni di laboratorio.

## ■ **Alla fine del corso gli studenti dovrebbero**

Alla fine del corso gli studenti dovrebbero saper progettare e realizzare in laboratorio semplici esperienze di termologia e termodinamica.

## ■ **Modalità del corso e delle prove d'esame**

Il corso consiste di 30 ore di lezioni, 24 ore di esercitazioni di laboratorio a gruppi di 2-3 studenti, con relative relazioni, da compilare su un quaderno personale dello studente e di 4 ore dedicate ad una prova pratica individuale. Per l'acquisizione dei crediti è necessario superare una prova individuale di laboratorio (voto minimo per l'ammissione all'orale: 15/30), aver frequentato regolarmente le esercitazioni di laboratorio, riportate sul quaderno individuale (numero massimo di assenze: 1) ed una prova orale finale.

## ■ **Voto finale:**

Al voto finale concorreranno i voti riportati sul quaderno individuale, il voto della prova pratica individuale ed il voto della prova orale finale.

# Finalità del corso:

- Un corso di laboratorio deve insegnare agli studenti le metodologie necessarie per effettuare degli esperimenti in grado di verificare delle leggi fisiche ricavate in base a considerazioni teoriche di carattere generale, oppure trovare delle leggi empiriche che governano un dato fenomeno e trovare il valore sperimentale dei parametri che caratterizzano tale leggi.
- Nel fare ciò lo studente, ed in genere qualsiasi sperimentatore, si imbatte in due grandi difficoltà che non si incontrano di solito nei corsi di fisica generale: gli **errori di misura** degli strumenti e/o gli errori stocastici inerenti al processo di misura e la **presenza di effetti secondari** che alterano il processo di misura e dei quali occorre ridurre gli effetti oppure tenerli nel dovuto conto nella fase di analisi dei dati. Un esempio di tali effetti secondari è l'attrito, che in genere nella trattazione teorica del fenomeno fondamentale viene trascurato. Ad esempio in termodinamica viene spesso usato il dispositivo costituito da un cilindro contenente del gas e chiuso da un pistone che può scorrere senza attrito, ma che naturalmente non fa uscire il gas dal cilindro. Come vedremo in due delle esperienze di questo corso, questa condizione è tutt'altro che semplice dall'essere realizzata sperimentalmente.
- La “bravura” di un fisico sperimentale consiste quindi nel tenere conto nel modo dovuto di tutti gli errori, siano essi di misura, statistici e sistematici, e nel ridurre gli effetti secondari con un apparato sperimentale opportuno.

# Suggerimenti generali per la realizzazione di un esperimento

- Nella realizzazione di un esperimento è bene seguire alcune regole generali, sebbene ogni esperimento costituisca un caso a sé stante:
  1. Conoscere a fondo la trattazione teorica del fenomeno che si vuole misurare e di tutti i fenomeni secondari presenti (se c'è attrito non potete far finta che non ci sia)
  2. Studiare un procedimento di misura ed un apparato sperimentale che vi permetta di verificare il vostro fenomeno riducendo al massimo nello stesso tempo gli altri effetti secondari.
  3. Cercare di valutare la precisione (errore) che volete, o dovete, raggiungere sul risultato finale e scegliere quindi gli strumenti di misura che abbiano una precisione tale da raggiungere il vostro scopo.

Nelle esperienze di laboratorio non potete in genere scegliere gli strumenti più opportuni; dovete comunque conoscere gli errori di misura di questi strumenti per risalire all'errore che commetterete nella vostra misura. Ignorare questo aspetto è un grave errore.
  4. Fatto ciò inizia la fase di presa dati. Qui interviene la “manualità” dello sperimentatore, la sua pignoleria, accuratezza, profondità, meticolosità. In genere uno sperimentatore superficiale, frettoloso e poco attento rischia di commettere degli errori. Tutti i dati presi vanno opportunamente registrati, insieme con le condizioni sperimentali generali, nel vostro “diario di bordo” (logbook)
  5. Durante la presa dati occorre fare un'analisi degli stessi, grossolana ma veloce, in tempo reale (online) che permetta di scoprire eventuali errori nella presa dati, oppure la necessità di prendere dati in condizioni diverse, ed effettuare quindi le nuove misure necessarie.

6. Terminata quindi la “campagna di misure”, si procede all’analisi dati successiva (offline), dove andranno applicate le opportune tecniche di analisi statistica dei dati. In questa fase occorre anche valutare la presenza di errori sistematici, correggerli se possibile, oppure valutarne l’entità ed includere questa incertezza nell’errore finale.
  7. Occorre infine trarre delle conclusioni dall’esperimento effettuato. La prima conclusione ovvia è il valore trovato, con il suo errore, della grandezza che si voleva misurare. Si può quindi discutere se il nostro esperimento verifichi o meno l’ipotesi teorica di partenza e con quale significatività statistica. Si possono eventualmente suggerire dei cambiamenti all’apparato sperimentale che permettano di migliorare la bontà della misura. Oppure si può concludere di aver fatto una nuova scoperta!
  8. Ultima parte dell’esperimento, da non trascurare affatto, è la scrittura del “lavoro”. Questa consiste nella pubblicazione su una rivista scientifica da parte del ricercatore e nella scrittura della relazione da parte degli studenti. Quest’ultimo passo è in genere “odiato” da tutti, sia dagli studenti che dai ricercatori affermati, tuttavia senza quest’ultimo sforzo tutto il resto sarà stato inutile!
- La progettazione, realizzazione ed esecuzione di un esperimento è, a mio giudizio, difficile da insegnare in quanto non ci sono regole ferree valide per tutte le situazioni, ma occorre soprattutto, da parte dello studente, esercitare molto buon senso, elasticità mentale, inventiva e fantasia. Gli studenti in genere reagiscono “male” a queste sollecitazioni e preferiscono la strada sicura della regola matematica; tuttavia la valenza positiva che fa sì che in generale un fisico si adatti facilmente a qualsiasi contesto lavorativo e/o di ricerca, risiede proprio nell’abitudine a lavorare senza “regole” preconcepite.

# Quaderno di laboratorio (logbook) e relazione di laboratorio

- Occorre innanzitutto fare una distinzione tra il quaderno di laboratorio (logbook) e la relazione di laboratorio. Il logbook va riempito durante lo svolgimento dell'esperimento. Nel logbook vanno riportati:
  - Una descrizione dell'apparato sperimentale
  - Gli strumenti utilizzati con le loro caratteristiche
  - Una descrizione del procedimento di misura
  - Una o più tabelle con i dati dell'esperimento
  - Uno o più grafici che permettano un controllo immediato se i dati seguono l'andamento previsto o meno. Non è necessario a questo livello un'analisi statistica accurata.
  - Una prima stima, anche senza errori, della grandezza che si vuole misurare.
- E' importante imparare a registrare accuratamente tutti i dati sperimentali, così come sono stati misurati, in modo che chiunque altro possa comprenderli ed utilizzarli (ad esempio se vuole ripetere il vostro esperimento).
- I dati vanno registrati tenendo conto del corrispondente errore di misura. Come regola, non ferrea, si possono utilizzare due cifre significative per l'errore.
- Il logbook costituisce la base di partenza per la stesura della relazione di laboratorio, quindi tanto più esso sarà ordinato e completo, tanto più sarà facilitata l'analisi dei dati offline e la scrittura della relazione.
- **Per ogni esperienza va consegnata la relazione di laboratorio, sulla quale avrete un voto. In questo corso dovete consegnare la relazione entro 2 giorni. Chi la consegna entro 1 giorno avrà un bonus di 1 punto, mentre per ogni giorno di ritardo ci sarà una penalità di 1 punto.**

# Suggerimenti per la scrittura della relazione di laboratorio

- In genere gli studenti al secondo anno di fisica non hanno molta familiarità con la scrittura di una relazione di laboratorio. E' importante tuttavia imparare a scrivere una relazione scientifica in quanto risulterà utile sia per i laboratori successivi che per la scrittura della tesi, ed eventualmente anche per la compilazione di relazioni scientifiche durante la vita professionale.
- La prima regola base da seguire per la scrittura di una relazione scientifica è che questa deve essere “anonima”, non deve cioè rivelare le emozioni o l'identità dello scrittore. Questo vuol dire ridurre allo stretto necessario l'uso degli aggettivi o di qualunque altro commento soggettivo. Questo può sembrare un suggerimento “stupido”, ma ho visto molte relazioni che descrivevano lo stato d'animo degli studenti durante la presa dati, o che commentavano il risultato finale dicendo che era “bello”.
- Non va scritta una lettera al professore !!!
- Una buona relazione scientifica deve spiegare l'esperimento che avete realizzato, e deve mettere in grado il lettore di riprodurre i vostri dati e/o l'analisi degli stessi.
- La relazione deve spiegare cosa volete misurare, perché volete farlo, come lo avete fatto e cosa avete ottenuto.
- La relazione deve essere succinta ma completa. E' importante che il risultato finale sia indicato chiaramente con il proprio errore.

# Relazione

- Ecco alcuni suggerimenti generali per la scrittura della relazione, che vanno interpretati dallo studente caso per caso:

## 1. **Introduzione teorica:**

descrivete brevemente cosa volete misurare e perché, oppure quale relazione teorica volete verificare. Non dovete scrivere nessuna dimostrazione, ma limitatevi a riportare la formula finale, illustrando eventualmente i parametri che la caratterizzano e/o i limiti di validità di applicazione.

## 2. **Procedimento di misura:**

illustrate il procedimento di misura che si vuole adottare. In genere questo aiuta a capire la descrizione successiva della presa dati.

## 3. **Descrizione dell'apparato sperimentale:**

descrivete brevemente l'apparato sperimentale utilizzato, le caratteristiche degli strumenti e qualunque altra informazione utile per riprodurre l'esperimento da voi effettuato.

## 4. **Descrizione della presa dati:**

descrivete la procedura da voi seguita per la presa dati, discutete gli errori che attribuite alle varie grandezze, riportate una o più tabelle di dati delle vostre misure.

## 5. **Analisi dei dati:**

descrivete il tipo di analisi dati che avete effettuato. Nella maggior parte dei casi avrete a che fare con delle relazioni lineari delle quali dovrete trovare il coefficiente angolare tramite un fit con i minimi quadrati. Indicate il tipo di fit effettuato indicando la grandezza che volete minimizzare. Non ha alcuna importanza se il fit lo avete fatto con xcel, con la calcolatrice, o con altri programmi. Ha importanza che voi sappiate cosa state facendo. Riportate uno o più grafici che descrivono i vostri dati includendo nel grafico anche la retta risultante dal fit. Illustrate le successive elaborazioni che conducono al risultato finale.

## 6. **Conclusioni e Commenti:**

riportate chiaramente il risultato finale da voi trovato. Aggiungete poi ogni tipo di commento volto alla comprensione del risultato, oppure a come migliorare la misura. Potete fare ad esempio un'analisi dei vari errori che concorrono all'errore finale per determinare la causa dominante, e così via. E' molto importante che il risultato finale sia chiaramente indicato; ho letto delle relazioni di più di 10 pagine in cui non sono riuscito a trovare quale fosse stato il risultato della misura.

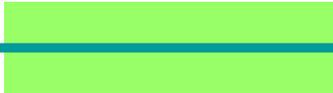
# Voto sulla relazione:

- La valutazione della relazione è ovviamente soggettiva, tuttavia voglio provare ad indicare alcuni criteri da me seguiti. Ad ogni relazione attribuisco 4 voti in base ai seguenti criteri:
- **Stesura della relazione, 0 ÷ 10**  
attribuisco un voto, da 0 a 10, in base alla chiarezza espositiva della relazione, l'ordine, la pulizia, la proprietà di linguaggio.
- **Presenza dati, 0 ÷ 10**  
questo voto tiene conto della procedura della presa dati, di come sono stati valutati gli errori, di eventuali accortezze sperimentali per ridurre effetti sistematici e di qualunque altra cosa legata alla fase sperimentale.
- **Analisi dei dati, 0 ÷ 10**  
questo voto tiene conto dell'analisi dei dati. Del tipo di fit effettuato, della valutazione dei residui, di eventuali test di ipotesi, del tipo di linearizzazione effettuata, della valutazione degli errori del fit e di qualunque altra cosa concernente l'analisi dei dati.
- **Commenti, 0 ÷ 2**  
la somma dei voti precedenti assomma a 30, ai quali va aggiunto un bonus da 0 a 5 punti che tiene conto di eventuali commenti originali sull'esperienza, del tipo di quelli brevemente accennati in precedenza.
- **Tempo di consegna.**  
Va poi tenuto conto il tempo di consegna: 1 giorno: +1; 2 giorni: 0; 3 giorni: -1; 4 giorni: -2 e così via.

# Richiami di analisi dati

---

- Errore massimo -> errore statistico
- Propagazione dell'errore statistico
- linearizzazione
- Minimi quadrati
- Minimi quadrati con errore sulle X e sulle Y
- Residui
- Fit lineare a due parametri ed ad un parametro
- Fit "pesato" (importante quando si linearizza il log)
- Test di ipotesi
- Cifre significative
- Uso dei sottomultipli delle unità di misura
- Tabella con i dati e gli errori



---

# 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:

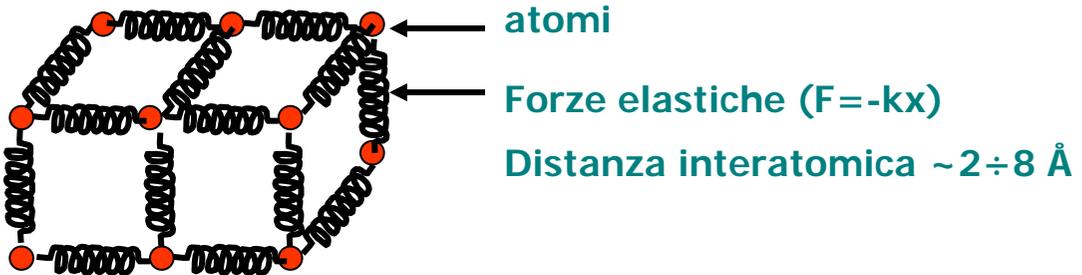
- massa, volume, densità, forza normale, coefficiente di attrito, etc...
- 
- Allontanatevi ... tornate ... trovate una pozza d'acqua al posto del cubetto di ghiaccio.
- 
- Con i concetti studiati in meccanica non si riesce a spiegare in modo "semplice" il fenomeno. Occorre introdurre concetti nuovi: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

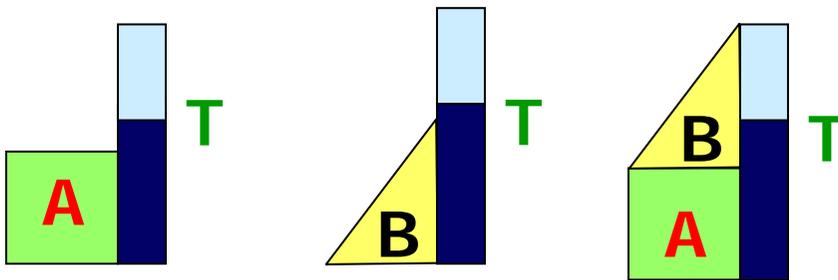
# Misura della Temperatura

- 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

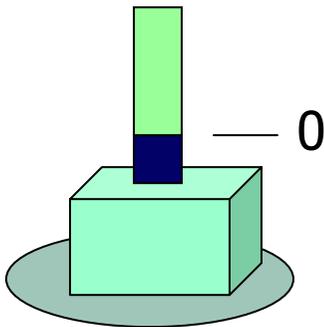
- Se due corpi A e B si trovano in equilibrio termico con un terzo corpo T, allora essi sono in reciproco equilibrio termico.
- Supponete che il corpo T sia il tubicino di vetro contenente del mercurio:



- 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.

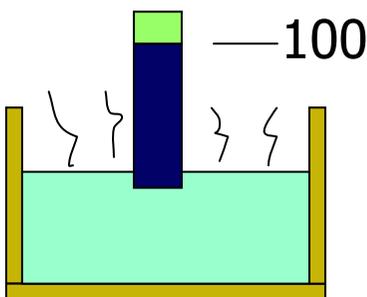
# Taratura del termometro: scala Celsius

- 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?

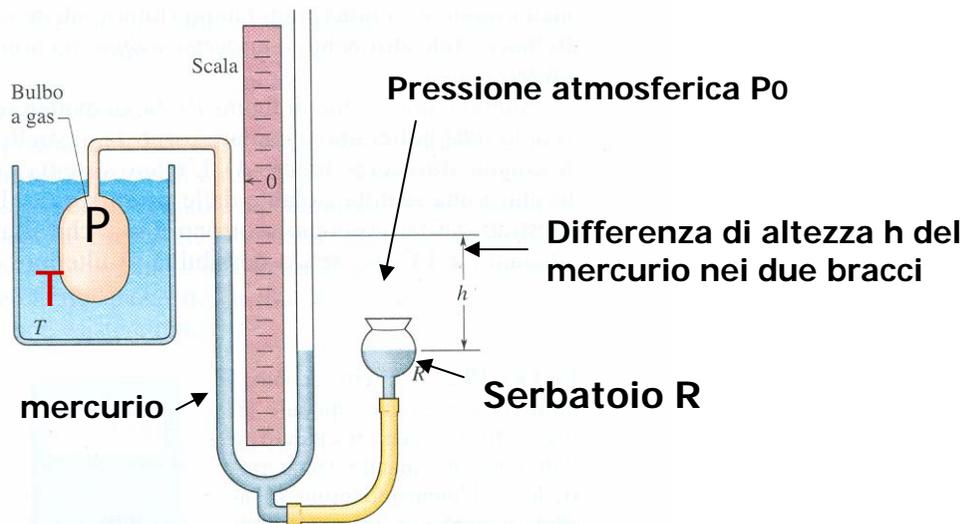
- Abbiamo detto che la temperatura è proporzionale all'energia media di un atomo (o di una molecola).

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

## 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.

$$P_0 = P + \rho gh$$

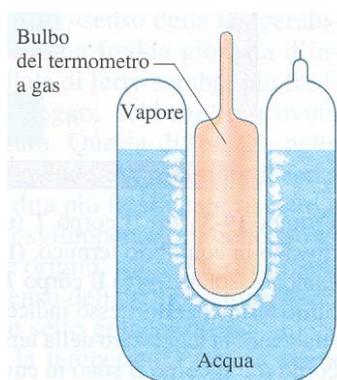
$$\rightarrow P = P_0 - \rho gh \quad (P = \text{pressione del gas})$$

- 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

$P_3$  = pressione del gas

$T_3 = 273.16 \text{ K}$

- 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:

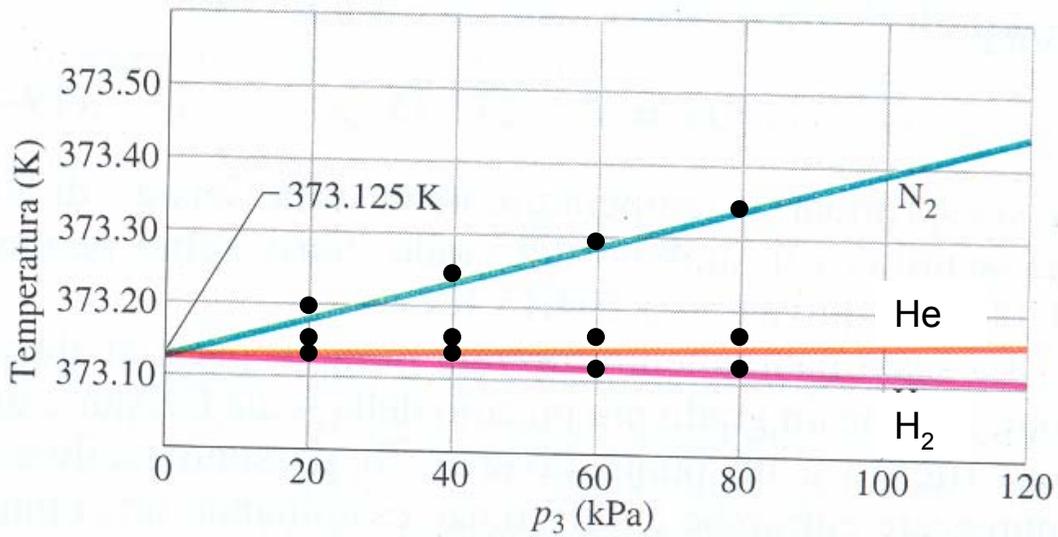
$$T = T_3 \cdot (P / P_3) = 273.16 \cdot (P / P_3)$$

$$[C = 273.16 / P_3]$$

- 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  $P_3$  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.



# TERMOMETRI

- Caratteristiche degli strumenti
- Perturbazione di un termometro
- Termometro a liquido
- Prontezza di un termometro
- Effetto Seebeck
- Termometro a termocoppia
- Termometri a resistenza, termistori, pirometri

# Caratteristiche degli strumenti

## ■ Intervallo di funzionamento:

- Valore massimo (portata)
- Valore minimo (soglia)

## ■ Prontezza:

tempo necessario affinché lo strumento reagisca alla sollecitazione

## ■ Sensibilità: $S = \Delta(\text{risposta}) / \Delta(\text{grandezza})$

$\Delta(\text{risposta})$  = variazione della risposta dello strumento

$\Delta(\text{grandezza})$  = variazione della grandezza da misurare

## ■ Errore di sensibilità (o risoluzione):

è legato alla sensibilità dello strumento. Esprime la variazione minima della grandezza da misurare che lo strumento riesce ad apprezzare

## ■ Precisione:

dà un'indicazione di quanto la risposta di uno strumento dipenda solo dalla grandezza che si vuole misurare e non da altre cause esterne

Occorre inoltre tener presente la perturbazione che il processo di misura induce sul fenomeno in esame. Questa corrisponde ad un errore sistematico dovuto al processo di misura.

# Perturbazione di un termometro (errore sistematico)

$T_1$  = temperatura del sistema del quale si vuole misurare la temperatura, isolato dall'ambiente (non scambia calore)

$C_1$  = capacità termica del sistema

$T_A$  = temperatura dell'ambiente (Ipotesi:  $T_1 > T_A$ )

$C_2$  = capacità termica del termometro

- Mettiamo in contatto il termometro, inizialmente a temperatura ambiente, con il sistema. Una volta raggiunto l'equilibrio termodinamico tra sistema e termometro, si raggiungerà la temperatura  $T_2$

Si avrà:  $T_1 > T_2 > T_A$  (con l'ipotesi  $T_1 > T_A$ )

- Ricaviamo quanto vale  $T_2$ . Supponendo che il sistema scambi calore solo con il termometro, si ha:

$$C_2 \cdot (T_2 - T_A) = C_1 \cdot (T_1 - T_2)$$

Da cui:

$$T_2 = \frac{T_1 + \frac{C_2}{C_1} T_A}{1 + \frac{C_2}{C_1}}$$

Quindi la temperatura che misura il termometro ( $T_2$ ) è diversa dalla temperatura originaria del sistema ( $T_1$ ). L'operazione di misura ha raffreddato il sistema.

**N.B. Se  $C_2 \ll C_1 \Rightarrow T_2 \approx T_1$**

- L'entità della perturbazione vale:

$$\Delta T_{2 \text{ sist.}} = |T_1 - T_2| = \frac{|T_1 - T_A| \frac{C_2}{C_1}}{1 + \frac{C_2}{C_1}} = \frac{|T_1 - T_A|}{1 + \frac{C_1}{C_2}}$$

- Se la perturbazione introdotta dal termometro è minore della risoluzione dello strumento, allora l'errore sistematico si può trascurare, altrimenti la lettura del termometro va corretta tenendo conto della perturbazione.

# Termometro a liquido

- Il principio su cui si basa il "*termometro a gas perfetto*" (termometro campione), richiede una tecnica di uso assai delicato e quindi raramente impiegata nella pratica di laboratorio. In pratica si usano sempre termometri secondari che vengono tarati su termometri campione.
- Il più antico e ancor oggi assai diffuso è il *termometro a liquido*, che sfrutta la dilatazione di un liquido posto in un tubo graduato. Esso è costituito da un bulbo di vetro connesso con un capillare anch'esso di vetro e contenente un liquido opportunamente scelto. Il funzionamento del termometro a liquido è basato sulla differenza del coefficiente di dilatazione termica tra il liquido e il vetro.
- Esempio: il mercurio ha  $\alpha=0.0001826 \text{ K}^{-1}$ , mentre il vetro ha un coefficiente circa 100 volte inferiore.
- La precisione di questo strumento è limitata dall'attrito esistente tra la superficie interna del capillare ed il liquido, che fa sì che non sempre il livello del liquido stesso si fermi alla stessa quota quando il termometro si porta alla stessa temperatura.
- L'uso del termometro a capillare è limitato dalla difficoltà di accoppiamento termico con campioni solidi, ed inoltre esso non si presta bene ad essere interfacciato con sistemi di registrazione o di controllo automatico della temperatura.

# Termometro a liquido: intervallo di funzionamento

- Il liquido termometrico viene scelto anzitutto a seconda dell'intervallo termico in cui si devono eseguire le misurazioni: tale intervallo non può infatti eccedere gli estremi fissati dalla temperatura di solidificazione e dalla temperatura di ebollizione del liquido.
- Ad ogni modo con un termometro a liquido non si possono di norma misurare temperature superiori a 500 °C circa, perché a tali temperature il vetro comincia a deformarsi.
- È bene inoltre che il liquido termometrico abbia un coefficiente di dilatazione debolmente dipendente dalla temperatura; ciò consente infatti che la scala sia praticamente lineare. La presenza di impurità nel liquido influenza notevolmente l'andamento del coefficiente di dilatazione termica in funzione della temperatura.
- Il liquido termometrico deve inoltre possedere un coefficiente di conduzione termica abbastanza elevato da poter ritenere, istante per istante, tutto il liquido alla stessa temperatura.
- Il mercurio soddisfa molto bene questi requisiti, inoltre l'intervallo tra temperatura di solidificazione (-38.87 °C) e di ebollizione (356.58 °C) è abbastanza esteso, e questo fa sì che il mercurio sia molto usato come liquido termometrico.
- Per temperature inferiori alla minima misurabile con un termometro a mercurio, si possono usare termometri ad **alcool** (temp. di solidificazione -117.3 °C), **pentano** (temp. di solid. -129.72 °C), **toluolo** (temp. di solid. -95 °C), oppure termometri di altro tipo come vedremo più avanti.

# Termometro a liquido: sensibilità

- Chiamiamo **h** il livello del liquido nel capillare e **T** la temperatura. Per definizione si ha:

$$S = \frac{dh}{dT}$$

- Sia **A** la sezione del capillare (uniforme per avere una scala lineare) e **V** il volume del liquido, si ha:

$$\frac{dV}{V} = \frac{A \cdot dh}{V}$$

- Sia  $\alpha$  il coefficiente di dilatazione termica del liquido (trascuriamo quello del vetro che di norma è molto più piccolo). La variazione di volume del liquido è:

$$dV = \alpha \cdot V \cdot dT \quad \Rightarrow \quad \frac{dV}{V} = \alpha \cdot dT \quad \Rightarrow \quad dh = \frac{V \cdot \alpha \cdot dT}{A}$$

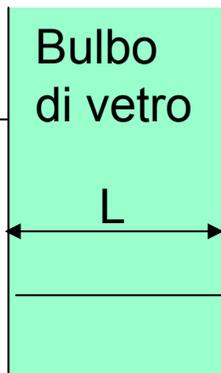
- Da qui ricaviamo la sensibilità dello strumento:

$$S = \frac{dh}{dT} = \frac{V \cdot \alpha}{A}$$

- Per aumentare la sensibilità, a parità di  $\alpha$ , si potrebbe aumentare **V**. Questo, come vedremo, va a scapito della prontezza. **A** non si può diminuire a piacere per motivi costruttivi. Inoltre **V** grande, ovvero una grande capacità termica del termometro, aumenta la perturbazione del termometro nel processo di misura, introducendo un grande errore sistematico (il quale però si può valutare e correggere).

# Prontezza di un termometro

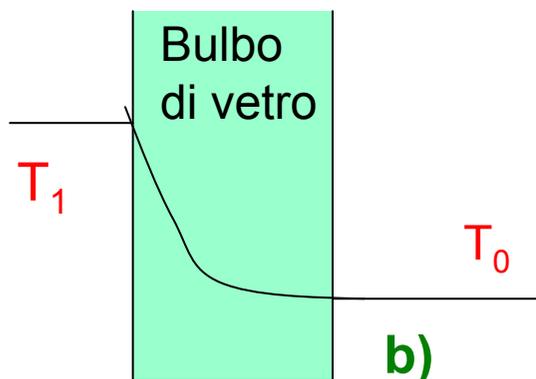
sistema



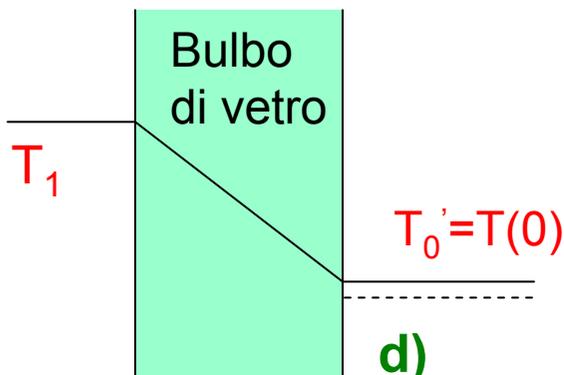
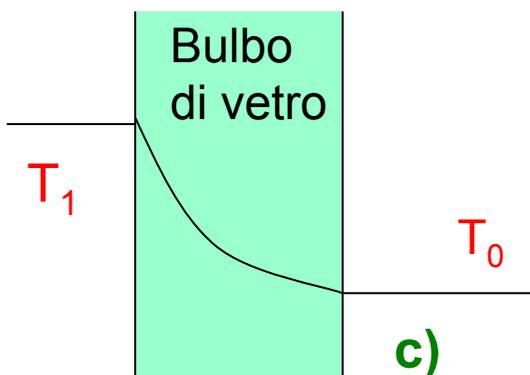
Liquido termometrico

## Fase 1

All'istante dell'immersione, le temperature dell'ambiente, del vetro costituente l'involucro e del liquido termometrico sono schematicamente indicate nella figura a).



Attraverso situazioni intermedie, qualitativamente indicate dalle figure b) e c) si arriva ad una condizione del tipo di quella mostrata in d), in cui si è stabilito, nell'interno della parete di vetro, un andamento lineare della temperatura in funzione della distanza dalla sorgente di calore.



In questa descrizione si fa l'ipotesi che durante tutta la prima fase la temperatura del liquido termometrico non cambi apprezzabilmente; questo è tanto più vicino al vero quanto più sottile è l'involucro del bulbo, in modo da abbreviare il periodo di transizione: e quanto maggiore è la capacità termica del liquido. Quest'ultima caratteristica, però, come già detto, peggiora l'effetto della perturbazione del termometro.

# Prontezza di un termometro:

## Fase 2

- Facendo l'approssimazione che l'involucro di vetro che racchiude il liquido termometrico sia costituito da due facce piane e parallele di superficie  $S$  molto estese rispetto al suo spessore  $L$ , si può calcolare la quantità di calore  $dQ$  che durante l'intervallo di tempo  $dt$  si propaga attraverso la parete di vetro del termometro:

$$dQ = k \frac{S(T_1 - T(t))}{L} dt \quad \text{dove } T(t) \text{ è la temperatura del liquido termometrico al tempo } t$$

- Indichiamo con  $\delta = k \cdot S/L$ , abbiamo:  $dQ = \delta \cdot [T_1 - T(t)] \cdot dt$
- Tale quantità di calore  $dQ$  comporta un aumento della temperatura del liquido termometrico pari a:

$$dQ = C \cdot dT \quad [C = \text{capacità termica del liquido}]$$

- quindi si ha:  $\delta \cdot [T_1 - T(t)] \cdot dt = C \cdot dT$

ovvero:  $\frac{dT}{T_1 - T(t)} = \frac{\delta}{C} dt$       Poniamo  $\tau = \frac{C}{\delta}$   
[costante di tempo del termometro]

- Integriamo tra 0 e  $t$ , abbiamo:

$$\int_0^t \frac{dT}{T_1 - T(t)} = \int_0^t \frac{dt'}{\tau} \quad \Rightarrow \quad -\ln(T_1 - T(t')) \Big|_0^t = \frac{t}{\tau}$$

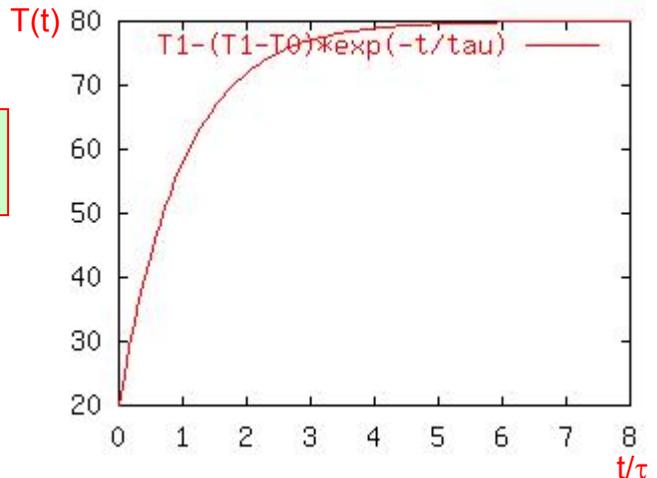
$$\Rightarrow \quad \boxed{\ln \frac{T_1 - T(t)}{T_1 - T(0)} = -\frac{t}{\tau}} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\frac{T_1 - T(t)}{T_1 - T(0)} = e^{-\frac{t}{\tau}}}$$

# Prontezza di un termometro

- Dall'espressione precedente possiamo esplicitare  $T(t)$   $\frac{T_1 - T(t)}{T_1 - T(0)} = e^{-\frac{t}{\tau}}$

$$T(t) = T_1 - (T_1 - T(0)) \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Sul grafico è riportato  $T(t)$  in funzione del rapporto  $t/\tau$  assumendo  $T(0)=20\text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_1=80\text{ }^\circ\text{C}$



- Dal grafico si può notare che dopo un intervallo di tempo pari a  $\sim 5 \tau$ , la temperatura del termometro ha raggiunto la temperatura finale del sistema.
- La costante  $\tau$  da quindi una misura della prontezza di risposta del termometro, tanto essa è più piccola e tanto più velocemente il termometro raggiungerà la temperatura di equilibrio.
- $\tau = \frac{C}{\delta} \Rightarrow \tau$  piccola vuol dire capacità termica del termometro piccola

- $\tau$  si può misurare facendo un fit lineare alla relazione trovata in precedenza:

$$\ln \frac{T_1 - T(t)}{T_1 - T(0)} = -\frac{t}{\tau}$$

- N.B. Abbiamo assunto che il sistema abbia capacità termica infinita e quindi  $T_1$  non vari in funzione del tempo. Si può consultare il testo di M. Severi o le dispense di Alessio-Improta per la trattazione in cui vari anche  $T_1$
- Abbiamo anche assunto che la fase 1 (ovvero lo stabilirsi del regime lineare all'interno della parete del termometro) duri molto meno della costante di tempo del termometro.

# Altri tipi di termometri

- Il termometro a liquido, come abbiamo detto, è certamente il più popolare e gode di diversi pregi:
  - ha una lettura immediata che lo rende accessibile a tutti
  - è poco costoso.

ma ha anche alcuni difetti:

- è fragile;
  - una volta fuori taratura non può essere ritarato;
  - copre un intervallo di temperature abbastanza limitato (tra  $-180^{\circ}\text{C}$  e  $500^{\circ}\text{C}$ );
  - normalmente tarato solo ai due punti fissi, non è totalmente lineare, la temperatura non coincide con quella termodinamica per cui non è tanto preciso ( $0,5^{\circ}\text{C}$ ).
  - non può essere interfacciato con un sistema di acquisizione dati che permetta l'elaborazione dei dati e la risposta in tempo reale in caso di variazioni anomale della temperatura
- 
- Per ovviare a quest'ultima carenza e per estendere l'intervallo di misura delle temperatura, sono stati realizzati altri tipi di termometri.  
In seguito ne vedremo rapidamente alcuni, analizzando un po' più in dettaglio il termometro a termocoppia:
    - Termometro a termocoppia
    - Termometro a resistenza variabile
    - Termometro a termistore
    - Pirometri

# Effetto Seebeck

- Nel 1821 T. Seebeck scoprì che se in un circuito formato da due fili composti da metalli diversi tra loro, collegati insieme alle estremità, si riscalda una delle due estremità, nel circuito circola corrente continua.
- Se si interrompe il circuito, all'estremità del punto di interruzione è possibile misurare una forza elettromotrice (f.e.m.) che è proporzionale alla temperatura di riscaldamento e del tipo di materiale con cui sono stati costruiti i fili.
- L'unione di due metalli dissimili fra loro, di qualsiasi tipo essi siano, produce questo effetto che è chiamato "effetto Seebeck". Una variazione di temperatura tra le due giunzioni, produce una variazione costante di f.e.m.
- La f.e.m. di Seebeck si sviluppa anche ai capi di un filo metallico che ha le sue estremità a due temperature differenti.
- L'origine del fenomeno è di natura quantistica. In maniera molto qualitativa si può dire che se un conduttore viene riscaldato ad un'estremità, l'elettrone della parte calda acquisterà maggiore energia rispetto a quello dell'estremità fredda. Così l'elettrone più energetico del giunto caldo diffonde verso il giunto freddo dove la sua energia viene abbassata andando ad occupare livelli energetici inferiori liberi. Questo porta ad un accumulo di carica negativa al giunto freddo. Il processo continua finché non si raggiunge uno stato di equilibrio dinamico dove si ha lo stesso numero di elettroni che diffondono verso il giunto freddo e di elettroni che vengono respinti dallo stesso per l'eccesso di carica che si è venuta a formare.
- Ricordiamo quindi che la f.e.m. di Seebeck c'è in tutti i metalli, non necessita di accoppiamenti tra metalli diversi e non si sviluppa sulla giunzione dei due metalli.
- Come vedremo, però, per la realizzazione di un termometro a termocoppia, sono necessari due metalli opportuni di tipo diverso.

# Effetto Seebeck

- Ogni materiale quindi svilupperà una certa f.e.m. secondo la legge:

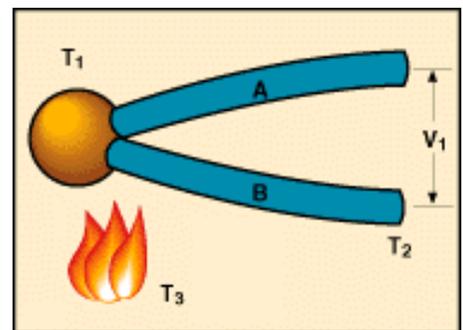
$$E_{\sigma} = \int_{T_2}^{T_1} \sigma(T) \cdot dT = E_{\sigma}(T_1) - E_{\sigma}(T_2)$$

$\sigma(T) = dE_{\sigma} / dT$  è il coefficiente di Seebeck assoluto.

- In una zona dove la  $E_{\sigma}$  è sufficientemente lineare e il coefficiente di Seebeck è quindi circa costante, questa equazione è approssimabile con la

$$E_{\sigma} = \sigma \cdot (T_1 - T_2)$$

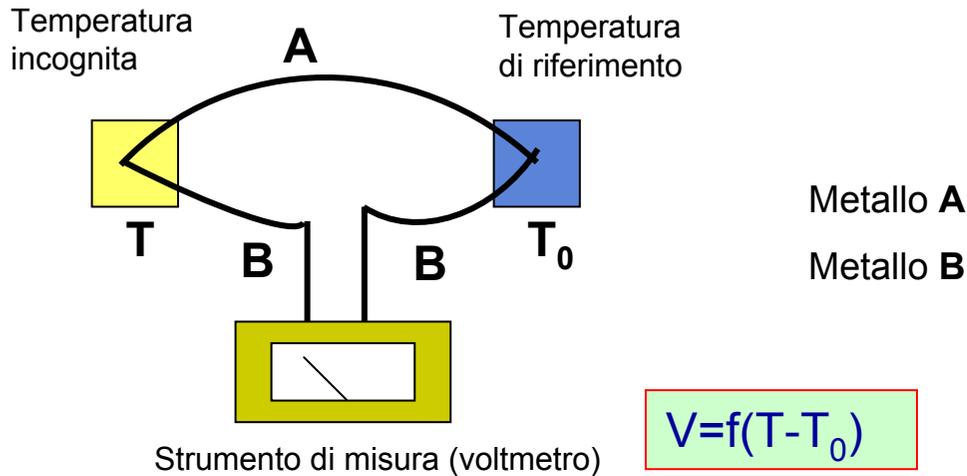
- Oltre al coefficiente di Seebeck assoluto viene utilizzato quello relativo. Consideriamo una coppia di fili rispettivamente A e B, che formano una termocoppia tra le  $T_1$  e  $T_2$ . Si ha una f.e.m. pari a:



$$E_{\sigma} = \int_{T_2}^{T_1} \sigma_A(T) \cdot dT - \int_{T_2}^{T_1} \sigma_B(T) \cdot dT = \int_{T_2}^{T_1} [\sigma_A(T) - \sigma_B(T)] \cdot dT \equiv V_1$$

- $\sigma_{AB} = \sigma_A - \sigma_B$  è il coefficiente di Seebeck relativo. I coefficienti di Seebeck sono proprietà intrinseche del singolo materiale.
- Dalla formula riportata sopra si può notare che se A e B fossero due metalli identici, il coefficiente di Seebeck relativo sarebbe nullo e non ci sarebbe nessuna fem ai capi di A e B, da qui la necessità di avere due metalli diversi per la realizzazione di un termometro a termocoppia basato sull'effetto Seebeck.

# Termometro a termocoppia



- La risposta del voltmetro è proporzionale alla differenza di temperatura tra la temperatura incognita e la temperatura di riferimento, Per evitare che la scarsa conoscenza nonché la variabilità della temperatura del giunto freddo di riferimento si rifletta in un'incertezza della temperatura da misurare, si opera in modo che la temperatura del giunto freddo sia mantenuta ad una temperatura nota, ad esempio un bagno di acqua e ghiaccio in equilibrio termico a 0 °C. Il problema è che queste condizioni devono essere mantenute costanti; ciò rende questo metodo poco pratico per l'utilizzo del termometro.
- Tuttavia la natura dell'effetto Seebeck contiene alcuni principi molto utili per la realizzazione di un termometro basato su questo effetto, che permettono anche di compensare l'eventuale variazione della temperatura di riferimento.
- Legge delle temperature successive: data una termocoppia AB e tre temperature  $T_1$ ,  $T_2$  e  $T_0$ , si ha la seguente relazione:

$$E(T_1-T_2) = E(T_1-T_0) - E(T_2-T_0)$$



$$E(T_1-T_0) = E(T_1-T_2) + E(T_2-T_0)$$

# Termometro a termocoppia

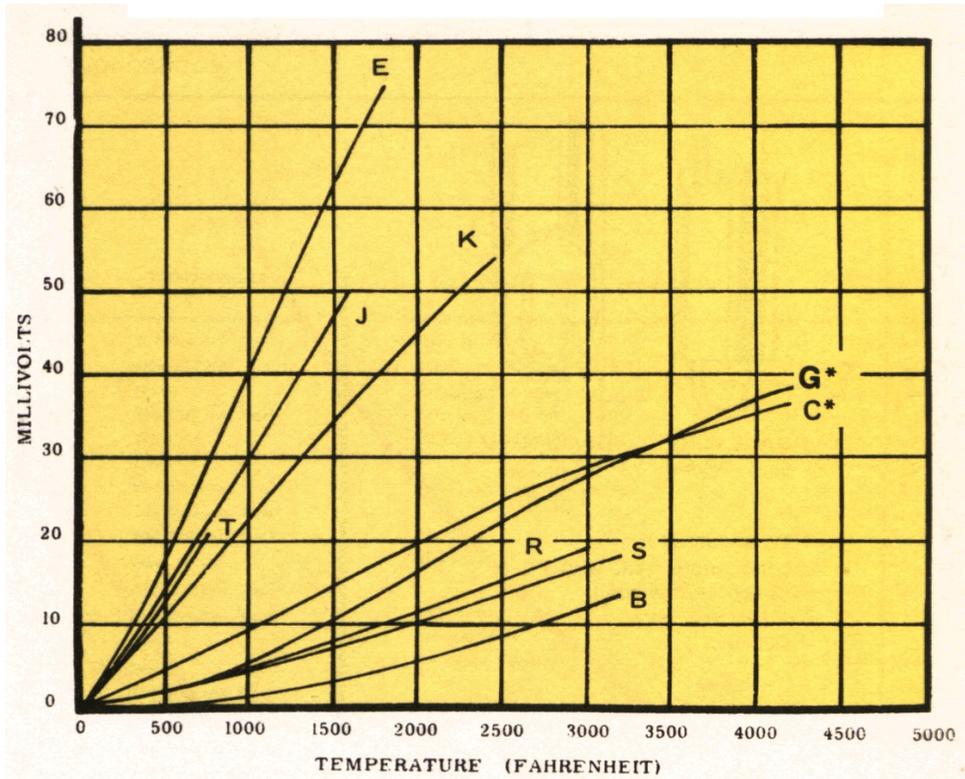
$E(T_1-T_0)$ : è la tensione che si vorrebbe misurare con il giunto di riferimento a 0 °C. Dalla sua conoscenza, tramite tabelle di calibrazione, si ricava la temperatura  $T_1$  che si vuole misurare.

$E(T_1-T_2)$ : è la tensione che misura effettivamente la termocoppia con una giunzione alla temperatura  $T_1$  (che può essere anche di 1000 °C), mentre l'altra giunzione si trova a temperatura  $T_2$ ; tipicamente si tratta della temperatura ambiente.

$E(T_2-T_0)$ : è la tensione di compensazione per riportare la tensione misurata dalla termocoppia a quella nominale con il giunto di riferimento a 0 °C. Essa viene generata con un circuito contenente una sorgente di tensione, una combinazione di resistori fissi ed un misuratore della temperatura ambiente  $T_2$ , ad esempio una resistore sensibile alla temperatura o un termistore (vedi più avanti). Il vantaggio è che, ad esempio, con la termocoppia si misura la temperatura elevata, mentre la temperatura ambiente si misura con un dispositivo più semplice.

- I vantaggi del termometro a termocoppia sono: massa trascurabile (*prontezza*), facilità di accoppiamento termico, piccola conducibilità termica (purché si usino fili sufficientemente sottili e lunghi), basso costo, possibilità di interfacciamento con dispositivi di controllo.
- Svantaggi: *non-linearità* e *scarsa sensibilità*.
- L'intervallo utile è all'incirca da 10 K a 2000 K. La precisione è limitata principalmente dal sistema di lettura della f.e.m. (praticamente inferiore a 0.1 K). La sensibilità dipende dai materiali usati nei vari tipi di metalli della termocoppia. Ad esempio con la coppia rame-constantana si misura una forza elettromotrice di 0,42mV/°C

# Termocoppie: simboli ANSI



Come mostra la figura, la dipendenza della tensione dalla temperatura non è lineare, a meno che non consideriamo un tratto molto ristretto, altrimenti può essere rappresentata mediante delle funzioni polinomiali.

Simbolo	Materiali	Intervallo (°C)	Vmax (mV)
S	Pt-10%Rh/Pt	-50/1760	18
R	Pt-13%Rh/Pt	-50/1650	19
B	Pt30%Rh/Pt6%Rh	0/1820	14
E	Chromel/Costante	-270/1000	75
J	Fe/Costante	-210/1200	50
K	Chromel/Alumel	-270/1370	54
T	Cu/Costante	-270/400	21

# Termometri a resistenza

- Questi termometri si basano sul fenomeno fisico della variazione della resistenza  $R$  (ovvero della resistività  $\rho$ ) di un conduttore metallico con la temperatura.

- Per molti metalli, in campi di temperature limitate, può essere assunta una variazione lineare di  $R$ , con la temperatura, del tipo:

$$R(T)=R_0 \cdot (1+\alpha \cdot T)$$

essendo  $R_0$  la resistenza a  $0\text{ }^\circ\text{C}$  e  $\alpha$  il coefficiente di temperatura del materiale considerato.

- La misura della temperatura si riduce così ad una misura di resistenza, che può essere fatta con il metodo voltamperometrico oppure con il ponte di Wheatstone.  
In ogni caso è necessario far circolare una corrente sulla resistenza per permettere la misura della tensione.
- Pregi: idoneo al funzionamento in ambienti ostili, linearità, dimensioni anche molto ridotte, velocità di risposta, costo contenuto.
- Difetti: richiede circuito di alimentazione. Temperatura massima più bassa di quella di una termocoppia. La sensibilità è limitata dal riscaldamento della resistenza per effetto Joule.
- Il platino è il metallo più usato per questo tipo di termometri, perché un filo di platino può essere prodotto con un estremo grado di purezza. In genere si usa un filo con una resistenza di  $100\ \Omega$  a  $0\text{ }^\circ\text{C}$  con  $\alpha=0.392\ \Omega/^\circ\text{C}$ . Il campo di applicazione è  $-200\div 850\text{ }^\circ\text{C}$  e presenta un'ottima linearità.

# Termistori

- I termistori sono costituiti da materiali semiconduttori aventi una conducibilità, di natura elettronica, che aumenta con la temperatura. Sono pertanto elementi termosensibili che possono essere utilizzati per misure di temperatura.
- La resistenza dei termistori, la quale decresce con la temperatura, è rappresentabile in generale dalla formula:

$$R = a \cdot e^{b/T}$$

dove R è la resistenza alla temperatura assoluta T; a è la costante caratteristica della forma e della dimensione del termistore; b è la costante caratteristica del materiale costituente il termistore.

- Quando sia nota  $R_0$  ad una temperatura  $T_0$  si può eliminare la costante a dalla formula precedente:

$$R = R_0 e^{b \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}$$

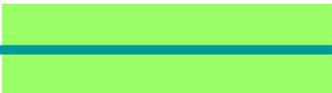
- Il coefficiente di temperatura  $\alpha$  è pari a:

$$\alpha = \frac{1}{R} \cdot \frac{dR}{dT} = -\frac{b}{T^2}$$

- I termistori vengono utilizzati in termometria per la grande sensibilità, l'elevata resistenza e le piccole dimensioni.
- I termistori comuni vengono utilizzati fra 100 °C e 400 °C.

# Pirometri

- Il pirometro è un dispositivo che permette di eseguire misure di temperatura utilizzando l'energia radiante emessa dal corpo in esame che è proporzionale alla quarta potenza della temperatura del corpo. Il pirometro risulta particolarmente adatto per la misura delle alte temperature, poiché evita il contatto diretto tra corpo caldo ed elemento sensibile dell'apparecchio misuratore.
- **Pirometri a radiazione totale:** le radiazioni visibili e invisibili emesse dal corpo caldo vengono raccolte e concentrate da un sistema ottico su un elemento sensibile che le rivela e le misura. Questi varia con il campo di misura e con l'impiego e può essere del tipo fotocella, termistore, coppia termoelettrica, termometro elettrico a resistenza, etc...
- **Pirometri ottici o a radiazione parziale:** questi pirometri utilizzano le radiazioni visibili di una certa banda ristretta quanto più possibile. La temperatura viene in genere determinata mediante il confronto fatto da un osservatore tra la radiazione del corpo in esame e la radiazione conosciuta proveniente da un'altra sorgente ausiliaria di riferimento, come per esempio un filamento di tungsteno. L'apparecchio contiene un filtro rosso, in modo che il confronto avvenga alla lunghezza d'onda di  $0.65 \mu\text{m}$ . In alcuni tipi si varia la radiazione dell'elemento di confronto regolandone la corrente di alimentazione, in altri la radiazione del corpo in esame viene eguagliata a quella della sorgente ausiliaria con un filtro assorbente graduato. In genere, il filamento che la corrente di alimentazione rende luminoso scompare sullo sfondo illuminato dalla radiazione in esame quando viene raggiunta l'uguaglianza della gradazione del colore corrispondente alle temperature (pirometro a filamento evanescente). Il filtro o il misuratore della corrente di alimentazione sono direttamente tarati in gradi.



# CALORIMETRIA

- Capacità termica
- Calore specifico
- Calore latente
- Passaggi di stato
- Calorimetri
- Trasmissione del calore

# Assorbimento del calore: capacità termica

- Lo scambio di calore di un oggetto con l'ambiente circostante provoca una variazione della sua temperatura:

calore assorbito => T aumenta  
calore ceduto => T diminuisce

- Vale la relazione:

$$Q = C \cdot (T_f - T_i)$$

$Q$  = calore scambiato  
 $T_f$  = temperatura finale  
 $T_i$  = temperatura iniziale  
**C** = **capacità termica**

- Il nome capacità termica suggerisce l'analogia con un secchio che ha la capacità di contenere acqua. L'analogia è sbagliata perché fa riferimento alla vecchia teoria del calorico.
- La capacità termica è una grandezza estensiva e si misura in J/K oppure in calorie/K
- La capacità termica di un corpo si determina misurando il calore fornito al corpo e determinando la sua variazione di temperatura:

$$C = Q/\Delta T$$

# Calore specifico

- A partire dalla capacità termica si può ricavare una grandezza intensiva che caratterizzi il corpo: il calore specifico.
- Questo si ottiene dividendo la capacità termica per la massa del corpo

$$c = C/m \quad [\text{il calore specifico può essere funzione della temperatura}]$$

- Allora si ha:

$$Q = c \cdot m \cdot (T_f - T_i)$$

## Calore specifico molare

- Se si divide la capacità termica per il numero di moli di un corpo, si ha il calore specifico molare.
  - 1 mole =  $6.02 \cdot 10^{23}$  unità [numero di Avogadro]
  - 1 mole di gas =  $6.02 \cdot 10^{23}$  molecole

$$c_m = C/n$$

- Nel caso dei gas occorre specificare la modalità con cui viene fornito il calore: ad esempio a volume costante o a pressione costante. I calori specifici (molari) sono diversi nei due casi.

# Definizione di caloria

- Prima che ci si rendesse conto che il calore è energia trasferita, il calore veniva misurato in funzione della sua capacità di innalzare la temperatura dell'acqua.
- La caloria (cal) è la quantità di calore che occorre fornire ad 1 g di acqua (a pressione atmosferica) per innalzare la sua temperatura da 14.5 a 15.5 °C.
- La kilocaloria (oppure grande caloria) corrisponde a 1000 (piccole) calorie.  
Il contenuto energetico dei cibi si misura in kilocalorie.
- Dato che il calore è un trasferimento di energia, l'unità di misura nel S.I. è il joule.  
L'equivalenza tra joule e calorie è stata determinata da Joule e vale:

$$1 \text{ cal} = 4.186 \text{ J}$$

$$1 \text{ J} = 0.2389 \text{ cal}$$

# Calore latente

- Non sempre ad un assorbimento di calore da parte di un solido o di un liquido corrisponde un aumento di temperatura.
- A volte la sostanza può passare da una fase (stato) ad un'altra.  
Ad esempio: solido – liquido (fusione)  
liquido – vapore (evaporazione)
- La quantità di calore che deve essere fornita per massa unitaria si chiama calore latente  $\lambda$ .  
 $Q = \lambda \cdot m$   
 $\lambda_V =$  calore latente di evaporazione  
 $\lambda_F =$  calore latente di fusione
- Togliendo calore alla sostanza avviene il passaggio inverso:  
liquido – solido (solidificazione)  
vapore – liquido (liquefazione)
- Ad una data pressione i passaggi di stato avvengono ad una temperatura fissata. Nel caso dell'acqua:  
  
Fusione  $T=0\text{ }^\circ\text{C}$  :  $\lambda_F=79.5\text{ cal/g} = 6.01\text{ kJ/mol} = 333\text{ kJ/kg}$   
  
Evaporazione  $T=100\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\lambda_V=539\text{ cal/g} = 40.7\text{ kJ/mol} = 2.26\text{ MJ/kg}$
- N.B. I passaggi di stato sono trasformazioni reversibili

# Passaggi di stato

Scaldiamo  $m$  kg di una sostanza che si trova allo stato solido fino a portarla allo stato di vapore

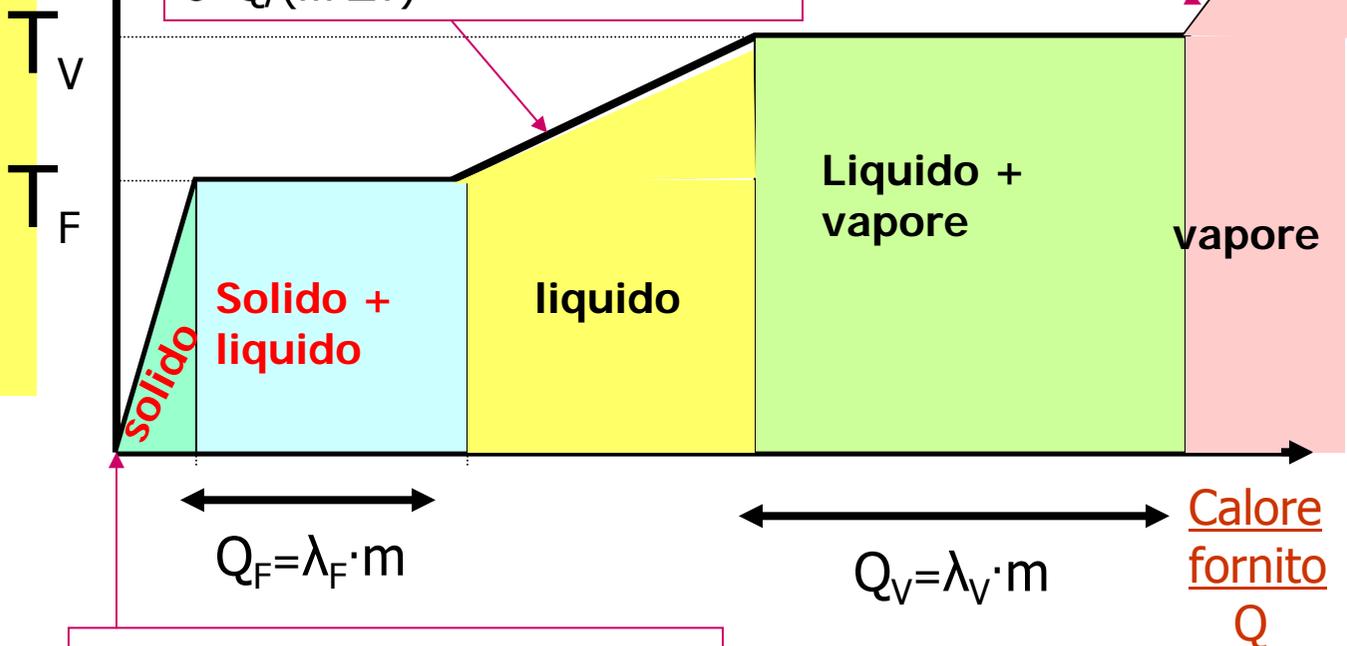
Temperatura  $T$

$T_V =$  temperatura di vaporizzazione

$T_F =$  temperatura di fusione

La pendenza di questa curva da il calore specifico del liquido:  
 $c = Q / (m \cdot \Delta T)$

La pendenza della curva da il calore specifico del vapore:  
 $c = Q / (m \cdot \Delta T)$



La pendenza di questa curva da il calore specifico del solido:  
 $c = Q / (m \cdot \Delta T)$

Ricorda: il calore specifico del vapore dipende dalla modalità di somministrazione di  $Q$

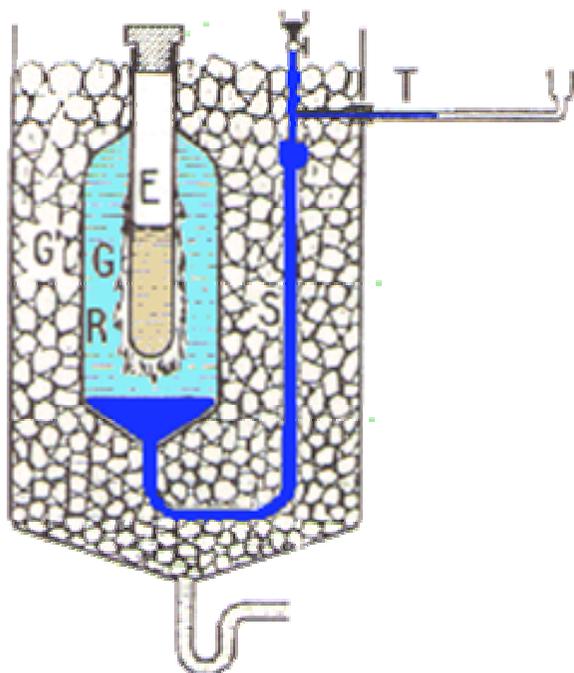
Ricorda:  $T_V$  e  $T_F$  sono funzione di  $P$

# Calorimetri

- Le misure di quantità di calore ricorrono sia in ricerche intese a determinare i valori dei calori latenti di fusione, di evaporazione, di reazione, ecc..., sia nella determinazione dei calori specifici delle sostanze.
- Gli apparecchi adatti a questi scopi sono molto numerosi e spesso appositamente progettati per particolari necessità, ma possono essere suddivisi, almeno grossolanamente nelle due seguenti categorie:
  - A. Calorimetri il cui funzionamento si basa sulla conoscenza del calore latente in gioco in un determinato cambiamento di stato.  
In essi non sono essenziali misure di temperatura; dei due sistemi che si scambiano calore almeno uno è a temperatura costante. La misura della quantità di calore si fa misurando la quantità di sostanza che ha cambiato stato.  
Di questi vedremo il calorimetro di Bunsen.
  - B. Calorimetri nei quali sono essenziali delle misure di temperatura.  
Fanno parte di questa categoria i cosiddetti calorimetri delle mescolanze (o di Regnault), nei quali la quantità di calore scambiata fra due corpi può essere determinata attraverso la conoscenza della capacità termica di uno di essi e la misura di temperature.
- Naturalmente il funzionamento di tutti i calorimetri è sempre fortemente compromesso dalla possibilità di scambi di calore con l'esterno, sia per conduzione che per irraggiamento. Questa dispersione di calore è particolarmente sentita negli apparecchi del gruppo B. Al fine di minimizzare gli scambi di calore si seguono particolari tecniche costruttive del calorimetro, quali ad esempio recipienti con intercapedine, pareti riflettenti e uso di materiali con bassa conducibilità termica.

# Calorimetro di Bunsen

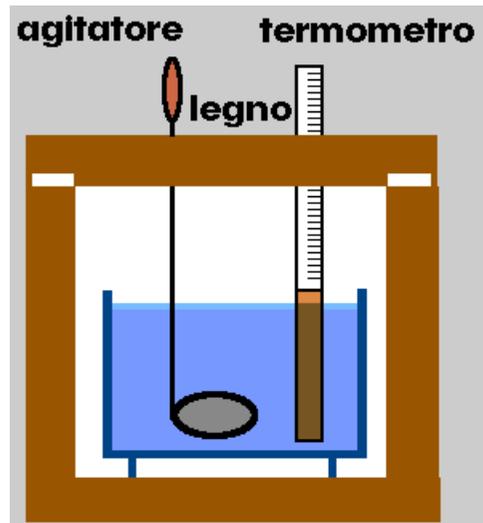
Questo dispositivo è formato da un'ampolla **R** a cui è saldata una provetta **E**. L'ampolla, contenente acqua, è in comunicazione con un capillare **T** a mezzo di un condotto pieno di mercurio. Facendo evaporare un po' di etere nella provetta, intorno ad essa si forma uno strato di ghiaccio a causa del raffreddamento dovuto all'evaporazione. Il calorimetro è pronto e viene immerso in un recipiente ben isolato contenente ghiaccio fondente, in modo che tutto il dispositivo si porti a  $0^{\circ}\text{C}$



Se si immerge un corpo caldo nella provetta, si nota che una parte del ghiaccio fonde a causa del calore cedutagli dal corpo. Nella fusione del ghiaccio si ha una diminuzione di volume del sistema ghiaccio-acqua contenuta nell'ampolla e di conseguenza il mercurio del capillare indietreggia verso sinistra. Sul capillare sono segnate alcune divisioni ugualmente distanziate. Il numero di divisioni di cui arretra il mercurio è proporzionale alla massa di ghiaccio fusa, proporzionale alla quantità di calore cedutagli dal corpo immerso nella provetta.

# Calorimetro delle mescolanze

**Il calorimetro di Regnault o delle mescolanze** è costituito da un vaso calorimetrico, circondato da pareti adiabatiche realizzate con materiale con bassa conducibilità termica (ad esempio legno o materiale plastico) e con le pareti riflettenti, in modo da minimizzare la perdita di calore per irraggiamento. Nel vaso calorimetrico è contenuta una certa quantità di liquido, di solito acqua, in cui sono immersi il bulbo di un termometro molto sensibile ed un agitatore.



Il termometro è destinato a misurare solo differenze di temperatura e pertanto non è necessario conoscere con grande cura il valore effettivo delle temperature.

Con questo dispositivo si possono misurare delle quantità di calore; infatti sia **C** la capacità termica complessiva del liquido e del vaso calorimetrico, del termometro e dell'agitatore, **Q** una quantità di calore incognita e somministrata, in un modo qualsiasi, al calorimetro e  $\Delta T$  il corrispondente salto di temperatura; si ha allora:

$$Q = C \cdot \Delta T$$

La capacità termica **C** si determina somministrando al calorimetro una quantità di calore nota e misurando il corrispondente salto di temperatura.

Si usa spesso dividere la capacità termica **C** del calorimetro in due termini:

$$C_a = m_a \cdot c_a \quad [\text{capacità termica della massa di acqua nel calorimetro}]$$

$$C_c = m^* \cdot c_a \quad [\text{capacità termica del resto del calorimetro}]$$

Dove  $c_a$  è il calore specifico dell'acqua e  $m^*$  è detto equivalente in acqua del calorimetro.

# Costante di tempo del calorimetro

- Il calorimetro delle mescolanze non può considerarsi un sistema termicamente isolato dall'ambiente esterno. La legge che regola gli scambi di calore con quest'ultimo può essere scritta, con buona approssimazione e per temperature del calorimetro non molto diverse da quelle dell'ambiente (dell'ordine di decine di gradi) nella forma seguente:

$$dQ = \delta \cdot [T(t) - T_A] \cdot dt$$

in cui la costante  $\delta$  può essere considerata come "conducibilità" delle pareti del calorimetro per conduzione, convezione e irraggiamento e tiene conto inoltre dell'evaporazione del liquido.

- Ne segue che la temperatura del sistema calorimetrico, per effetto delle perdite di calore verso l'esterno, varia secondo la legge esponenziale:

$$\frac{T_A - T(t)}{T_A - T(0)} = e^{-\frac{t}{\tau}}$$

dove  $\tau$  è la costante di tempo del calorimetro e  $T_A$  la temperatura ambiente.

- Per intervalli di tempo piccoli rispetto a  $\tau$ , vale la seguente formula approssimata:

$$\frac{T_A - T(t)}{T_A - T(0)} \cong 1 - \frac{t}{\tau}$$

$$\Rightarrow T(t) \cong T(0) + [T_A - T(0)] \cdot \frac{t}{\tau}$$

- In prima approssimazione si ha quindi un andamento lineare della temperatura in funzione del tempo. Mediante una serie di misurazioni è possibile valutare la costante di tempo  $\tau$ , o un suo limite inferiore, e decidere di conseguenza se tenere conto o meno della perdita di calore verso l'esterno durante una misurazione, a seconda della durata di quest'ultima.

# Equivalente in acqua

- Riprendiamo in esame la relazione  $Q=C \cdot \Delta T$  per una valutazione degli elementi che concorrono alla individuazione della capacità termica  $C$  del sistema calorimetrico.
- Il sistema descritto è costituito da:
  - Una massa nota  $M_a$  di acqua, di calore specifico noto  $c_a$ , per cui la capacità termica è  $C_a = M_a \cdot c_a$
  - un insieme di altri corpi (parte immersa del termometro, parte immersa dell'agitatore, parete del thermos a contatto con l'acqua) di masse e calori specifici incogniti, che si suppongono tutti in equilibrio termico fra loro e con l'acqua all'atto di ogni lettura di temperatura.  
Sia  $C_c$  la capacità termica di quest'insieme di corpi (somma delle singole capacità), che chiameremo capacità termica del calorimetro. La sua conoscenza è necessaria per la misura di  $Q$  in quanto  $C = C_a + C_c$
- Un modo per misurare  $C_c$  può essere il seguente: si introduce nel calorimetro una quantità nota di acqua di massa  $M_1$  che una volta raggiunto l'equilibrio termico con il calorimetro, ha temperatura  $T_1$  e successivamente si aggiunge una quantità di acqua di massa  $M_2$  a temperatura  $T_2 > T_1$ . Raggiunto l'equilibrio a temperatura  $T^*$  si avrà, trascurando le perdite di calore verso l'ambiente;

$$(M_1 \cdot c_a + C_c) \cdot (T^* - T_1) = M_2 \cdot c_a \cdot (T_2 - T^*)$$

- Si può ora introdurre l'"equivalente in acqua del calorimetro" ponendo

$$C_c = M^* \cdot c_a$$

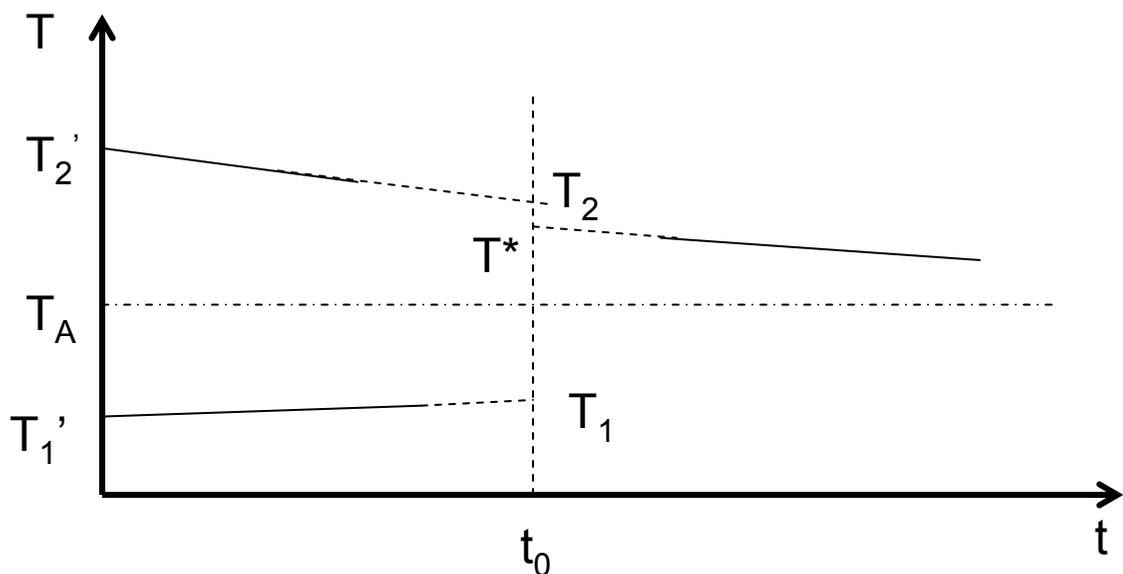
per cui, non tenendo conto delle variazioni del calore specifico con la temperatura, si ha:

$$(M_1 + M^*) \cdot (T^* - T_1) = M_2 \cdot (T_2 - T^*)$$


$$M^* = \frac{M_2 \cdot (T_2 - T^*) - M_1 \cdot (T^* - T_1)}{T^* - T_1}$$

# Equivalente in acqua

- Si noti che la grandezza  $M^*$  dipende dalla natura del liquido calorimetrico, mentre non ne dipende ovviamente la capacità termica ad essa associata.
- Se  $\tau$  fosse infinito, se cioè l'isolamento del thermos fosse perfetto,  $T_1$  resterebbe costante e la sua misurazione sarebbe ovvia; nella stessa ipotesi per poter misurare  $T^*$  basterebbe che si fossero completati gli scambi di calore all'interno del calorimetro.
- In realtà, poiché avvengono scambi di calore con l'esterno, un modo per tener conto delle loro influenze sulle temperature dei diversi sistemi interagenti è quello di determinare gli andamenti in funzione del tempo sulla temperatura all'interno del calorimetro prima e dopo il mescolamento ed estrapolarli all'istante  $t_0$  del mescolamento per ottenere i valori  $T_1$  e  $T^*$  definiti in precedenza. In modo analogo è opportuno operare per trovare  $T_2$ .



- In pratica si può scegliere  $T_1$  la più vicino possibile alla temperatura ambiente e  $T_2$  la più alta possibile in modo da avere una  $T^*$  abbastanza diversa da  $T_1$  e di poter così misurare la differenza  $T^* - T_1$  con un piccolo errore relativo. Si può ripetere la misura 2 – 3 volte.

N.B. è opportuno che la misura di  $M^*$  avvenga in condizioni vicine a quelle di lavoro successive.

# Misura del calore specifico di una sostanza solida

- Si vuole misurare il calore specifico di una sostanza solida e non solubile in acqua, oppure liquida che sia miscibile con l'acqua e non reagisca chimicamente con essa.
- A questo scopo si può utilizzare il calorimetro delle mescolanze il quale contiene inizialmente una quantità di acqua di massa  $M_1$  alla temperatura  $T_1$ . Si introduce nel calorimetro una certa quantità, di massa  $M_x$  e di temperatura  $T_2 \neq T_1$ , della sostanza il cui calore specifico  $c_x$  è da determinare.
- Indicando con  $T^*$  la temperatura di equilibrio del sistema così ottenuto, si ha:

$$(M_1 + M^*) \cdot c_a \cdot (T^* - T_1) = -M_x \cdot c_x \cdot (T^* - T_2)$$

da cui:

$$c_x = \frac{(M_1 + M^*) \cdot c_a \cdot (T^* - T_1)}{M_x \cdot (T_2 - T^*)}$$

- Anche in questo caso si utilizza il metodo dell'estrapolazione per determinare le temperature al momento del mescolamento

# Misura del calore latente di fusione del ghiaccio

- Per misurare il calore latente di fusione del ghiaccio si può utilizzare un calorimetro contenente inizialmente una certa massa  $M_a$  di acqua ad una temperatura  $T_a > 0$  °C.
- Nel calorimetro viene poi introdotto del ghiaccio fondente.
- Dopo la fusione completa la massa totale di acqua raggiunge una temperatura di equilibrio  $T^*$ .

- A parte gli scambi di calore con l'esterno, la quantità di calore  $Q$  ceduta complessivamente dall'acqua inizialmente presente e dal calorimetro, risulta uguale alla somma della quantità di calore  $Q_1$  necessaria per fondere il ghiaccio e della quantità di calore  $Q_2$  necessaria per portare la massa di acqua derivante dal ghiaccio dalla temperatura di fusione  $T_g$  alla temperatura di equilibrio  $T^*$ . Avremo:

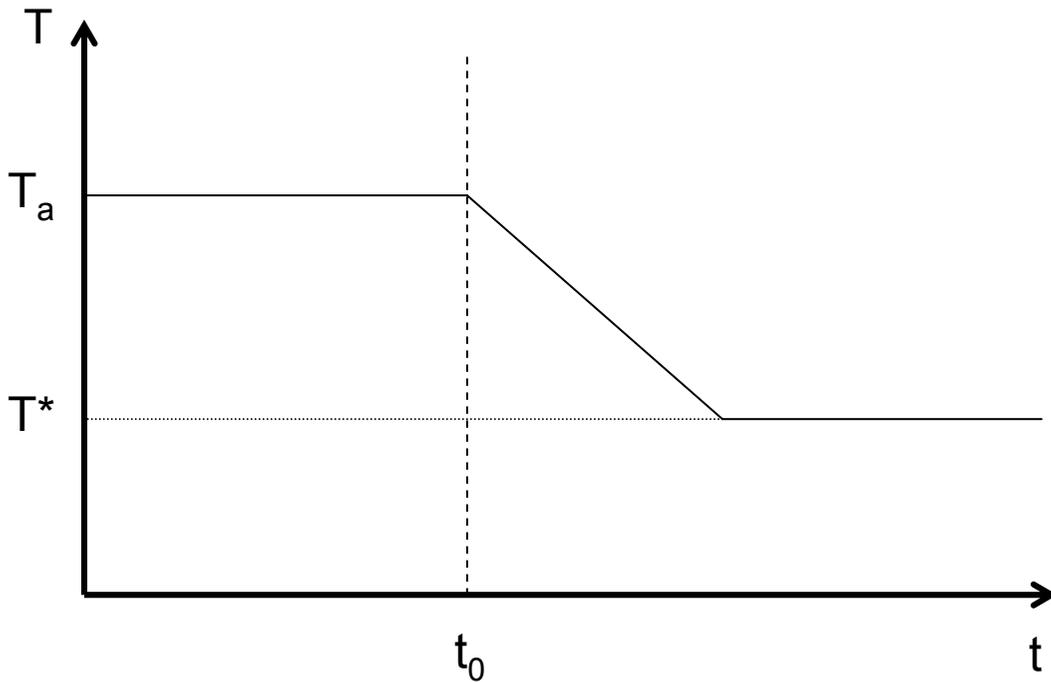
$$Q = c_a \cdot (M_a + M^*) \cdot (T_a - T^*)$$

- Se  $M_g$  è la massa del ghiaccio fondente e  $\lambda$  il calore latente di fusione del ghiaccio, si ha:

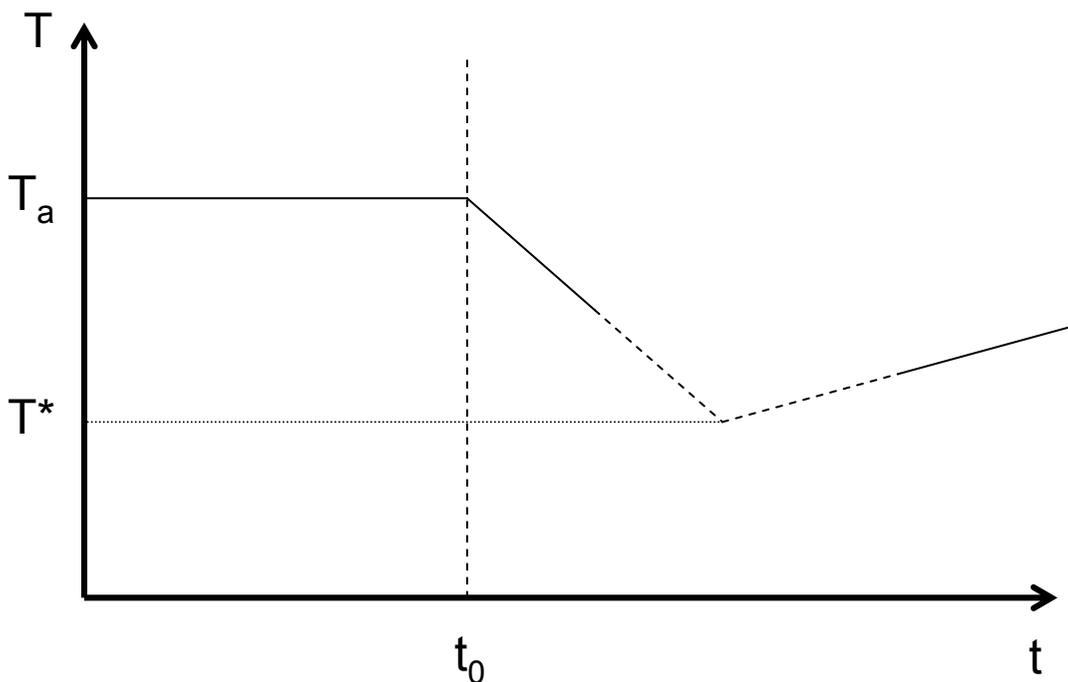
$$Q_1 = M_g \cdot \lambda \quad \text{e} \quad Q_2 = M_g \cdot c_a \cdot (T^* - T_g)$$

- La determinazione di  $M_g$  può essere effettuata, a fusione completata, per differenza rispetto alla massa complessiva del calorimetro e dell'acqua inizialmente in esso contenuta, che dovrà essere preventivamente misurata.
- Per la determinazione di  $T^*$  è opportuno procedere per via grafica, tenendo presente che in questo caso il valore da assumere per la temperatura di equilibrio  $T^*$  è il minimo valore che avrebbe assunto la temperatura della miscela all'interno del calorimetro in assenza di scambi di calore con l'esterno.

# Misura del calore latente del ghiaccio



Caso ideale in cui il calorimetro non scambia calore con l'esterno



Caso reale.  $T^*$  va determinato per estrapolazione

# Trasmissione del calore

- La trasmissione del calore da un corpo a temperatura  $T_c$  ad uno a temperatura  $T_f$ , dove  $T_c > T_f$ , avviene in tre modi:

- **CONDUZIONE**

La trasmissione avviene per contatto tra i due corpi. Ad esempio quando toccate con la mano il ferro da stiro.

- **CONVENZIONE**

La trasmissione avviene per spostamento da un posto ad un altro di molecole “calde” (ovvero che hanno energia cinetica più alta rispetto alle molecole che urtano). Ad esempio l’asciugacapelli: le molecole di aria calda vengono soffiate sui vostri capelli dalla ventola.

La convezione è importante nei liquidi e nei gas.

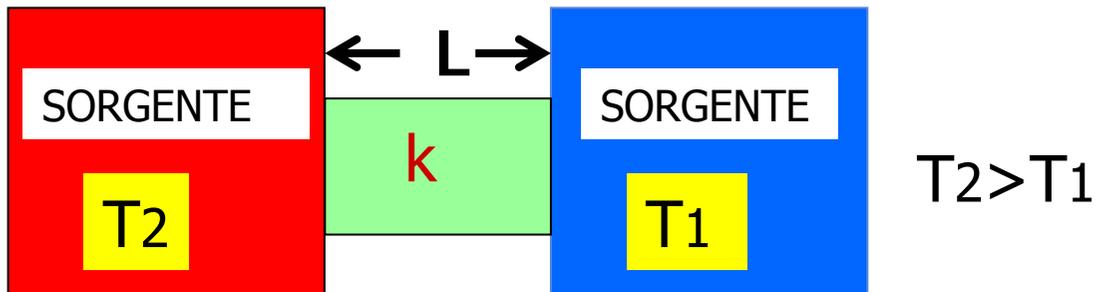
- **IRRAGGIAMENTO**

Le molecole di un corpo si agitano tanto più velocemente tanto maggiore è la temperatura del corpo. Le cariche elettriche accelerate emettono energia sotto forma di onde elettromagnetiche. Quando la frequenza delle onde è nella regione dell’infrarosso, esse corrispondono a onde termiche.

Esempio: il sole.

N.B. Non vi è bisogno di un “supporto” per la trasmissione del calore per irraggiamento.

# Conduzione



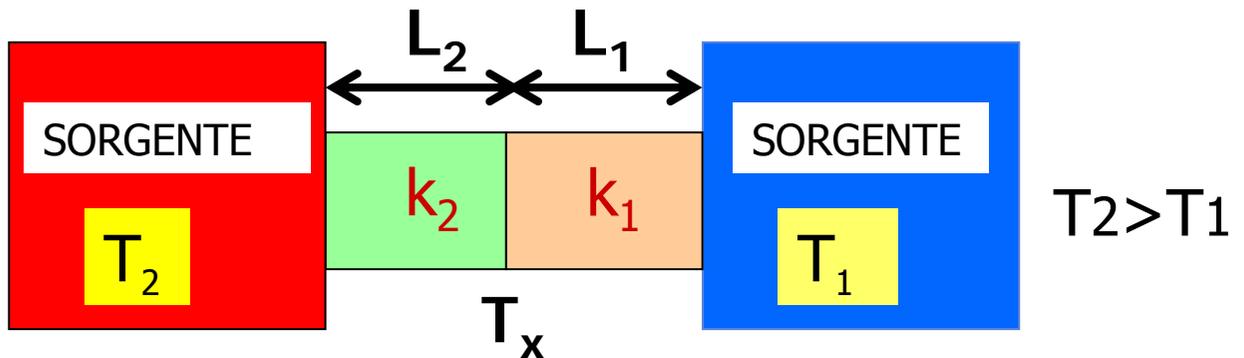
- Una lastra metallica di spessore  $L$  e superficie  $A$  è a contatto con due sorgenti a temperatura  $T_1$  e  $T_2$ .
- Se  $T_2 > T_1$  “passa” del calore dalla sorgente 2 alla sorgente 1 attraverso la lastra.
- il calore che passa nell’unità di tempo attraverso la lastra vale:

$$H = \frac{dQ}{dt} = k \cdot A \frac{T_2 - T_1}{L}$$

(Ipotesi: niente dispersione dalle pareti laterali della lastra).

- $K$  è una costante che dipende dal materiale con cui è fatta la lastra. Si chiama conducibilità termica.
- Buoni conduttori (metalli)  $\Rightarrow k$  elevato
- Cattivi conduttori (polistirolo, lana)  $\Rightarrow k$  piccolo

# Conduzione attraverso strati composti



- Due lastre aventi stessa area  $A$  e lunghezza e conducibilità termica rispettivamente  $L_1, k_1$  e  $L_2, k_2$  sono collegate a due sorgenti termiche come in figura.
- Se  $T_2 > T_1 \Rightarrow Q$  va da  $T_2$  a  $T_1$  attraverso le lastre
- Troviamo la temperatura  $T_x$  dell'interfaccia tra le due lastre
- Facciamo l'ipotesi che siamo in regime stazionario, cioè le varie temperature non variano al variare del tempo. Quindi la quantità di calore che attraversa le due lastre nell'unità di tempo deve essere lo stesso, altrimenti ci sarebbe un "accumulo" (o un deficit) di calore in una delle lastre che ne farebbe cambiare la temperatura con il tempo.

$$H = \frac{k_2 A (T_2 - T_x)}{L_2} = \frac{k_1 A (T_x - T_1)}{L_1}$$



$$T_x = \frac{L_2 T_1 k_1 + L_1 T_2 k_2}{L_2 k_1 + L_1 k_2}$$

# Conduzione attraverso strati composti

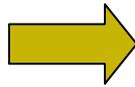
$$H = \frac{k_2 A (T_2 - T_x)}{L_2} = \frac{k_1 A (T_x - T_1)}{L_1}$$



$$T_x = \frac{L_2 T_1 k_1 + L_1 T_2 k_2}{L_2 k_1 + L_1 k_2}$$

- Resistenza termica:  $R = L / (A \cdot k)$

$$T_x = \frac{R_2 T_1 + R_1 T_2}{R_1 + R_2}$$



$$H = \frac{T_2 - T_1}{R_1 + R_2}$$

- Ricordiamo le leggi di Ohm per la corrente elettrica:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S}$$

$$I = \frac{V_2 - V_1}{R}$$

$$R_s = R_1 + R_2$$

- Abbiamo quindi le analogie:

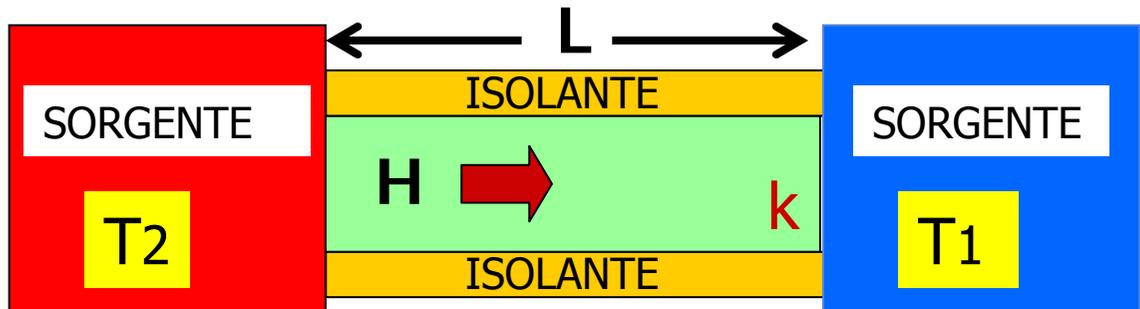
$$\Delta T = \Delta V$$

$$H = I$$

$$R = R$$

- Valgono anche le stesse regole di combinazione delle resistenze in serie ed in parallelo.

# Conduzione attraverso una barra



$$T_2 > T_1$$

$$T_2 - T_1 = -\Delta T \quad ; \quad L = \Delta x \quad \Rightarrow \quad H = \frac{dQ}{dt} = -k \cdot A \frac{\Delta T}{\Delta x}$$

$$\text{Per } \Delta x \rightarrow 0 \quad \Rightarrow \quad H = \frac{dQ}{dt} = -k \cdot A \frac{dT}{dx} \quad \rightarrow \quad \text{Gradiente di temperatura}$$

N.B. il gradiente è positivo nella direzione crescente della temperatura, mentre il calore fluisce nel senso opposto.

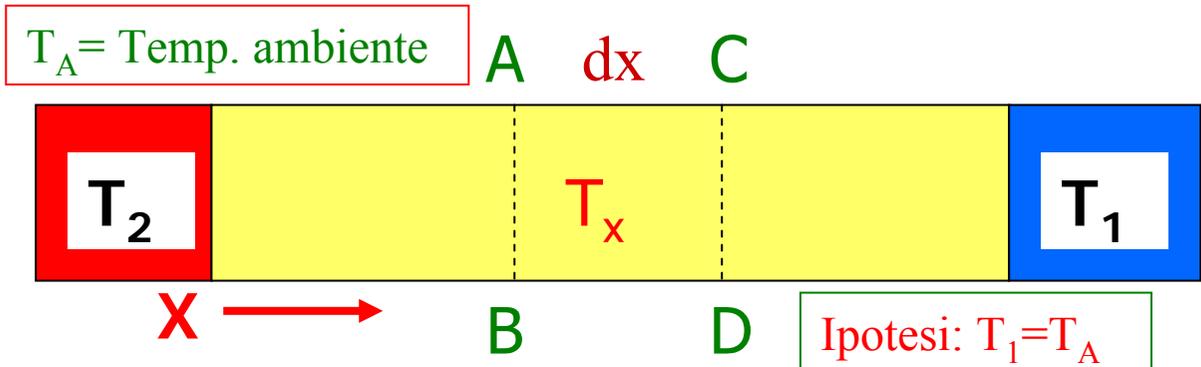
- In regime stazionario, considerando che non vi sia flusso dalla parete laterali della sbarra, il gradiente di temperatura lungo la sbarra deve essere costante:

$$\frac{dT}{dx} = \text{costante} = -\gamma \quad \Rightarrow \quad T(x) = T_2 - \gamma \cdot x$$

- Dall'andamento di T in funzione di x si ricava  $\gamma$  e poi si può ricavare la conducibilità termica

$$k = \frac{H}{\gamma \cdot A}$$

# Barra non isolata termicamente



A regime l'elemento ABCD della barra non accumula e non perde calore (altrimenti dovrebbe variare la temperat.)

$$(\Delta Q)_{AB} = (\Delta Q)_{CD} + \Delta E \quad \leftarrow \text{Contributo laterale}$$

$$(\Delta Q)_{AB} = -k \cdot A \cdot \Delta t \cdot \left(\frac{dT}{dx}\right)_{AB} \quad \text{Flusso di calore attraverso la superficie AB}$$

$$(\Delta Q)_{CD} = -k \cdot A \cdot \Delta t \cdot \left(\frac{dT}{dx}\right)_{CD} \quad \text{Flusso di calore attraverso la superficie CD}$$

$\Delta E$  è il calore che fluisce dalla barra verso l'esterno attraverso l'elemento di superficie laterale di altezza  $dx$  e perimetro di base  $P$  (Area =  $P \cdot dx$ )

$$\Delta E = \eta \cdot \overbrace{P \cdot dx}^A \cdot \Delta t \cdot (T(x) - T_A)$$

Coefficiente di conducibilità esterna (barra-aria)

Perimetro di base della barra

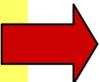
Temperatura ambiente

# Barra non isolata termicamente

Quindi abbiamo:

$$k \cdot A \cdot \Delta t \left[ \left( \frac{dT}{dx} \right)_{CD} - \left( \frac{dT}{dx} \right)_{AB} \right] = \eta \cdot P \cdot dx \cdot \Delta t (T(x) - T_A)$$

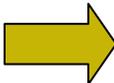
dato che:  $\left( \frac{dT}{dx} \right)_{CD} - \left( \frac{dT}{dx} \right)_{AB} = \frac{d^2 T}{dx^2} dx = \frac{d^2 (T - T_A)}{dx^2} dx$


$$\frac{k \cdot A \cdot d^2 (T - T_A)}{dx^2} = \eta \cdot P \cdot (T - T_A)$$

Equazione differenziale lineare omogenea di secondo ordine a coefficiente costanti.

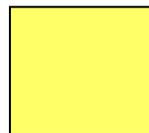
Soluzione:  $T - T_A = C_1 \cdot e^{\sqrt{\frac{\eta \cdot P}{k \cdot A}} x} + C_2 \cdot e^{-\sqrt{\frac{\eta \cdot P}{k \cdot A}} x}$

Per  $\begin{cases} x = 0, & T = T_2 \\ x = \infty, & T = T_A \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} C_1 = 0 \\ C_2 = T_2 - T_A \end{cases}$


$$T - T_A = (T_2 - T_A) \cdot e^{-\sqrt{\frac{\eta \cdot P}{k \cdot A}} x}$$

**a**

Per una base quadrata di lato  $a$ , abbiamo  $P = 4 \cdot a$




$$\frac{T - T_A}{T_2 - T_A} = e^{-2 \sqrt{\frac{\eta}{k \cdot a}} x}$$

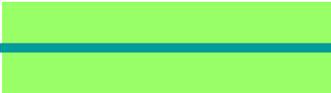
# Irraggiamento

- La potenza  $P_r$  (energia per unità di tempo) emessa da un corpo tramite irraggiamento vale:

$$P_r = \sigma \cdot \varepsilon \cdot A \cdot T^4$$

- $T$  = temperatura assoluta del corpo
  - $A$  = superficie del corpo
  - $\sigma$  = costante di Stefan-Boltzman  $5.6703 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}$
  - $\varepsilon$  = emittanza (o emissività) della superficie del corpo. Può assumere valori compresi tra 0 e 1
- Un corpo emette solo le radiazioni che riesce ad assorbire
  - Un corpo che assorbe tutta la radiazione che lo investe (astrazione ideale) si chiama corpo nero. Il corpo nero avrà quindi anche il massimo di emissività ( $\varepsilon=1$ )
  - Misurando lo spettro e la potenza irraggiata da un corpo si risale alla sua temperatura.





---

# Primo principio della Termodinamica

- Sistemi termodinamici
- Esperimento di Joule
- Energia interna
- Primo principio della Termodinamica
- Leggi dei gas
- Gas Perfetto
- Calori specifici dei gas

# Sistemi Termodinamici

- Un sistema fisico sufficientemente grande da essere osservabile direttamente dai nostri sensi è detto un sistema macroscopico.
- Tale sistema viene descritto da parametri macroscopici, che descrivono le caratteristiche utili del sistema nel suo complesso. Questi parametri vengono chiamati variabili termodinamiche o parametri di stato ( $P$ ,  $V$ ,  $S$ ,  $T$ , ...).
- Un sistema macroscopico descritto attraverso i parametri di stato è detto un sistema termodinamico.
- Un sistema viene detto chiuso se non scambia materia con l'ambiente
- Un sistema viene detto isolato se non scambia né energia né materia con l'ambiente.
- L'insieme di sistema più ambiente si chiama universo
- Un sistema si dice in equilibrio termodinamico quando tutte le variabili intensive (pressione, temperatura, densità, etc...) sono le stesse in tutti i punti del sistema.

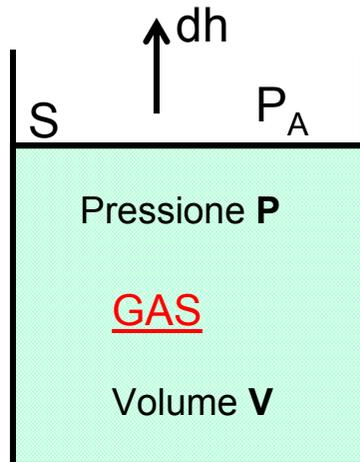
# Trasformazioni termodinamiche

- Quando un sistema termodinamico cambia stato (cioè quando cambia nel tempo il valore dei suoi parametri di stato) si dirà che il sistema subisce una trasformazione. Vediamo ora alcuni di tipi di trasformazioni notevoli:
  
- **Trasformazioni fra stati di equilibrio termodinamico.**
  - Si passa da uno stato iniziale di equilibrio ad uno finale anch'esso di equilibrio.
  - Il sistema non può allora essere isolato.
  
- **Trasformazioni cicliche.**
  - Lo stato finale è uguale a quello iniziale.
  
- **Trasformazioni quasi statiche.**
  - Il sistema durante la trasformazione passa solo attraverso stati di equilibrio.
  
- **Trasformazioni reversibili.**
  - La trasformazione si dice reversibile se si può eseguire una trasformazione che riporti il sistema allo stato iniziale passando per la stessa successione di stati intermedi, semplicemente invertendo il segno di calore e lavoro scambiati. Un esempio di trasformazione reversibile è il passaggio di stato. Una trasformazione quasi statica e senza effetti dissipativi è reversibile.
  
- **Trasformazione irreversibile.**
  - Non è possibile tornare allo stato iniziale invertendo il segno del calore e del lavoro.

# Trasformazioni termodinamiche

- Trasformazioni spontanee.
  - Un sistema lontano dall'equilibrio lasciato libero di evolversi, si porterà in uno stato di equilibrio. È una trasformazione irreversibile.
- Trasformazioni adiabatiche.  $Q=0$ 
  - Non c'è scambio di calore con l'esterno.
- Trasformazioni isoterme.  $T=\text{costante}$ .
- Trasformazioni isovolumiche (isocore).  $V=\text{costante}$ .
- Trasformazioni isobare.  $P=\text{costante}$ .

# Lavoro in una trasformazione termodinamica.



Cilindro riempito di gas a pressione P e volume V, mantenuto chiuso da un pistone mobile di superficie S.

- Ipotesi: la pressione ambiente  $P_A$  è uguale alla pressione interna P, allora il pistone non si muove.
- Il pistone si muove se  $P_A \neq P$ .
- In una trasformazione reversibile  $\Delta P = P_A - P = \text{infinitesimo}$ .
- In una trasformazione irreversibile  $\Delta P = P_A - P = \text{valore finito}$ .
- Immaginiamo che il pistone si espanda di dh in modo reversibile:

$$\delta L = F \cdot dh = (P \cdot S)dh = P(S \cdot dh) = P \cdot dV$$

P è lo stesso in tutto il volume del gas (stato di equilibrio)

- N.B. in caso di trasformazione irreversibile occorre considerare la pressione esterna contro cui si espande il pistone

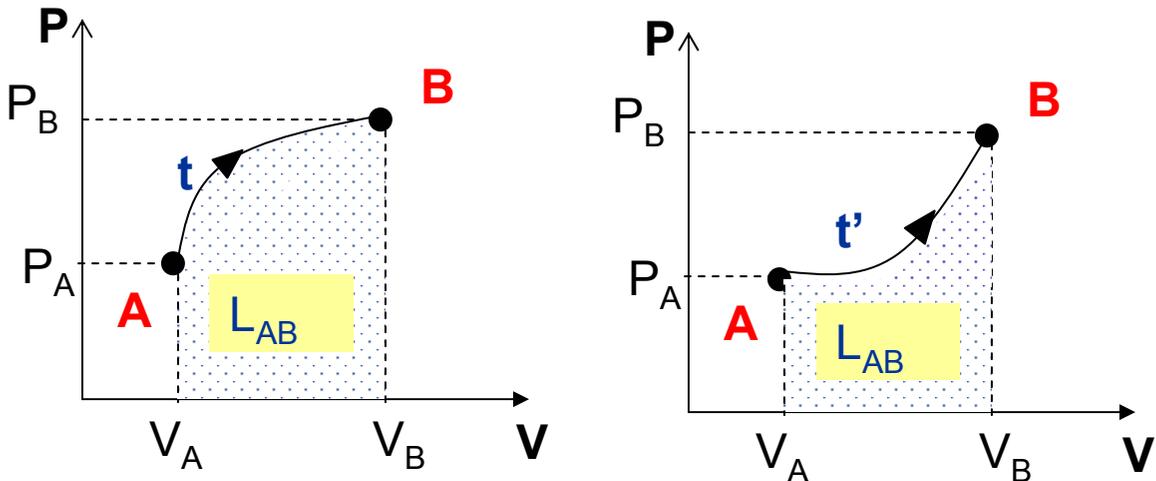
:

$$\delta L = P_A \cdot dV$$

- Il lavoro totale si calcola come:  $L = \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV$
- Convenzione sui segni:

- **Lavoro fatto dal sistema (espansione)  $\Rightarrow$  L POSITIVO**
- **Lavoro fatto sul sistema (compressione)  $\Rightarrow$  L NEGATIVO**

# Piano di Clapeyron (PV)



- Gli stati termodinamici possono essere rappresentati in un piano Pressione-Volume (piano di Clapeyron)
- Se la trasformazione da **A** a **B** è reversibile, i due stati possono essere congiunti dalla curva che rappresenta istante per istante i punti di equilibrio attraverso i quali passa il sistema.
- Il lavoro compiuto dal sistema per andare dallo stato **A** allo stato **B** lungo la curva **t** è uguale a:

$$L_{AB}^t = \int_A^B P \cdot dV$$

- Il lavoro dipende dal tipo di trasformazione (percorso) fatta per andare da **A** a **B**:

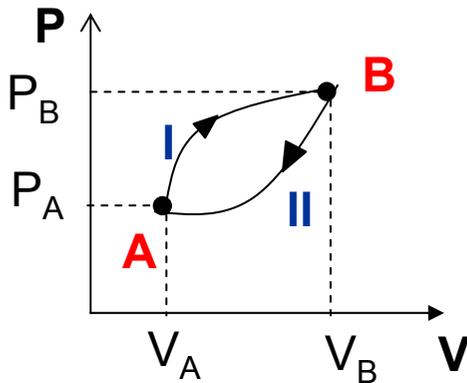
$$L_{AB}^t \neq L_{AB}^{t'}$$

- In una trasformazione reversibile il lavoro è pari all'area racchiusa dalla curva  $P(V)$  e dall'asse delle ascisse.

- Se la trasformazione è reversibile, allora da **B** si può tornare ad **A**:

$$L_{BA}^t = \int_B^A P \cdot dV = - \int_A^B P \cdot dV = -L_{AB}^t$$

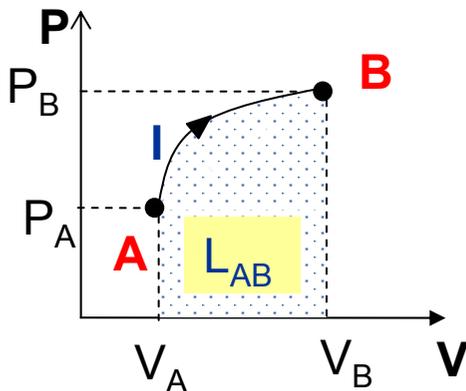
# Lavoro nel piano PV



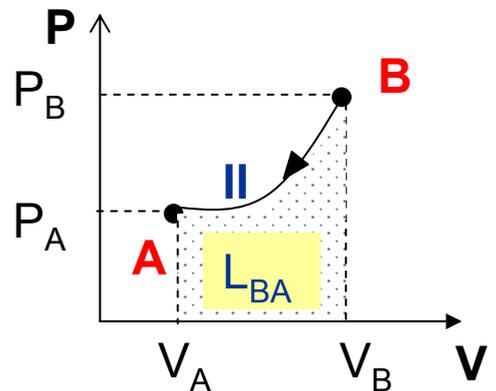
- Consideriamo una trasformazione ciclica qualsiasi. Il lavoro sarà pari a:

$$L = \oint P \cdot dV$$

- Dividiamo il ciclo in due percorsi: il percorso I ed il percorso II.



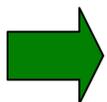
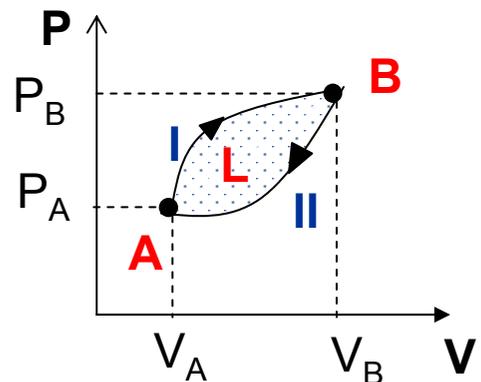
Lavoro durante l'espansione da A a B lungo il percorso I



Lavoro durante la compressione da B ad A lungo il percorso II

- Il lavoro totale lungo il ciclo vale:

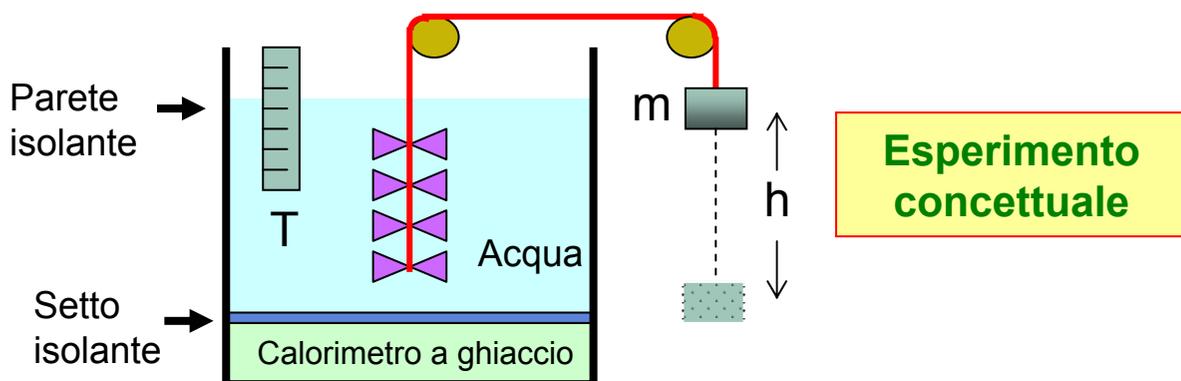
$$L = \oint PdV = \int_A^B PdV + \int_B^A PdV = L_{AB}^I - |L_{AB}^{II}|$$



Il lavoro è uguale all'area racchiusa dal ciclo.

- Ciclo percorso in senso orario => L positivo
- Ciclo percorso in senso antiorario => L negativo

# Esperimento di Joule. Equivalente meccanico della caloria



- Prendiamo un mulinello immerso in un contenitore isolante, che non permette scambi di calore con l'esterno, contenente acqua.
- Il mulinello è collegato ad una massa  $m$  che può scendere di una quota  $h$ .
- Un termometro  $T$  permette di misurare la temperatura dell'acqua.
- L'acqua può scambiare calore con un calorimetro a ghiaccio (che si trova a  $T=0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) togliendo un setto isolante.
- Esperimento:

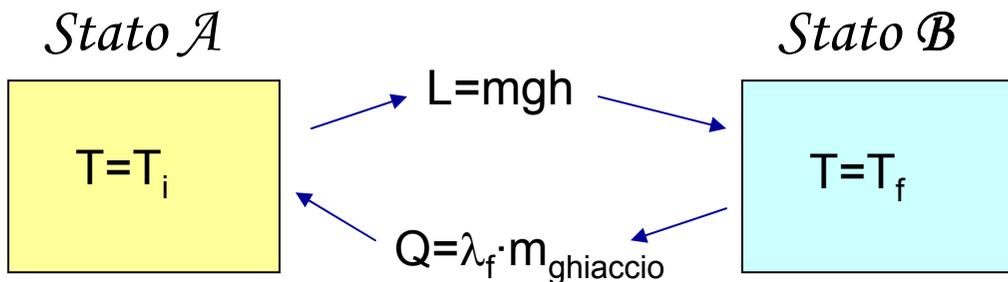
- 1) Si misura la temperatura dell'acqua  $T_i$
- 2) Si fa scendere la massa  $m \Rightarrow L = \Delta U_g = mgh$
- 3) Si misura di nuovo la temperatura dell'acqua e si trova che è aumentata.  $T_f > T_i$
- 4) Si toglie il setto isolante. Del calore passa dall'acqua al calorimetro. Il ghiaccio comincia a fondere.

Quando  $T=T_i$  il calore trasferito al calorimetro vale  $Q$  (misurato dalla quantità di ghiaccio che si è sciolto).

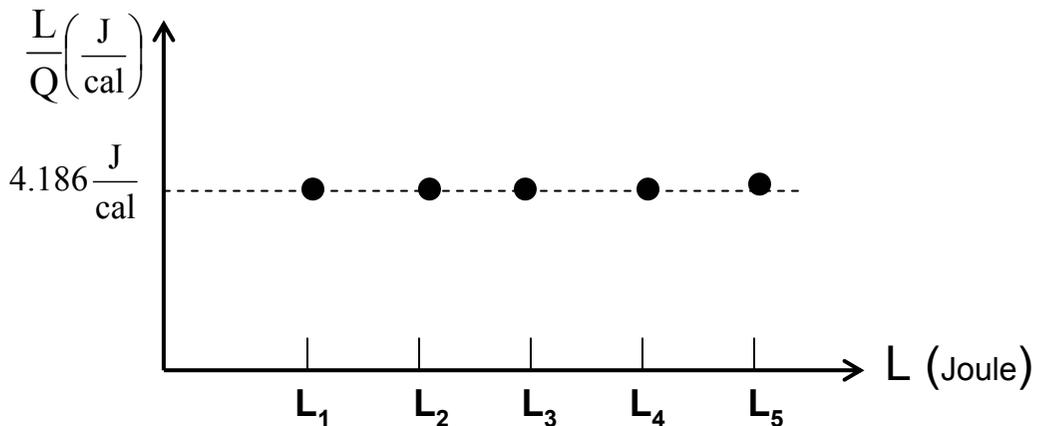
➡ **Siamo tornati nello stesso stato iniziale (stessa temperatura)**

N.B. Provate a valutare le variazioni di temperatura facendo ipotesi ragionevoli.

# Esperimento di Joule



- Ripetiamo l'esperimento cambiando il lavoro fatto dal mulinello sull'acqua.  
Si può fare cambiando la massa  $m$  oppure l'altezza  $h$
- Per ogni valore di  $L$  si misura il corrispondente valore di  $Q$  necessario per riportare il sistema nello stato iniziale.
- Costruiamo il grafico seguente:



- In una trasformazione ciclica il rapporto tra il lavoro fatto sul sistema ed il calore sottratto è una costante universale.

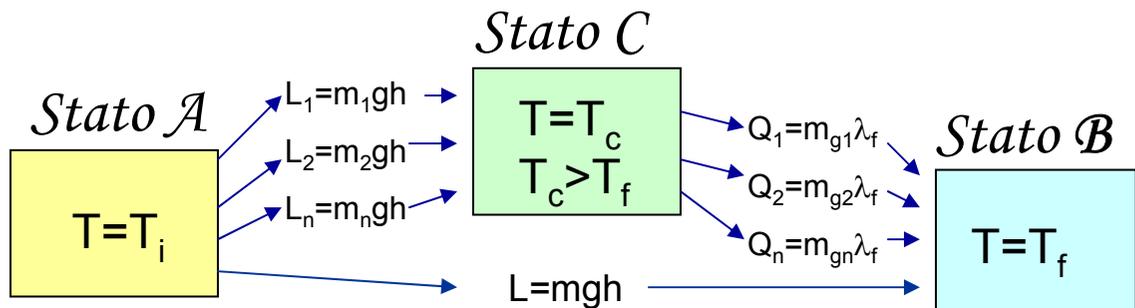
$$\frac{L}{Q} \equiv J = 4.186 \frac{J}{\text{cal}}$$

(equivalente meccanico della caloria)

- Se uso le stesse unità di misura per il lavoro ed il calore, in una trasformazione ciclica si ha:

$$Q - L = 0$$

# Energia interna U



- Stato iniziale (stato A): acqua a temperatura  $T_i$   
 Stato finale (stato B): acqua a temperatura  $T_f$   
 Stato intermedio (stato C): acqua a temperatura  $T_c > T_f$
- Lo stato C viene raggiunto facendo cadere una massa  $m_i > m$
- Dallo stato C si può andare allo stato B facendo passare del calore dall'acqua al calorimetro.  
 In questo modo l'acqua si raffredda fino alla temperatura  $T = T_f$
- Si può passare dallo stato A allo stato B in vari modi, "scambiando" diversi calori e lavori:
- Abbiamo:
  - 1)  $L_1 = m_1 gh$  ;  $Q_1 = m_{g1} \cdot \lambda_f$
  - 2)  $L_2 = m_2 gh$  ;  $Q_2 = m_{g2} \cdot \lambda_f$
  - 3)  $L_i = m_i gh$  ;  $Q_i = m_{gi} \cdot \lambda_f$
  - 4)  $L_n = m_n gh$  ;  $Q_n = m_{gn} \cdot \lambda_f$
  - 5)  $L = mgh$  ;  $Q = 0$  [caso particolare]

# Energia interna U

- Per andare dallo stato A ( $T=T_i$ ) allo stato B ( $T=T_f$ ), il sistema (acqua) scambia con l'ambiente calore e lavoro.
- Calore e lavoro scambiati sono diversi in funzione del tipo di trasformazione eseguita.
- Qualunque sia il tipo di trasformazione, sperimentalmente, si trova sempre che:

$$Q_1 - L_1 = Q_2 - L_2 = \dots Q_i - L_i = \dots Q_n - L_n$$

- Ovvero:

$$Q - L = \text{costante}$$

- Se cambiamo lo stato iniziale ( $T_i' \neq T_i$ ) oppure lo stato finale ( $T_f' \neq T_f$ ) e ripetiamo l'esperimento troviamo:

$$Q' - L' = \text{costante}'$$

- La grandezza Q-L non dipende dal tipo di trasformazione eseguita, ma dipende solo dallo stato iniziale e dallo stato finale (ricordate il lavoro di una forza conservativa?)
- Quindi Q-L è uguale alla variazione di una funzione di stato. Una funzione che dipende solo dal valore dei parametri di stato.
- Tale funzione di stato si chiama **Energia Interna U** (oppure  $E_{in}$ ).

# Primo principio della termodinamica

$$Q - L = U(B) - U(A) = \Delta U$$

- L'energia interna  $U(P,V,T)$  è funzione dei parametri di stato.
- Nella relazione  $Q-L=\Delta U$  compare solo come differenza, quindi è definita a meno di una costante arbitraria.
- Consideriamo ora un tratto elementare di una trasformazione reversibile (cioè che passa solo per stati di equilibrio):

$$\delta Q - \delta L = dU$$

- $dU$  è un differenziale esatto (corrisponde cioè alla variazione di una funzione di stato), mentre  $\delta Q$  e  $\delta L$  sono solo quantità piccole, ma non sono differenziali esatti, perché il loro valore dipende dal tipo di trasformazione.

## Convenzione sui segni !

Il calore **assorbito** dal sistema è **positivo**

Il calore **ceduto** dal sistema è **negativo**

Il lavoro fatto **dal** sistema è **positivo**

Il lavoro fatto **sul** sistema è **negativo**

# Primo principio: conservazione dell'energia

- Ricordate dalla meccanica che nel caso del lavoro fatto in un campo di forze conservative si aveva:

$$L = \Delta U \quad (\text{variazione dell'energia potenziale})$$

↘ lavoro fatto sul campo

Il lavoro fatto dal campo vale  $L = - \Delta U$

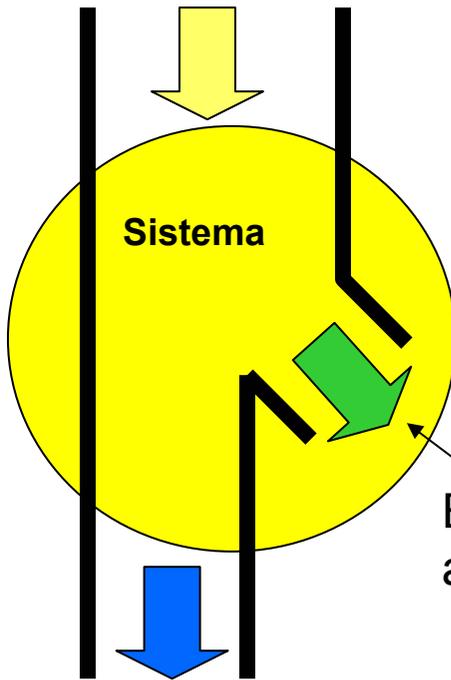
- Nel caso di forze non conservative (attrito) non vale il principio di conservazione dell'energia meccanica.
- Il primo principio della termodinamica ristabilisce la legge di conservazione dell'energia introducendo un'altra forma attraverso la quale può essere scambiata energia: il calore.

$$\Delta U = Q - L \quad (U=\text{energia interna})$$

- Alcuni esempi di trasformazioni:
  - Adiabatica:  $Q=0 \Rightarrow \Delta U = -L$
  - Isocora :  $\Delta V=0 \Rightarrow L=0 \Rightarrow \Delta U = Q$   
(riscaldare un corpo a volume costante  
implica un aumento della sua energia interna)
  - Trasformazione ciclica:  $\Delta U=0 \Rightarrow Q=L$

# Primo principio della termodinamica

Energia entrante (Q-L)

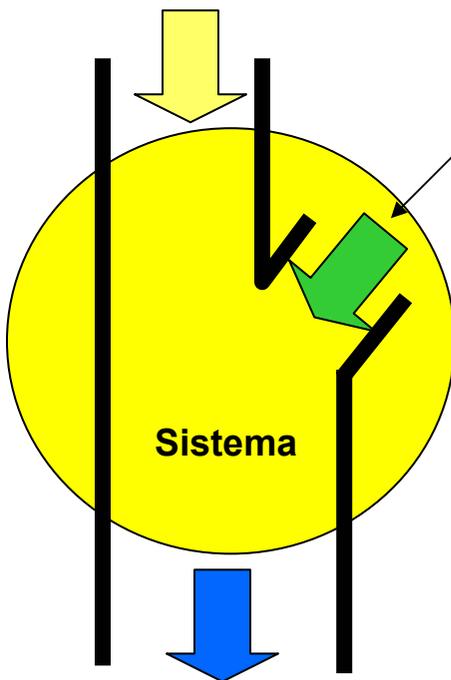


Il sistema cede all'ambiente meno energia di quanta ne riceve. La differenza è accumulata come energia interna

Energia interna accumulata

Energia uscente (Q-L)

Energia entrante (Q-L)



Energia interna ceduta

In questo caso è vero il contrario. Il sistema cede energia all'ambiente.

**Ambiente**

Energia Uscente (Q-L)

# Mole e Numero di Avogadro

## ■ Quantità di materia: mole

una mole di una sostanza corrisponde ad una quantità di materia la cui massa espressa in grammi è pari al peso molecolare.

Esempio: ossigeno - molecola  $O_2$ ;  $PM \approx 32$  ( $8p+8n+8p+8n$ )  
=> una mole di ossigeno è equivalente ad una massa di 32 g

## ■ Esercizio:

50 g di azoto a quante moli corrispondono?

La molecola di azoto è  $N_2$ ;  $PM=28$

$$\Rightarrow n_{\text{moli}} = \frac{m(\text{grammi})}{PM} = \frac{50}{28} = 1.79 \text{ moli}$$

## ■ Numero di Avogadro: $N_A$

Amedeo Avogadro nel 1811 formulò l'ipotesi che due volumi di gas ad uguale volume e temperatura contengono lo stesso numero di molecole.

Esperimenti successivi dimostrarono che una mole di gas contiene sempre il medesimo numero di molecole pari a:

$$N_A = 6.0221 \cdot 10^{23} \text{ (numero di Avogadro)}$$

## ■ La mole è un'unità fondamentale del S.I.

- Si chiama mole una quantità di materia che contiene tante entità elementari quanti sono gli atomi contenuti in 12 g dell'isotopo  $^{12}C$  del carbonio, ovvero  $N_A = 6.0221 \cdot 10^{23}$  entità elementari

## ■ Esempio: una mole di palle da tennis è uguale a:

$$6.0221 \cdot 10^{23} \text{ palle da tennis}$$

# Leggi dei gas

## ■ Prima legge di Gay-Lussac:

il volume di un gas a pressione costante è direttamente proporzionale alla temperatura assoluta del gas.

$$V = \left( \frac{V_0}{273.15} \right) \cdot T \quad V_0 = \text{volume alla temperatura di } 0 \text{ }^\circ\text{C}$$

oppure:  $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$  (a pressione costante)

## ■ Seconda legge di Gay-Lussac:

la pressione di un gas a volume costante è direttamente proporzionale alla temperatura assoluta del gas.

$$P = \left( \frac{P_0}{273.15} \right) \cdot T \quad P_0 = \text{pressione alla temperatura di } 0 \text{ }^\circ\text{C}$$

oppure:  $\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$  (a volume costante)

## ■ Legge di Boyle:

a temperatura costante si ha:

$$P \cdot V = \text{costante}$$

ovvero:  $P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2$  (a temperatura costante)

# Equazione di stato dei gas ideali

- Combinando insieme le tre leggi dei gas, si verifica sperimentalmente che vale la relazione:

$$\frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{P_2 \cdot V_2}{T_2}$$

- Mantenendo costante P oppure V oppure T si ritrovano le tre leggi dei gas.
- La relazione precedente si può riscrivere nel modo seguente:

$$\frac{P \cdot V}{T} = \text{costante} \quad \Rightarrow \quad \frac{P \cdot V}{T} = n \cdot R$$

← costante dei gas  
↳ numero di moli

- Sperimentalmente si trova che una mole di gas a  $T=0^\circ\text{C}$  [273.15 K] e  $P=1\text{ atm}$  [101325 Pa] (condizione standard STP) occupa un volume  $V=22.41410\text{ l}$  [ $22.41410 \cdot 10^{-3}\text{ m}^3$ ]
- Ricaviamo il valore di R:

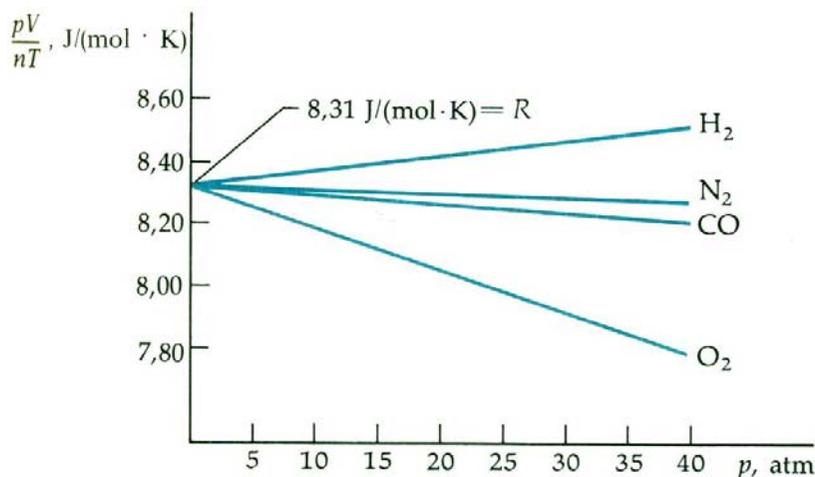
$$R = \frac{P \cdot V}{n \cdot T} = \frac{101.325 \times 22.41410}{1 \times 273.15} = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$\left[ R = 0.08205 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right]$$

- Domanda: tutti i gas obbediscono alla legge **PV=nRT** per qualsiasi valore di P, V, T?

# Gas perfetto (gas ideale)

$$PV = nRT$$



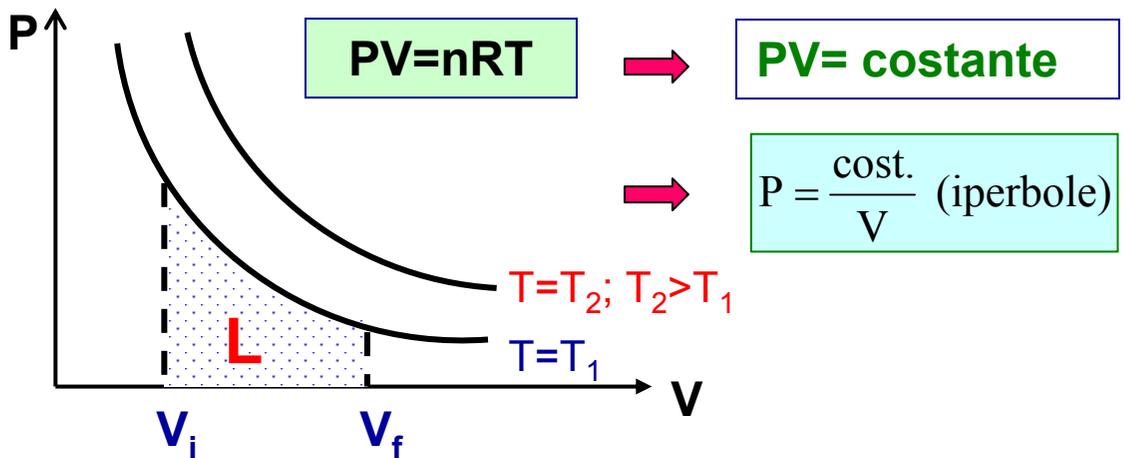
- A parità di pressione, gas diversi presentano un diverso valore di R
- Lo stesso gas a diversi valori di P presenta un R diverso, però se si fa tendere P a zero allora tutti i valori di R convergono verso lo stesso valore di  $R=8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$

$$P = n \cdot \frac{RT}{V} \quad ; \quad n = \frac{m}{PM} \quad \Rightarrow \quad P = \frac{m}{PM} \cdot \frac{RT}{V} \quad ; \quad \rho = \frac{m}{V} \quad \Rightarrow \quad P = \rho \frac{RT}{PM}$$

- Fare tendere P a zero equivale a fare tendere a zero la densità del gas.
- Densità molto bassa vuol dire che le molecole del gas sono molto lontane le une dalle altre e non interagiscono più tra di loro.
- Un gas perfetto è un gas per il quale si può trascurare l'interazione reciproca delle molecole. In altri termini possiamo dire che l'energia di interazione è trascurabile rispetto all'energia cinetica media delle particelle. Quest'ultima condizione si realizza anche per temperature elevate del gas.

**N.B.**  $k = \frac{R}{N_A} = \frac{8.314}{6.022 \cdot 10^{23}} = 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$  [costante di Boltzman]

# Lavoro svolto da un gas ideale a temperatura costante



- Consideriamo  $n$  moli di gas contenute in un cilindro chiuso da un pistone libero di muoversi e a contatto con una sorgente termica a temperatura  $T$ .
- Il gas si espande dal volume  $V_i$  fino a  $V_f$ . Durante l'espansione la temperatura del gas rimane costante.  
Consideriamo una trasformazione reversibile.
- Il lavoro compiuto dal gas vale:

$$L = \int_{V_i}^{V_f} P \cdot dV \quad ; \quad P = \frac{nRT}{V} \quad [\text{questo vale per un gas perfetto}]$$

$$L = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV$$

- Se il gas passa da  $V_i$  a  $V_f$  con una trasformazione isoterma, si ha:

$$L = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nRT \cdot \ln V \Big|_{V_i}^{V_f} = nRT \cdot \ln \frac{V_f}{V_i}$$

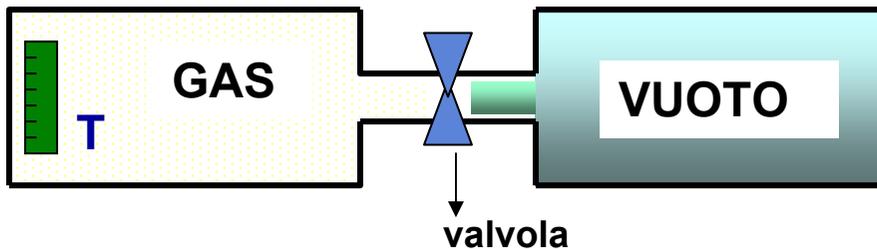
$$L = nRT \cdot \ln \frac{V_f}{V_i}$$

**Se  $V_f > V_i \Rightarrow L$  è positivo (espansione)**

**Se  $V_f < V_i \Rightarrow L$  è negativo (compressione)**

# Energia interna di un gas ideale.

## Esperienza di Joule (espansione libera)



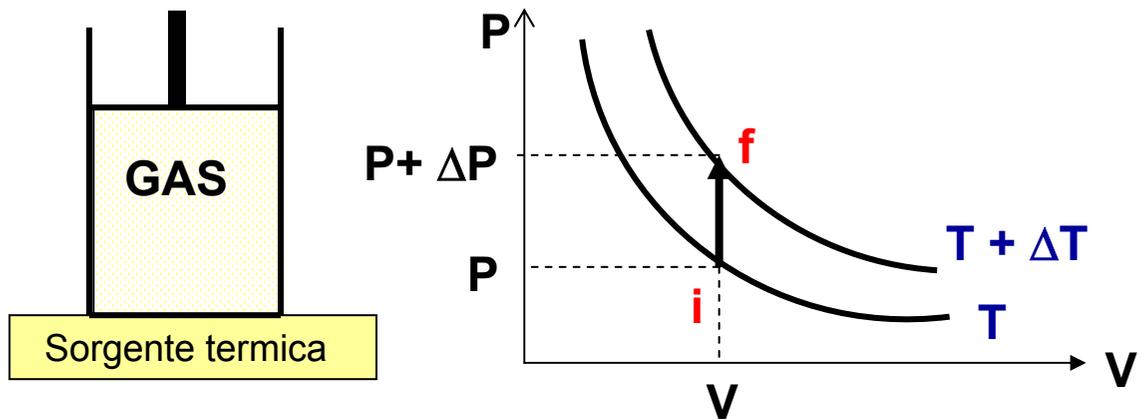
- Il gas è contenuto in un recipiente a pareti rigide ed adiabatiche, ed è collegato tramite una valvola ad un secondo recipiente rigido ed adiabatico in cui è stato fatto il vuoto.
- Il gas è quindi isolato termicamente dall'esterno.
- Si apre la valvola e si lascia espandere liberamente il gas nel secondo recipiente.
- Si aspetta il ristabilirsi dell'equilibrio termodinamico.
- Si trova che il volume del gas è cambiato, la pressione è cambiata, ma non è cambiata la temperatura del gas misurata con il termometro T (questo è valido a rigore solo per un gas ideale).
- Il gas non ha scambiato calore con l'esterno ( $Q=0$ ).
- Le pareti del contenitore sono rigide, quindi il gas non ha "scambiato" lavoro con l'esterno ( $L=0$ ).
- Allora:  $\Delta U = Q - L = 0 - 0 = 0$

non è variata l'energia interna del gas.

- Dato che la sola variabile termodinamica che non è cambiata è la temperatura, se ne conclude che l'energia interna di un gas perfetto è funzione solo della sua temperatura:

$$U = U(T)$$

# Gas perfetto: calore specifico molare a volume costante



- Consideriamo  $n$  moli di un gas perfetto contenute in un cilindro chiuso da un pistone.
- Il volume del gas viene mantenuto costante durante la trasformazione.
- Il gas è a contatto con una sorgente termica a temperatura  $T$  con la quale può scambiare calore.
- Forniamo calore al gas aumentando la temperatura della sorgente di  $\Delta T$ .
- La pressione del gas aumenta da  $P$  a  $P + \Delta P$ .

■ Capacità termica: 
$$C = \frac{Q}{\Delta T}$$

■ Calore specifico molare (a volume costante): 
$$c_v = \frac{C}{n}$$

- Quindi sussiste la seguente relazione tra il calore fornito al gas a volume costante, la variazione di temperatura ed il calore specifico molare a volume costante:

$$Q = n \cdot c_v \cdot \Delta T$$

# $C_V$ molare

- Sperimentalmente si trova che per un gas monoatomico si ha:

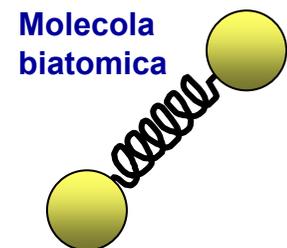
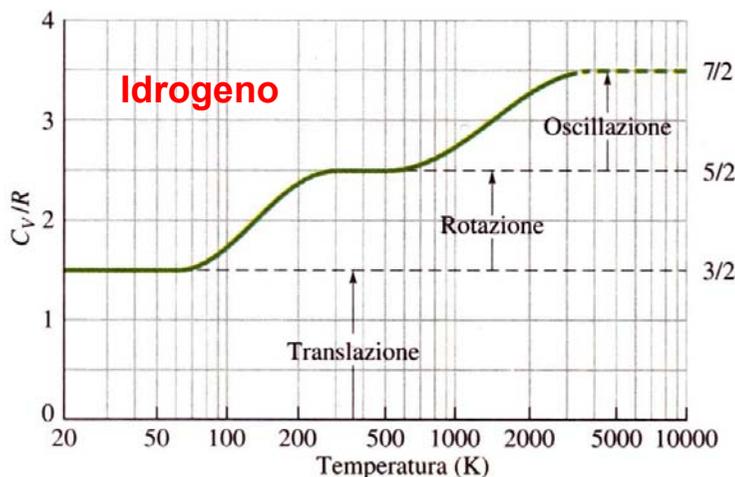
$$C_V = \frac{3}{2}R = 12.5 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

(si può dimostrare con la teoria cinetica dei gas)

- Per un gas biatomico ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) si ha:

$$C_V = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R$$

- in realtà questo è vero per gran parte dei gas soltanto a temperatura ambiente. L'andamento del calore specifico molare in funzione della temperatura ha il comportamento seguente:



- Una molecola biatomica può traslare (3 gradi di libertà), può ruotare intorno al centro di massa (2 gradi di libertà), può vibrare lungo la congiungente i due atomi (2 gradi di libertà). I gradi di libertà che vengono via via eccitati sono funzione della temperatura.

- Per le molecole poliatomiche si ha:  $C_V \cong 3 \cdot R$

# Energia interna di un gas perfetto

- Se forniamo calore ad un gas a volume costante, si ha:

$$Q = n \cdot c_v \cdot \Delta T$$

- Essendo una trasformazione a volume costante, non c'è variazione di volume e quindi il lavoro è nullo.
- Dal primo principio della termodinamica avremo quindi:

$$\Delta U = Q - L = Q - 0 = Q = n \cdot C_v \cdot \Delta T$$

- L'energia interna è una funzione di stato. La sua variazione dipende solo dallo stato iniziale e finale, ma non dal tipo di trasformazione.
- Qualunque sia il tipo di trasformazione vale sempre:

$$\Delta U = n \cdot c_v \cdot \Delta T$$

- Per un gas perfetto si può pertanto esprimere in maniera esplicita l'espressione dell'energia interna:

$$U = n \cdot C_v \cdot T + \text{costante}$$

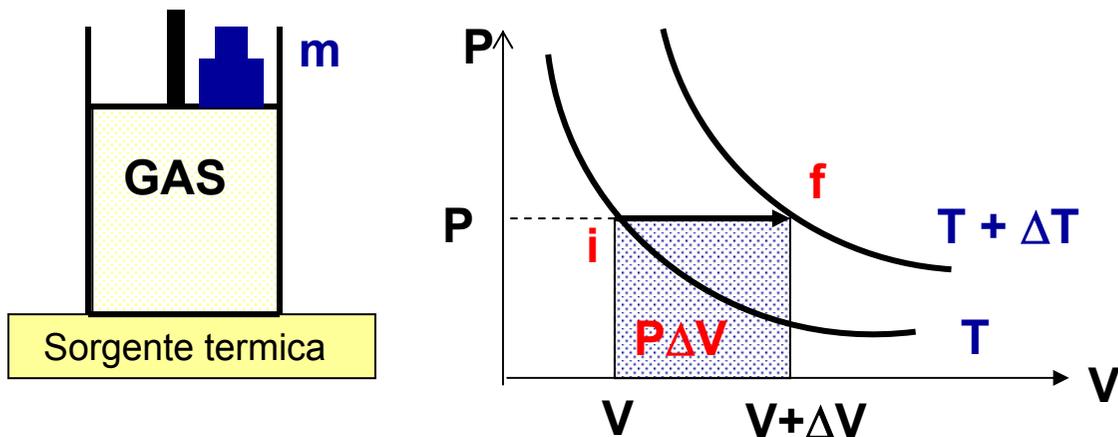
- Gas monoatomico:

$$U = n \cdot \frac{3}{2} R \cdot T + \text{costante}$$

- Gas biatomico:

$$U = n \cdot \frac{5}{2} R \cdot T + \text{costante}$$

# Gas perfetto: calore specifico molare a pressione costante



- Ripetiamo l'esperimento fornendo calore al gas a pressione costante. Questa condizione può realizzata mettendo una massa  $m$  sopra al pistone, libero di muoversi.

- Avremo la relazione:  $Q = n \cdot c_p \cdot \Delta T$

- Per una trasformazione isobara si ha:  $L = P \cdot \Delta V$

- Per un gas perfetto ( $PV=nRT$ ) si ha:  $P \cdot \Delta V = n \cdot R \cdot \Delta T$

- Ricordiamo che:  $\Delta U = n \cdot c_v \cdot \Delta T$

- Mettendo insieme le tre equazioni si ha:

$$\Delta U = Q - L$$

$$n c_v \Delta T = n c_p \Delta T - n R \Delta T \quad \Rightarrow \quad c_v = c_p - R$$

- Quindi:  $c_p = c_v + R$

Il calore specifico a pressione costante è più grande del calore specifico a volume costante perché parte del calore fornito al gas viene utilizzato come lavoro di espansione del gas.

# Trasformazione adiabatica reversibile di un gas perfetto

- **Adiabatica:**  $Q=0 \Rightarrow L + \Delta U = 0$

[per una trasformazione infinitesima si ha:  $\delta L + dU = 0$ ]

- Gas perfetto:  $PV = nRT$  ;  $\Delta U = nC_V \Delta t$

[trasformazione infinitesima:  $\delta L = pdV$  ;  $dU = nC_V dT$ ]

$$\Rightarrow \boxed{\delta L + dU = pdV + nC_V dT}$$

[Ricordando che:  $p = \frac{nRT}{V}$  e  $C_P - C_V = R$ ]

$$\Rightarrow nRT \frac{dV}{V} + nC_V dT = 0 \Rightarrow \boxed{\frac{R}{C_V} \frac{dV}{V} = -\frac{dT}{T}}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{C_P - C_V}{C_V} \frac{dV}{V} = -\frac{dT}{T}}$$

- Integriamo l'integrale ricordando che  $\int \frac{dx}{x} = \ln x + \text{costante}$

$$\frac{C_P - C_V}{C_V} \int \frac{dV}{V} = -\int \frac{dT}{T} \Rightarrow \frac{C_P - C_V}{C_V} \ln V = -\ln T + \text{costante}$$

- Definiamo:  $\boxed{\frac{C_P}{C_V} = \gamma} \Rightarrow \boxed{\frac{C_P - C_V}{C_V} = \gamma - 1}$

$\gamma = 5/3$  : gas monoatomico

$\gamma = 7/5$  : gas biatomico

# ... continua adiabatica gas ideale

■ Quindi:  $(\gamma - 1) \cdot \ln V + \ln T = \text{costante}$

$$\Rightarrow \ln V^{\gamma-1} + \ln T = \text{costante}$$

$$\Rightarrow \ln TV^{\gamma-1} = \text{costante}$$

N.B. le due costanti sono diverse, ma non ha nessuna rilevanza fisica.

$$TV^{\gamma-1} = \text{costante}$$

■ Ricordando che  $\frac{PV}{nR} = T$ , si ha:

$$\frac{PV}{nR} V^{\gamma-1} = \frac{PV^{\cancel{\gamma}} V^{\cancel{-1}}}{nR} = \text{costante}$$

➡  $PV^{\gamma} = nR \cdot \text{costante} \Rightarrow PV^{\gamma} = \text{costante}$

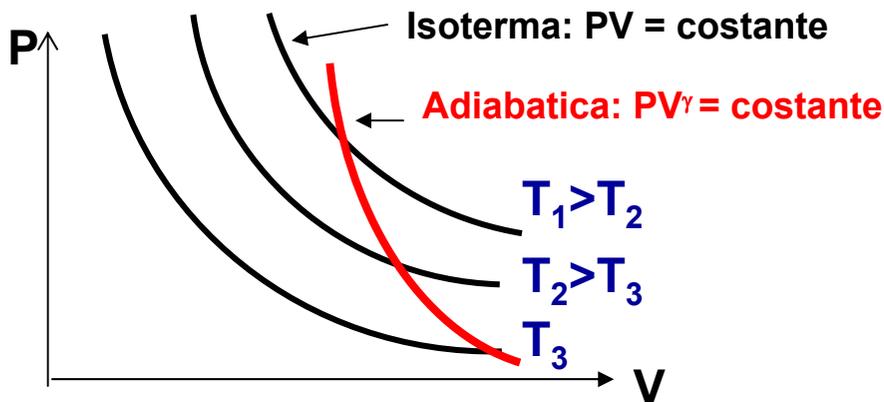
■ Risultato finale:  $PV^{\gamma} = \text{costante}$

■ Ovvero per una trasformazione adiabatica **reversibile** di un gas perfetto da uno stato **A** ad uno stato **B**, si ha:

$$P_A V_A^{\gamma} = P_B V_B^{\gamma}$$

$$\left[ \gamma = \frac{C_P}{C_V} \right]$$

# ...continua adiabatica gas ideale



- In una espansione adiabatica reversibile di un gas perfetto la temperatura **diminuisce**.
- Giustificazione “matematica”:

isoterma:  $P = \frac{\text{costante}}{V}$  ; adiabatica:  $P = \frac{\text{costante}}{V^\gamma}$

➡ l'adiabatica è una curva più “ripida”.

- Giustificazione “fisica”:

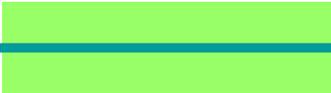
$$\Delta U + L = 0 \quad \longleftarrow \quad (\text{adiabatica})$$

$$\implies L = -\Delta U$$

- In un'espansione il lavoro è positivo, quindi la variazione di energia interna deve essere negativa.
- Per un gas perfetto si ha:  $\Delta U = nC_V\Delta T$

➡  $\Delta T$  deve essere negativo, ovvero il gas nell'espansione adiabatica reversibile deve raffreddarsi.





---

# Secondo principio della termodinamica

- Macchine termiche
- Rendimento
- Secondo principio della Termodinamica
- Macchina di Carnot
- Entropia

# Introduzione al secondo principio della termodinamica

- Da quanto studiato fino ad ora vi sono due interrogativi a cui non sappiamo dare ancora una risposta.

1. Dalla prima legge della termodinamica abbiamo:

$$\Delta U = Q - L$$

Sappiamo che possiamo trasformare interamente del lavoro in calore, ad esempio con l'attrito.

È vero il viceversa?

- ▶ Cioè, possiamo trasformare interamente del calore in lavoro?  
Se fosse possibile potremmo, ad esempio, ottenere del lavoro raffreddando il mare (moto perpetuo di seconda specie).

2. Come mai alcuni processi avvengono spontaneamente soltanto in una direzione temporale? Ad esempio il gas che esce spontaneamente da un contenitore.

In altre parole, che cosa definisce il verso di scorrimento del tempo?

- ▶ Per formalizzare l'aspetto di irreversibilità di una trasformazione si introduce il concetto di Entropia.

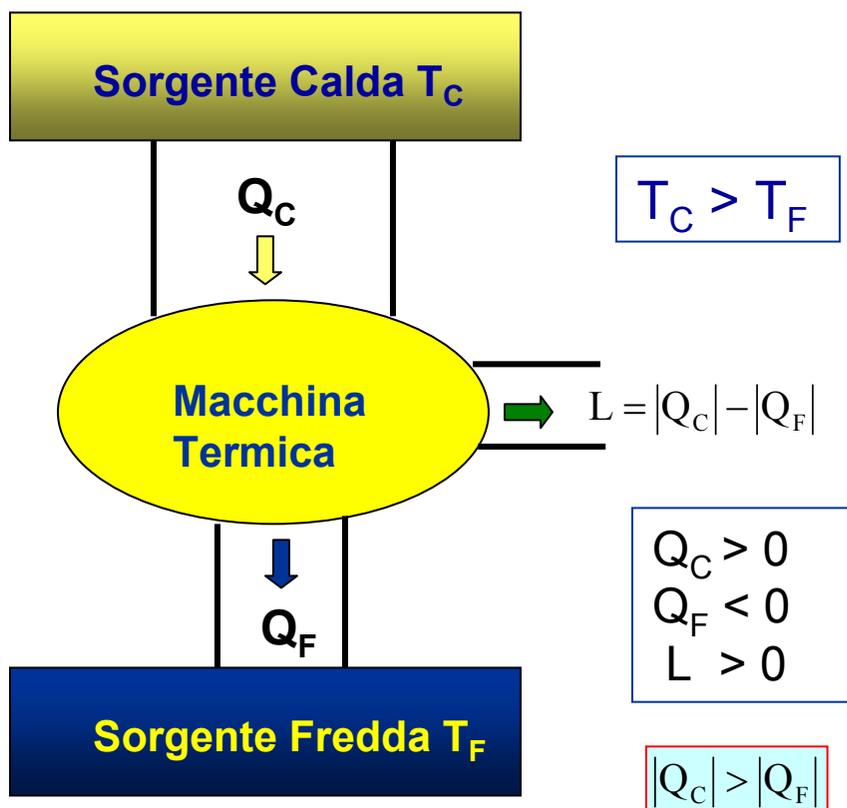
- È possibile rispondere a queste domande studiando il secondo principio della termodinamica.

# Macchina termica (motore termico)

- Una macchina termica è un dispositivo che scambia calore con l'ambiente (l'ambiente è tutto ciò che non costituisce la macchina termica stessa) e produce lavoro meccanico ripetendo continuamente la stessa sequenza di trasformazioni, detta ciclo.
- Dal primo principio:  $\Delta U = Q - L$
- Dato che l'energia interna è una funzione di stato, in un ciclo (cioè lo stato finale della trasformazione è uguale allo stato iniziale) si ha:  $\Delta U = 0$

$$\Delta U = 0 \Rightarrow Q = L$$

- Il lavoro prodotto dalla macchina è uguale al calore scambiato con l'ambiente.



# Rendimento di una macchina termica

- Il lavoro fatto da una macchina termica che assorbe il calore  $Q_C$  e cede il calore  $Q_F$  vale:

$$L = |Q_C| - |Q_F|$$

- Il rendimento di una macchina termica viene definito come:

$$\eta = \frac{L}{|Q_C|} = \frac{|Q_C| - |Q_F|}{|Q_C|} = 1 - \frac{|Q_F|}{|Q_C|} < 1$$

- La trasformazione ciclica che avviene nel motore può essere irreversibile (caso reale) o reversibile (caso ideale).
- Si dimostra, invocando il secondo principio della termodinamica, che il rendimento di una macchina irreversibile è sempre minore di quello di una macchina reversibile:

$$\eta_{\text{irr}} < \eta_{\text{rev}}$$

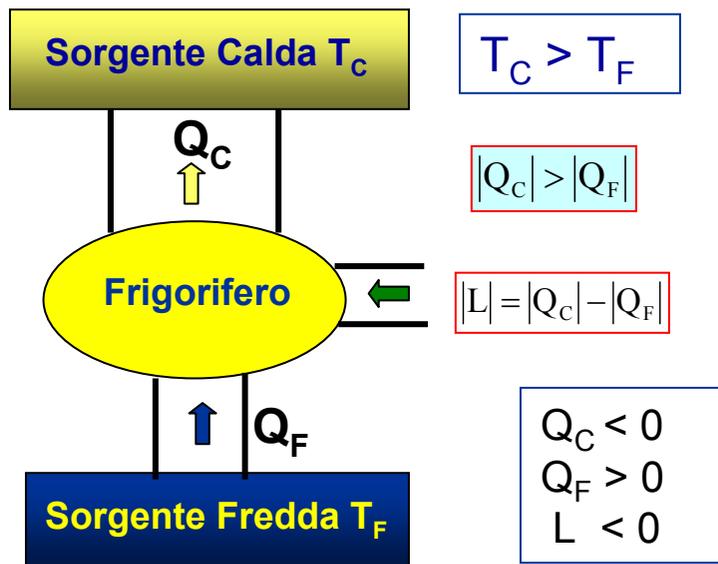
- Si può anche dimostrare che il rendimento di tutte le macchine termiche reversibili che operano tra le stesse temperature è uguale.
- Nel caso vi siano soltanto due sorgenti con le quali una macchina termica reversibile scambia calore, ovvero assorbe il calore  $Q_C$  da una sorgente a temperatura  $T_C$  e cede il calore  $Q_F$  ad una sorgente a temperatura  $T_F$  ( $T_C > T_F$ ), si può esprimere il rendimento nel modo seguente:

$$\eta_{\text{rev}} = 1 - \frac{|Q_F|}{|Q_C|} = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

**N.B. Utilizzando la relazione precedente, si può definire operativamente la temperatura termodinamica assoluta tramite il calore scambiato da una macchina termica reversibile**

# Macchine frigorifere e pompe di calore

- Prendiamo una macchina termica che funzioni al “contrario”:



- Viene assorbito un calore  $Q_F$  dalla sorgente fredda e viene ceduto un calore  $Q_C$  alla sorgente calda tramite un lavoro fatto sulla macchina termica.
- Nel caso in cui la funzione della macchina sia quella di raffreddare la sorgente fredda, a questa viene dato il nome di macchina frigorifera o frigorifero.
- Invece, nel caso in cui lo scopo della macchina termica sia quello di riscaldare la sorgente calda, a questa viene dato il nome di pompa di calore. Come vedremo, queste sono delle “stufe” molto più efficienti delle normali sorgenti di calore, quali ad esempio le stufe elettriche. Sono però anche molto più costose.
- Una macchina termica reversibile può funzionare indifferentemente come motore termico o come frigorifero (o pompa di calore) semplicemente invertendo il segno del calore e del lavoro scambiati. Cosa che non può essere fatta ovviamente da una macchina termica reale.

# Rendimento di una macchina termica

- Il rendimento è sempre definito come:

$$\text{rendimento} = \frac{\text{energia utile}}{\text{energia immessa}}$$

- Macchina termica (motore termico):

l'energia utile è il lavoro che fa la macchina e l'energia immessa è il calore fornito alla macchina dalla sorgente "calda":

$$\eta = \frac{L}{|Q_C|} = \frac{|Q_C| - |Q_F|}{|Q_C|} = 1 - \frac{|Q_F|}{|Q_C|} < 1$$

- Macchina frigorifera (frigorifera):

nel caso del frigorifero o della pompa di calore, non si parla di rendimento  $\eta$  ma si introduce il coefficiente di prestazione **COP**.

Per il frigorifero l'energia utile è il calore che si riesce a togliere alla sorgente "fredda" e l'energia immessa è il lavoro che occorre fare sulla macchina, tipicamente tramite l'utilizzo di energia elettrica:

$$\text{COP} = \frac{|Q_F|}{|L|} = \frac{|Q_C| - |L|}{|L|} = \frac{|Q_C|}{|L|} - 1 = \frac{1}{\eta} - 1$$

- Pompa di calore:

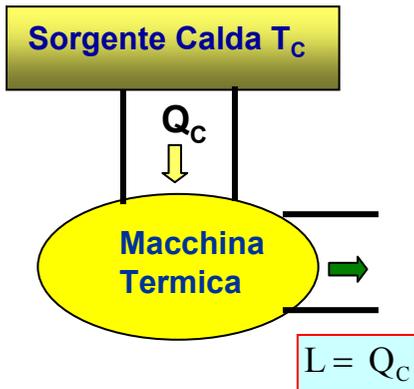
in questo caso l'energia utile è quella ceduta alla sorgente calda, mentre per il lavoro vale quanto detto per il frigorifero:

$$\text{COP} = \frac{|Q_C|}{|L|} = \frac{|Q_C|}{|Q_C| - |Q_F|} = \frac{1}{\eta} > 1$$

come si vede si ha sempre  $\text{COP} > 1$ , quindi per riscaldare una stanza, a parità di energia elettrica utilizzata, conviene utilizzare una pompa di calore rispetto ad una stufa elettrica tradizionale basata sull'effetto Joule.

# Secondo principio della termodinamica

## Enunciato di Kelvin-Planck

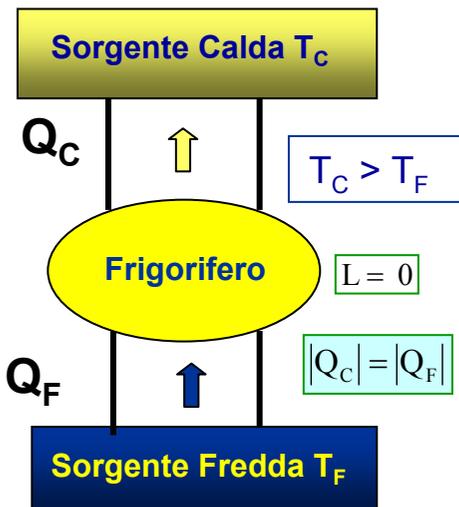


È impossibile una trasformazione ciclica il cui unico risultato sia la sottrazione di calore ad una sorgente a temperatura  $T$  e la conversione completa di questa energia termica in lavoro meccanico.

**[non esiste la macchina termica perfetta]**

Una macchina termica deve funzionare scambiando calore con almeno due sorgenti

## Enunciato di Clausius



È impossibile una trasformazione ciclica il cui unico risultato sia la trasmissione di calore da un corpo a temperatura più bassa ad uno a temperatura più alta.

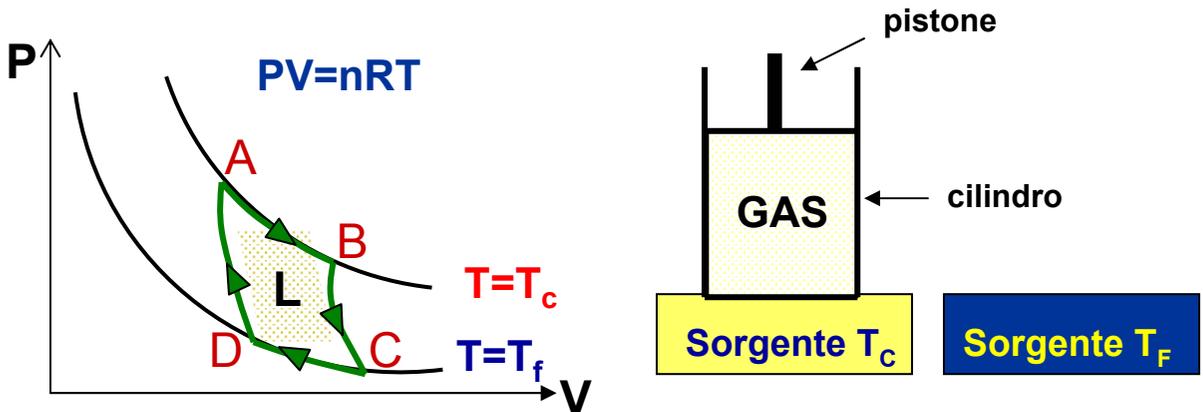
**[non esiste il frigorifero perfetto]**

Il calore fluisce spontaneamente solo dai corpi caldi a quelli freddi e non viceversa

I due postulati sono equivalenti. Se non è vero l'uno si può dimostrare che non è vero nemmeno l'altro e viceversa

# Macchina di Carnot (ciclo di Carnot)

Consideriamo una macchina termica che usi un gas perfetto come fluido termodinamico.



■ Immaginiamo la seguente trasformazione ciclica reversibile.

## 1. AB: espansione a T costante (isoterma reversibile)

$$\Delta U = Q - L \text{ dato che } \Delta T = 0 \Rightarrow \Delta U = nC_V \Delta T = 0$$

$$\Rightarrow Q_C = L_{AB}$$

il lavoro fatto dal gas è uguale al calore assorbito dalla sorgente a temperatura  $T_C$ .

## 2. BC: espansione adiabatica reversibile: $Q = 0$

in questo caso il lavoro fatto dal gas è pari alla variazione di energia interna.  $\Delta U_{BC} = -L_{BC}$

## 3. CD: compressione isoterma reversibile

in questo caso viene ceduto il calore  $Q_F$  alla sorgente a temperatura  $T_F$ .  $Q_F = L_{CD}$

## 4. DA: compressione adiabatica reversibile: $Q = 0$

$$\Delta U_{DA} = -L_{DA}$$

**N.B. Il lavoro è uguale all'area racchiusa dal ciclo.  
Verso orario: L positivo; verso antiorario: L negativo.**

# ... macchina di Carnot

- L'effetto totale del ciclo di Carnot è l'assorbimento della quantità di calore  $Q_C$ , il compimento del lavoro meccanico  $L$  da parte della macchina e la cessione del calore  $Q_F$ .

$$L = |Q_C| - |Q_F| \quad \eta = \frac{|Q_C| - |Q_F|}{|Q_C|} = 1 - \frac{|Q_F|}{|Q_C|}$$

$$Q_C = L_{AB} = \int_A^B P dV = nRT_C \int_A^B \frac{dV}{V} = nRT_C (\ln V_B - \ln V_A) = nRT_C \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$Q_F = L_{CD} = nRT_F \ln \frac{V_D}{V_C} \quad \Rightarrow |Q_F| = nRT_F \ln \frac{V_C}{V_D}$$

$$\frac{|Q_F|}{|Q_C|} = \frac{T_F \ln \frac{V_C}{V_D}}{T_C \ln \frac{V_B}{V_A}}$$

- I volumi  $V_A$ ,  $V_B$ ,  $V_C$ ,  $V_D$  non sono indipendenti gli uni dagli altri perché sono collegati da isoterme e adiabatiche.

$$\frac{V_C}{V_D} = \frac{V_B}{V_A} \quad \Rightarrow \quad \frac{|Q_F|}{|Q_C|} = \frac{T_F}{T_C}$$

- Allora il rendimento della macchina vale:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_F|}{|Q_C|} = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

- Tramite il secondo principio della termodinamica si dimostra che  $\eta = 1 - T_F/T_C$  vale per qualsiasi macchina reversibile che lavori tra le due temperature  $T_C$  e  $T_F$  e non solo per la macchina di Carnot

# Entropia (S)

- Il secondo principio della termodinamica è stato descritto con riferimento a enunciati su quali trasformazioni sono possibili e quali sono impossibili.
- Nel 1865 Clausius introdusse il concetto di Entropia per esprimere in forma astratta il secondo principio senza riferirsi a nessun dispositivo particolare.
- Si può definire la variazione di entropia di un sistema in due modi:
  1. In termini di energia scambiata sotto forma di calore e di temperatura alla quale avviene lo scambio.
  2. Contando le disposizioni microscopiche con cui è possibile realizzare lo stesso stato macroscopico (meccanica statistica).
    - L'entropia è una misura del disordine di un sistema
    - Un sistema, a parità di energia, tende a portarsi verso lo stato di massimo disordine.

# Definizione dell'entropia

- Immaginiamo un sistema che faccia una trasformazione infinitesima reversibile scambiando il calore  $\delta Q$  alla temperatura  $T$ .

[dato che la trasformazione è reversibile, la temperatura della sorgente e del sistema è la stessa. Se fossero diverse, come succede nei casi reali, la trasformazione sarebbe irreversibile].

- Si definisce come variazione infinitesima di entropia la quantità:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

- La variazione di entropia tra uno stato iniziale  $i$  ed uno stato finale  $f$  è pari a:

$$\Delta S = S(f) - S(i) = \int_{i^{\text{rev}}}^f \frac{\delta Q}{T}$$

- La trasformazione per andare da  $i$  a  $f$  deve essere reversibile, altrimenti vale la **disuguaglianza di Clausius** nel caso la trasformazione sia irreversibile.

$$\Delta S = S(f) - S(i) > \int_{i^{\text{irr}}}^f \frac{\delta Q}{T}$$

N.B.  $T$  è sempre la temperatura della sorgente e non del sistema. Solo per trasformazioni reversibili le due sono le stesse.

# Entropia: proprietà

- Si dimostra che  $S$  è una funzione di stato, cioè la sua variazione dipende solo dallo stato iniziale e dallo stato finale, ma non dal percorso.
- L'entropia è una grandezza estensiva, vale a dire è una grandezza additiva.
- La grandezza che interessa in una trasformazione è la variazione di entropia e non il suo valore assoluto.
- L'entropia è definita a meno di una costante arbitraria. Il terzo principio della termodinamica stabilisce il valore di questa costante.
- In una trasformazione reversibile l'entropia dell'universo (sistema più ambiente) rimane costante, mentre in una trasformazione irreversibile l'entropia dell'universo aumenta sempre.
- Le trasformazioni spontanee (che sono irreversibili) avvengono in modo tale da aumentare l'entropia dell'universo.

# Entropia come funzione di stato

- Prendiamo un ciclo di Carnot:

$Q_C$  = calore assorbito dal sistema alla temperatura  $T_C$

$Q_F$  = calore ceduto dal sistema alla temperatura  $T_F$

- Abbiamo che:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_F|}{|Q_C|} = 1 - \frac{T_F}{T_C} \quad \Rightarrow \quad \frac{|Q_F|}{|Q_C|} = \frac{T_F}{T_C}$$

- Quindi:

$$\frac{|Q_F|}{T_F} = \frac{|Q_C|}{T_C} \quad \Rightarrow \quad \frac{|Q_C|}{T_C} - \frac{|Q_F|}{T_F} = 0$$

- Consideriamo il calore con il segno opportuno, si ha:

$$\frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} = 0$$

- Se il sistema scambiasse calore con  $n$  sorgenti, si avrebbe:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \dots + \frac{Q_i}{T_i} + \dots + \frac{Q_n}{T_n} = 0 \quad ; \quad \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

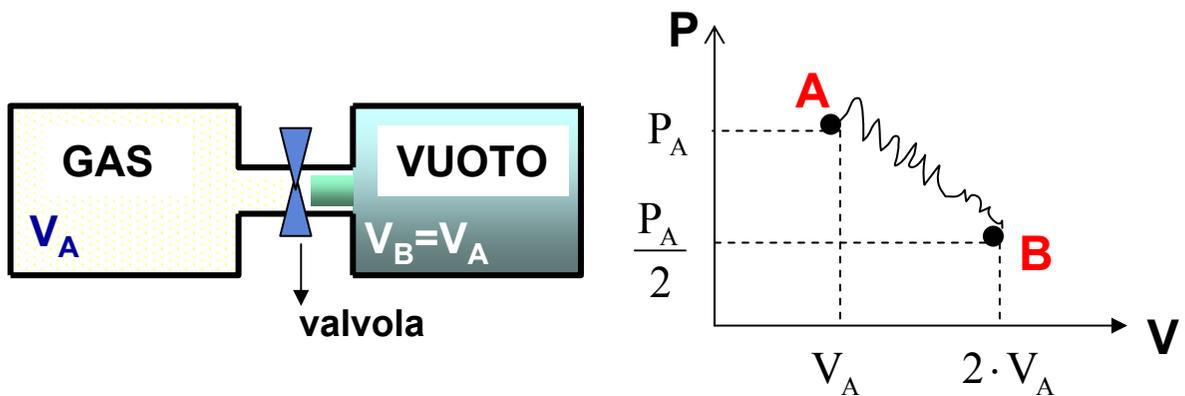
- $Q_i$  è il calore scambiato, in modo reversibile, dal sistema con la sorgente  $i$ -esima a temperatura  $T_i$ .

- Se facciamo tendere  $n$  all'infinito, la sommatoria si trasforma in un integrale ciclico:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

- $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$  è la condizione affinché la grandezza  $dS = \frac{\delta Q}{T}$  sia il differenziale di una funzione di stato

# Variazioni di entropia nelle trasf. irrev.: espansione libera di un gas perfetto



- L'espansione libera di un gas è un processo irreversibile

- Stato iniziale:  $V = V_A$  ;  $P = P_A$  ;  $T = T_A$
- Stato finale:  $V = 2 \cdot V_A$  ;  $P = P_A/2$  ;  $T = T_A$

- La trasformazione è un'espansione libera nel vuoto. Non viene scambiato né calore e né lavoro.

- $Q = 0$  ;  $L = 0$  ;  $\Delta U = 0$  ;  $\Delta T = 0$

- Valutiamo l'integrale di Clausius:

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T_A} \int_A^B \delta Q = \frac{Q}{T_A} = 0$$

- Allora  $\Delta S = 0$  ? ➔ **NO**

perché il calcolo dell'entropia va fatto lungo una trasformazione reversibile che abbia lo stesso stato iniziale e lo stesso stato finale della trasformazione irreversibile.

# $\Delta S$ : espansione libera nel vuoto

- Dato che la temperatura dello stato iniziale e dello stato finale è la stessa, si può scegliere come trasformazione reversibile un'isoterma.

$$\Delta S = \int_{A^{\text{rev}}}^B \frac{\delta Q}{T}$$

- Nell'isoterma si ha:  $\Delta U = Q - L = 0 \Rightarrow Q = L$

$$\delta Q = \delta L = PdV = \frac{nRT}{V}dV$$

$$\Delta S = \int_{A^{\text{rev}}}^B \frac{\delta Q}{T} = \int_A^B \frac{nRT}{TV}dV = nR \int_A^B \frac{dV}{V} = nR \cdot \ln \frac{V_B}{V_A}$$

- Dato che nel nostro esempio  $V_B = 2V_A$ , si ha:

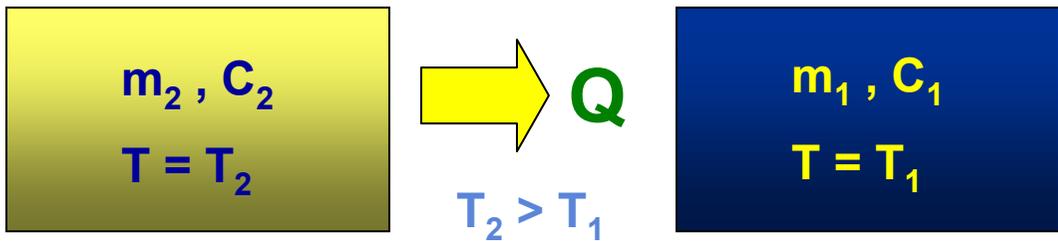
$$\Delta S = S(B) - S(A) = nR \cdot \ln 2 > 0$$

- In una espansione libera l'entropia  $S$  è aumentata, cioè è aumentato il disordine del sistema.
- N.B. vale sempre la disuguaglianza di Clausius

$$\int_{A^{\text{irr}}}^B \frac{\delta Q}{T} \leq S(B) - S(A)$$

Il segno di uguale vale solo per trasformazioni reversibili

# $\Delta S$ : scambio di calore



- Abbiamo un corpo di massa  $m_2$ , calore specifico  $c_2$  e temperatura  $T_2$  che viene messo in contatto termico con un altro di massa  $m_1$ , calore specifico  $c_1$  e temperatura  $T_1$ .
- Se  $T_2 > T_1$  si avrà uno scambio di calore tra i due corpi fino a quando questi non raggiungeranno l'equilibrio termico a temperatura  $T_f$ .
- Il calore "ceduto" dal corpo 2 vale:

$$Q_2 = m_2 \cdot c_2 \cdot (T_f - T_2) \quad [\text{negativo}]$$

- Il calore "assorbito" dal corpo 1 vale:

$$Q_1 = m_1 \cdot c_1 \cdot (T_f - T_1) \quad [\text{positivo}]$$

- Se non c'è dispersione di calore verso l'ambiente si deve avere:

$$Q_1 + Q_2 = 0$$

$$m_1 \cdot c_1 \cdot (T_f - T_1) + m_2 \cdot c_2 \cdot (T_f - T_2) = 0$$

$$T_f = \frac{m_1 \cdot c_1 \cdot T_1 + m_2 \cdot c_2 \cdot T_2}{m_1 \cdot c_1 + m_2 \cdot c_2} \quad [\text{Temperatura finale di equilibrio}]$$

$$T_2 > T_f > T_1$$

# $\Delta S$ : scambio di calore

- Per calcolare  $\Delta S$  dobbiamo scegliere una trasformazione reversibile che unisca gli stessi stati iniziali e finali
- Immaginiamo di mettere a contatto i due corpi con delle sorgenti e variamo poi la temperatura delle stesse

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{mcdT}{T} \quad \text{cmdT: calore infinitesimo scambiato con la sorgente}$$

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_f} \frac{m_1 c_1 dT}{T} = m_1 c_1 \ln \frac{T_f}{T_1} > 0 \quad \text{[il corpo si è scaldato]}$$

$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^{T_f} \frac{m_2 c_2 dT}{T} = m_2 c_2 \ln \frac{T_f}{T_2} < 0 \quad \text{[il corpo si è raffreddato]}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

- Esempio numerico: immaginiamo che i due corpi siano identici.

$$m_1 = m_2 = m \quad \text{e} \quad c_1 = c_2 = c$$

e che le temperature siano  $T_1 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_2 = 60 \text{ }^\circ\text{C}$

$$T_f = \frac{m \cdot c \cdot T_1 + m \cdot c \cdot T_2}{m \cdot c + m \cdot c} = \frac{T_1 + T_2}{2} = \frac{20 + 60}{2} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\Delta S_1 = mc \cdot \ln \frac{273 + 40}{273 + 20} = mc \cdot 0.0660$$

$$\Delta S_2 = mc \cdot \ln \frac{273 + 40}{273 + 60} = -mc \cdot 0.0619$$

$$\Delta S = mc \cdot 0.0041 > 0$$

L'entropia è aumentata perché lo scambio di calore è un processo irreversibile



# Gas reali

- Gas reali
- Equazione di van der Waals
- Diagrammi di fase
- Equazione di Clapeyron
- Tensione di vapore
- Umidità relativa

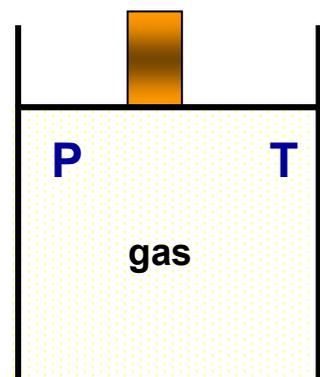
# Gas reali

- Il gas perfetto è descritto dall'equazione di stato  $PV=nRT$  che lega tra loro le tre variabili di stato  $P$ ,  $V$  e  $T$ .
- La teoria cinetica dei gas assume un modello di gas perfetto basato, tra le altre, sulle seguenti due ipotesi:
  - i. Le molecole del gas sono sfere rigide puntiformi
  - ii. L'energia di interazione tra le molecole è nulla

Vedremo come il venire meno di queste ipotesi influenzi il comportamento di un gas reale

- Abbiamo visto che i gas reali soddisfano l'equazione di stato del gas perfetto quando si verificano una delle due condizioni seguenti (o entrambe):
  - i. Bassa densità:  $P \rightarrow 0$
  - ii. Alta temperatura

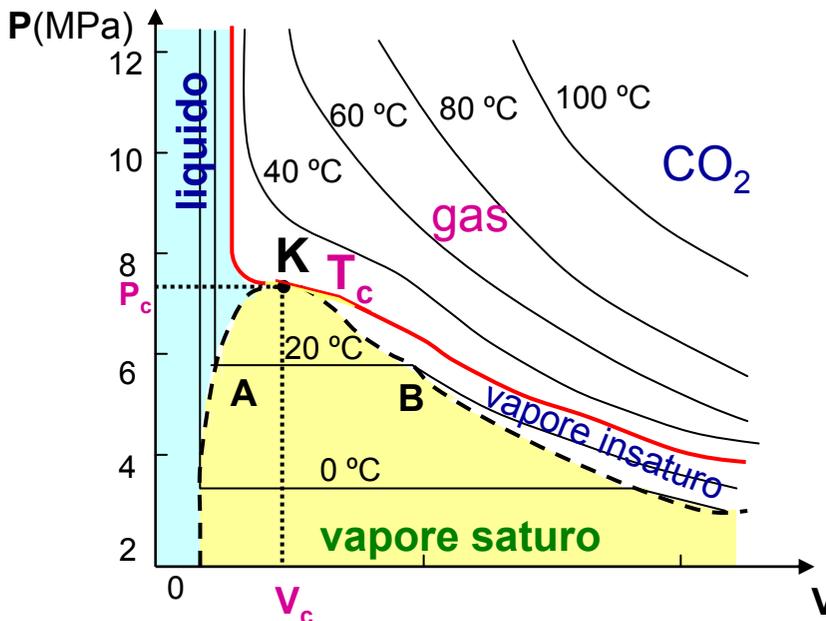
- Per verificare sperimentalmente quando e come un gas reale si discosti dal comportamento di un gas perfetto, introduciamo il gas in un cilindro avente un pistone mobile con il quale si possa variare la pressione del gas.



Ipotesi di lavoro:

1. Nel cilindro è contenuto solo il gas in esame; vale a dire è stata evacuata preventivamente tutta l'aria in esso contenuta.
2. Si può controllare la temperatura del gas, in modo da riuscire a compiere delle trasformazioni a temperatura costante
3. Si può misurare la pressione del gas nel cilindro.

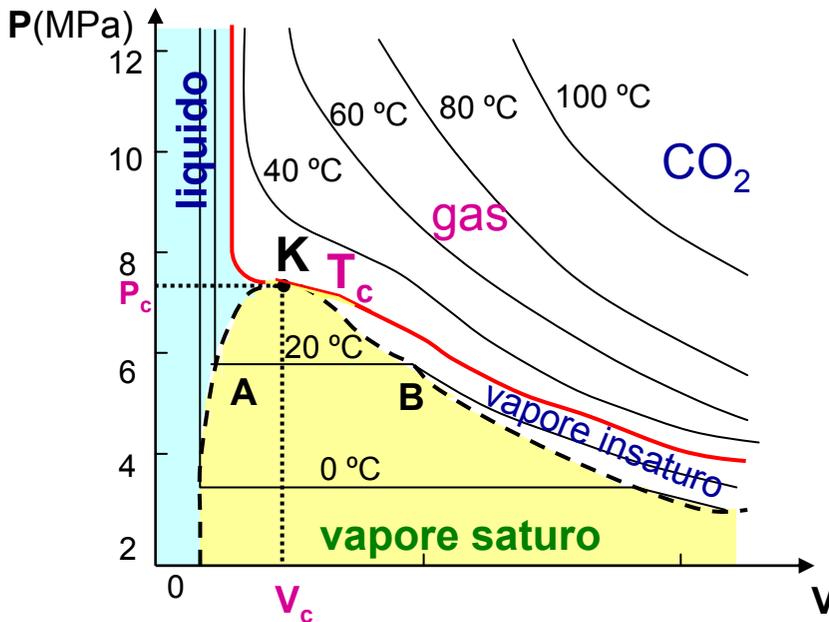
# Comportamento dei gas reali



- Consideriamo ad esempio il comportamento dell'anidride carbonica, le cui isoterme furono determinate da T. Andrews
- A temperature elevate ( $> 80^\circ\text{C}$ ) le isoterme assomigliano, ma non esattamente, a quelle di un gas perfetto.
- A temperature più basse, le isoterme cominciano a presentare un flesso, ma la pendenza continua ad essere negativa come nel resto della curva. Queste curve, si guardi quella a  $40^\circ\text{C}$ , assomigliano ad iperboli ai valori bassi della pressione (grandi volumi). A piccoli volumi si comportano diversamente. Al decrescere del volume la pressione diventa rapidamente molto grande; la curva ha un asintoto verticale, che non è, come per l'iperbole del gas ideale, l'asse delle pressioni.
- Scendendo con la temperatura si incontra un'isoterma importante, che è caratterizzata dal fatto che il flesso ha tangente orizzontale. Questa isoterma si chiama **isoterma critica**. Il punto del flesso ( $K$  nella figura) è il **punto critico**. Le sue coordinate si dicono temperatura critica, pressione critica e volume molare critico (nel caso si abbia a che fare con una mole di gas).
- Per l'anidride carbonica la temperatura critica vale:

$$T_c = 31.04^\circ\text{C}$$

# Comportamento dei gas reali



- Scegliamo una temperatura più bassa delle temperature del punto critico, ad esempio 20 °C nel caso dell'anidride carbonica.
- Partiamo da un volume molto grande, cioè da pressioni relativamente basse. Diminuendo il volume si trova che la pressione del gas aumenta, fino a quando esso non raggiunge un valore ben definito (punto **B** della figura). A questo punto la pressione rimane costante nonostante il volume continui a diminuire.
- Il punto rappresentativo dello stato percorre un tratto orizzontale a pressione costante fino ad arrivare al punto **A**. Dopo questo punto la pressione sale bruscamente e diviene impossibile ridurre ulteriormente il volume in maniera apprezzabile. La sostanza che a volumi più grandi si lasciava facilmente comprimere è diventata praticamente incompressibile.
- Se si abbassa ulteriormente la temperatura del gas e si ripete l'operazione, si constata che il tratto orizzontale a pressione costante è divenuto più ampio. Il tratto si allunga molto dalla parte dei volumi grandi e molto poco dalla parte dei volumi piccoli.

N.B. consideriamo per il momento solo temperature superiori alla temperatura di punto triplo

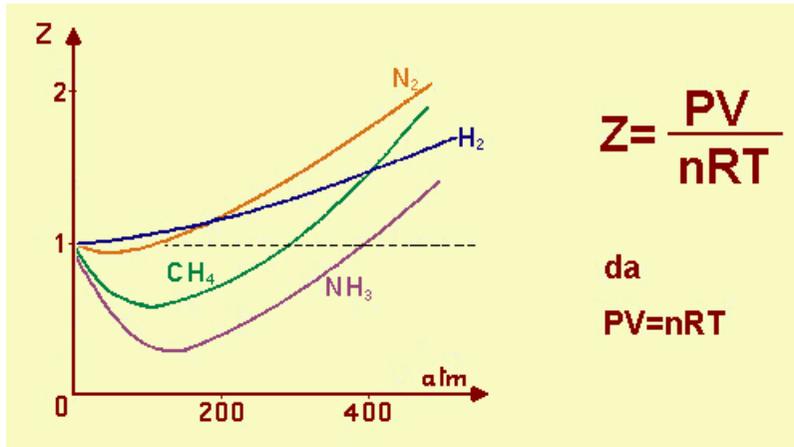
# Cosa succede dentro il cilindro?

- Se guardiamo dentro il cilindro per cercare di capire come mai la pressione del gas rimanga costante nel tratto **AB**, si nota che nel punto **B** inizia la liquefazione del gas.
- Nel tratto AB sono presenti contemporaneamente ed in equilibrio tra loro le due fasi liquide e gassose della sostanza.
- Ad una data temperatura questo può avvenire ad una sola pressione, chiamata la **pressione del vapor saturo** o **tensione di vapore**.
- Si ricava sperimentalmente che la tensione di vapore, nelle sostanze pure, dipende solo dalla temperatura e non dalla quantità di gas utilizzata nell'esperimento, vale a dire non dipende dal volume del gas.
- Per stabilire quale sia, lungo il tratto AB a pressione costante, la frazione di gas che è passata alla fase liquida, occorre trovare il minimo dell'energia libera di Gibbs del sistema liquido-gas.
- La temperatura  $T_c$  è la massima temperatura a cui la sostanza può trovarsi nella fase liquida. A temperature maggiori la sostanza si trova solo nello stato gassoso.
- Seguendo una terminologia che risale ad Andrews, il termine vapore viene usato per indicare una sostanza che si trova nello stato gassoso, ma che è al di sotto della temperatura critica, ed il termine gas per indicare una sostanza gassosa al di sopra della temperatura critica.
- Se il vapore non è in contatto con il suo liquido si dice che è insaturo (o surriscaldato).

# Parametri critici per alcune sostanze

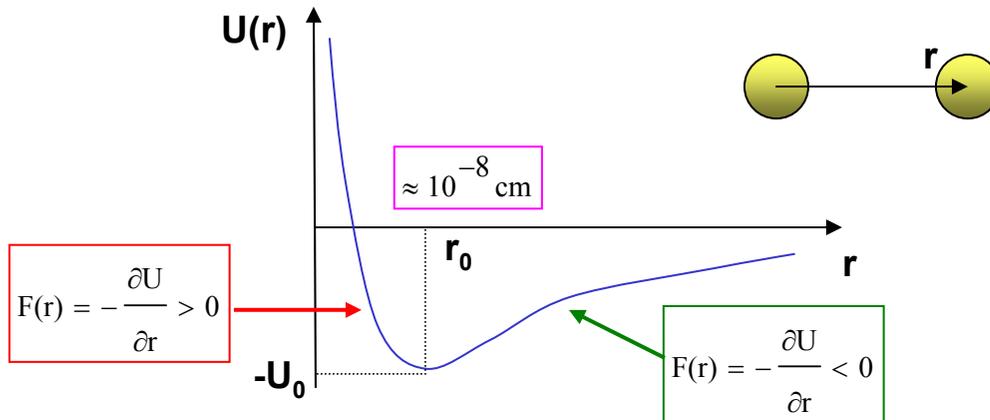
	Tc (K)	Pc (MPa)	Vc (cm <sup>3</sup> /mole)	ρc (kg/mole)
Elio	5.3	0.23	58	69
Idrogeno	33.3	1.3	64.5	31
Azoto	126.2	3.39	90	311
Argon	150.9	4.91	85.0	531
Ossigeno	154.8	5.08	74.4	430
Metano	191	4.64	98.8	162
Etilene	283.1	5.19	124	225
Etano	305.4	4.88	143	211
Anidride Carbonica	304.2	8.1	95.6	460
Propano	369.9	4.2	200	220
Ammoniaca	405.6	11.4	72.4	235
Acqua	647.3	22.12	45	400

# Comprimibilità dei gas



- Se la legge di Boyle valesse rigorosamente anche per un gas reale, avremmo che per qualsiasi gas e per qualsiasi temperatura  $T$ , il rapporto di comprimibilità  $Z$  dovrebbe essere uguale ad 1.
- Invece come si vede dal grafico, il rapporto di comprimibilità a volte è minore di 1 per basse pressioni. Questo vuol dire che quel dato gas reale è più comprimibile di quanto lo sarebbe un gas perfetto.
- Ciò fa pensare all'esistenza di forze intermolecolari di tipo attrattivo tali da favorire la compressione del gas.
- Aumentando la pressione del gas, il rapporto di comprimibilità raggiunge un minimo e poi torna ad aumentare fino a quando diventa superiore a 1. Si trova sperimentalmente che la posizione del minimo dipende dal tipo di gas e dalla temperatura.
- Aumentando la temperatura i minimi delle curve diventano sempre meno marcati, finché per temperature sufficientemente elevate (il cui valore esatto dipende dal gas) la pendenza della curva risulta sempre positiva, ovvero il fattore di comprimibilità è sempre maggiore di 1.
- Per l'idrogeno (ed anche per l'elio) questo si verifica anche a temperature relativamente basse ed il comportamento a temperatura ambiente è quello riportato in figura.
- Un fattore di comprimibilità maggiore di 1 è indice della presenza di forze intermolecolari a corto raggio d'azione tali da opporsi alla compressione.

# Potenziale di interazione intermolecolare



- Due molecole interagiscono con una forza che può essere considerata centrale e conservativa. Tale forza trae origine da effetti elettromagnetici dipolari e da effetti quantistici che coinvolgono elettroni e nuclei degli atomi.
- L'energia potenziale che una molecola acquista per la presenza delle forze intermolecolari dipende dalla distanza di separazione  $r$  tra i centri delle due molecole interagenti. La relazione che lega queste due quantità è nota come potenziale di Lennard-Jones ed ha la forma:

$$U(r) = U_0 \left[ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

dove i parametri di equilibrio  $r_0$  e  $U_0 = -U(r_0)$  dipendono dalla struttura delle singole molecole.

- Il minimo della funzione  $U(r)$  corrisponde ad una distanza  $r_0$  (di qualche Å) per la quale la forza è nulla. Per  $r > r_0$  si ha una forza attrattiva (per esempio responsabile dei fenomeni di attrito). Per  $r < r_0$  si ha una forza fortemente repulsiva corrispondente al tratto più verticale della funzione  $U(r)$  (impenetrabilità dei corpi).
- Per i gas in genere le distanze medie tra molecole (che si muovono disordinatamente con energia cinetica molto maggiore di  $|U(r_0)|$ ) sono molto maggiori della distanza di equilibrio  $r_0$  e quindi predominano forze che sono, se pur blandamente, attrattive. L'effetto di tali forze è mediamente nullo sulle molecole interne del gas mentre, come vedremo, si manifesta sulle molecole esterne del gas come una forza diretta verso l'interno e riguardante tutta la superficie di contorno.

# Equazione di stato dei gas reali

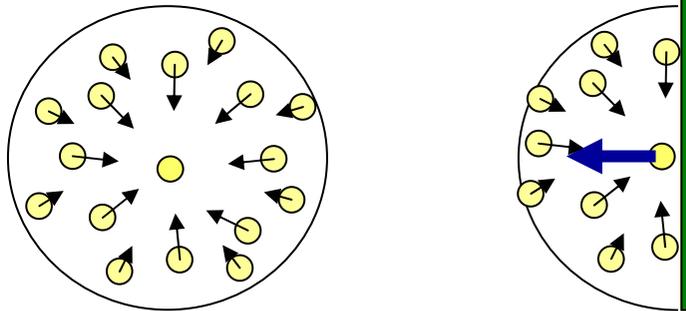
- J.D. van der Waals nel 1873 cercò di formulare un'equazione di stato che fosse in grado di descrivere il comportamento dei gas reali in un ampio intervallo di pressioni e temperature.
- Il punto di partenza è l'equazione di stato dei gas perfetti, alla quale si apportano delle modifiche per tener conto del comportamento "reale" delle molecole del gas.
- Dal comportamento del gas a piccoli volumi, si deduce che l'approssimazione della molecola come una sferetta puntiforme non può essere valida, ma si deve assumere che la molecola abbia un volume finito.
- Se abbiamo una mole di gas che comprimiamo il più possibile, possiamo assumere che il volume di questo insieme di molecole sia  $b$ .
- Alla quantità  $b$  si dà il nome di *covolume* del gas, inteso come il volume minimo che una mole di gas può assumere.
- L'equazione di stato può dunque essere scritta come (equazione di stato di Clausius):

$$P \cdot (V - nb) = nRT$$

- Il covolume è un parametro caratteristico di ogni gas che va determinato sperimentalmente.

# Termine correttivo della pressione

- Si dimostra sperimentalmente (effetto Joule-Thomson) che all'interno del gas esistono delle forze attrattive tra le molecole.
- All'interno del fluido l'attrazione reciproca tra le molecole è mediamente la stessa in tutte le direzioni e quindi il suo effetto complessivo è trascurabile, mentre negli strati in prossimità delle pareti del recipiente non è così perché la compensazione viene a mancare.



- Quindi per le molecole che sono in prossimità della parete si ha una forza netta diretta verso l'interno che diminuisce la pressione che avrebbe il gas in approssimazione di gas perfetto.
- Questa forza è proporzionale al numero di molecole che circondano una data molecola vicino alla parete, quindi è proporzionale alla densità del gas. D'altra parte la pressione è proporzionale al numero di molecole che battono sulla parete e quindi ancora una volta alla densità del gas. In definitiva il termine correttivo della pressione è proporzionale al quadrato della densità del gas o, equivalentemente, all'inverso del quadrato del suo volume.

$$P' = a \frac{n^2}{V^2}$$

dove  $n$  è il numero di moli del gas e  $a$  è un parametro caratteristico di ogni gas che va determinato sperimentalmente.

# Equazione di van der Waals

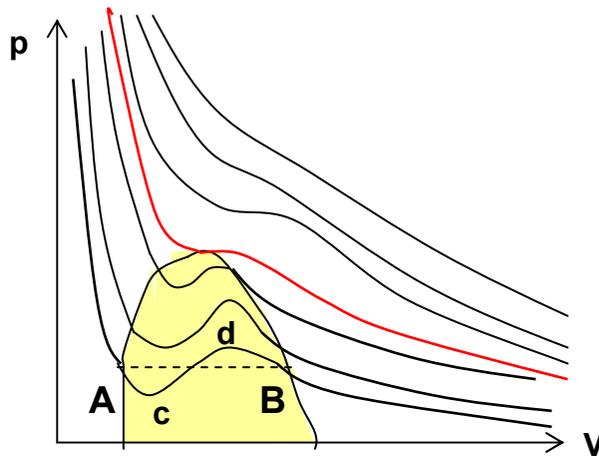
- A causa dell'effetto descritto, si ha che la pressione del gas in vicinanza delle pareti è minore di quella presente in tutto il resto del volume di gas.
- Si noti che quando si misura la pressione si deve comunque introdurre nel fluido un corpo estraneo, lo strumento, e che la pressione misurata è quella nelle immediate vicinanze di una parete dello strumento (anche se lo si mette in mezzo al fluido).  
In conclusione la pressione misurata  $P$  è sempre minore di quella effettivamente presente nel volume di fluido.
- Per tener conto di questo effetto si aggiunge alla pressione misurata il fattore correttivo determinato in precedenza. Tenendo anche conto del covolume delle molecole, possiamo scrivere l'equazione di van der Waals dei gas reali:

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

dove **a** e **b** sono due parametri liberi caratteristici del gas che vanno determinati sperimentalmente.

- Si noti che, se il gas è molto rarefatto, cioè se il volume è grande, i termini correttivi introdotti diventano trascurabili e l'equazione di van der Waals tende all'equazione di stato del gas perfetto.
- Si può vedere anche che l'equazione di van der Waals riproduce il comportamento del liquido, che si ha per pressioni e densità elevate, ma, come vedremo, non descrive correttamente la regione della transizione di fase.

# Equazione di van der Waals



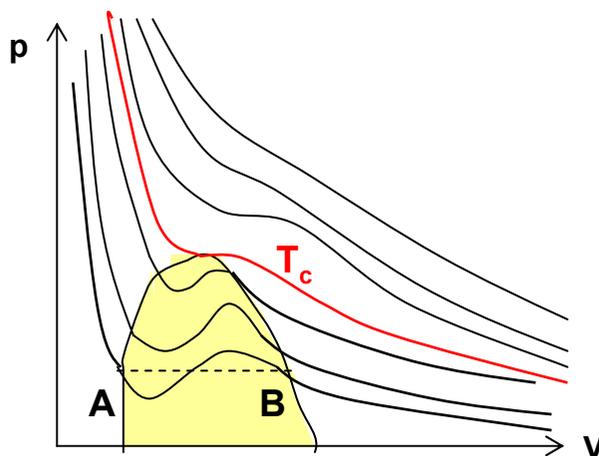
- Per temperature superiori alla temperatura di punto critico, le curve di van der Waals descrivono abbastanza bene il comportamento del gas reale, riproducendo anche la regione del flesso che non è presente nell'equazione dei gas perfetti.
- Nella regione **AB** della transizione di fase, le curve di van der Waals non presentano il tratto orizzontale ma hanno un andamento a S che incrocia il tratto orizzontale in tre punti.
- In questa regione l'equazione di van der Waals perde significato fisico. Ad esempio nel tratto **cd** vi sarebbe una proporzionalità diretta tra pressione e volume che non è fisicamente possibile.
- Tuttavia anche il tratto **dB** è realizzabile sperimentalmente, purché il recipiente ed il gas siano estremamente puliti. In questo caso si può portare la pressione del gas al di sopra della pressione di vapore saturo senza che esso condensi. Si parla allora di vapore soprassaturo. Questo stato non è stabile e la minima perturbazione riporta il sistema irreversibilmente nel tratto orizzontale e si ha la transizione di fase.
- Anche il tratto **Ac** è realizzabile sperimentalmente con le ipotesi che il recipiente ed il liquido siano estremamente puliti. Partendo dal liquido si riesce a diminuire la pressione al di sotto del valore della tensione di vapore senza che il liquido inizi a bollire (liquido surriscaldato). Questo stato è metastabile e la più piccola perturbazione induce la transizione di fase.
- Sul principio di questi particolari stati metastabili erano basati due importanti rivelatori utilizzati in passato in fisica delle particelle elementari: la camera a nebbia e la camera a bolle.

# Equazione di van der Waals

- L'equazione di van der Waals può essere riscritta nel modo seguente:

$$V^3 - \left( nb - \frac{nRT}{P} \right) \cdot V^2 + \frac{n^2 a V}{P} - \frac{n^3 ab}{P} = 0$$

- È una relazione che, per una data temperatura, lega la pressione ed il volume. È un'equazione di terzo grado nell'incognita  $V$ . Essa ha quindi tre radici, che possono essere reali e distinte, reali e coincidenti o una reale e due complesse.
- Solo le radici reali (e positive) hanno senso fisico.
- A temperature abbastanza elevate si ha una sola radice.
- A temperature più basse si hanno tre radici reali (infatti per una data pressione si hanno tre possibili volumi).
- La soluzione con tre radici reali e coincidenti corrisponde all'isoterma critica di van der Waals che separa i due casi precedenti. La curva ha un flesso a tangente orizzontale.



# Parametri dell'eq. di van der Waals

- Troviamo le coordinate del flesso a tangente orizzontale dell'isoterma critica. Esse corrispondono alle coordinate del punto critico del gas reale. Consideriamo una mole di gas ( $n=1$ ).

$$V_C = 3b \quad (\text{volume molare critico}); \quad P_C = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}; \quad T_C = \frac{8}{27} \frac{a}{bR}$$

- Esprimiamo ora le costanti  $a$ ,  $b$  e  $R$  in funzione delle costanti critiche determinate sperimentalmente per un dato tipo di gas.

$$a = 3P_C \cdot V_C^2 \quad b = \frac{V_C}{3} \quad R = \frac{8}{3} \frac{P_C \cdot V_C}{T_C}$$

- Le prime due equazioni fissano le costanti  $a$  e  $b$  in base ai valori sperimentali della pressione e del volume molare critici.
- La terza equazione è invece una relazione tra le tre costanti critiche cui ogni fluido deve soddisfare, se la teoria di van der Waals fosse corretta.
- Dato che la teoria di van der Waals è soltanto un'approssimazione del comportamento dei gas reali, i valori così calcolati risultano diversi da fluido a fluido e diversi dalla costante dei gas ( $R=8.314 \text{ J/mole}\cdot\text{K}$ )
- Ad esempio si ha: azoto e ossigeno  $\approx 6.5 \text{ J/mole}\cdot\text{K}$ , elio e idrogeno  $\approx 6.7 \text{ J/mole}\cdot\text{K}$ , ammoniaca  $\approx 5.4 \text{ J/mole}\cdot\text{K}$ , acqua  $\approx 4.1 \text{ J/mole}\cdot\text{K}$ , argon  $\approx 7.3 \text{ J/mole}\cdot\text{K}$
- Per superare questa difficoltà, si prende anche la costante  $R$  come parametro libero nell'equazione e se ne fissa il valore determinato dai dati sperimentali. Questa procedura non ha nessuna giustificazione teorica, ma è utile per usare l'equazione di van der Waals per interpolare i dati sperimentali.

# Parametri a e b per alcuni gas

<b>Sostanza</b>	<b>a</b> (J·m <sup>3</sup> /mole)	<b>b</b> (m <sup>3</sup> /mole)	<b>P<sub>c</sub></b> (MPa)	<b>T<sub>c</sub></b> (K)
Aria	0.1358	3.64x10 <sup>-5</sup>	3.77	133
Anidride carbonica	0.3643	4.27x10 <sup>-5</sup>	7.39	304.2
Azoto	0.1362	3.85x10 <sup>-5</sup>	3.39	126.2
Idrogeno	0.0247	2.65x10 <sup>-5</sup>	1.30	33.2
Acqua	0.5507	3.04x10 <sup>-5</sup>	22.09	647.3
Ammoniaca	0.4233	3.73x10 <sup>-5</sup>	11.28	406
Elio	0.00341	2.34x10 <sup>-5</sup>	0.23	5.2
Freon	1.078	9.98x10 <sup>-5</sup>	4.12	385

# Esempio numerico

- Dalla conoscenza di un parametro macroscopico quale il covolume  $b$ , si possono trarre delle informazioni su un parametro microscopico quale le dimensioni di una molecola.

- Prendiamo un gas di azoto. Dal fit ai dati sperimentali si ottiene:

$$a = 0.14 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^6}{\text{mole}^2} \quad ; \quad b = 39.1 \frac{\text{cm}^3}{\text{mole}}$$

- N.B. il volume occupato da una mole di gas in condizioni normali è 22.4 litri:

$$\Rightarrow \quad b = 39.1 \text{ cm}^3 = 0.2\% \times 22.4 \text{ litri}$$

- La massa molare dell'azoto è 28 g/mole. Se tutta la massa venisse concentrata nel volume  $b$  si avrebbe:

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{28}{39.1} = 0.72 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

molto vicina alla densità dell'azoto liquido (0.80 g/cm<sup>3</sup>)

- $b$  si può utilizzare per stimare il volume di una singola molecola:

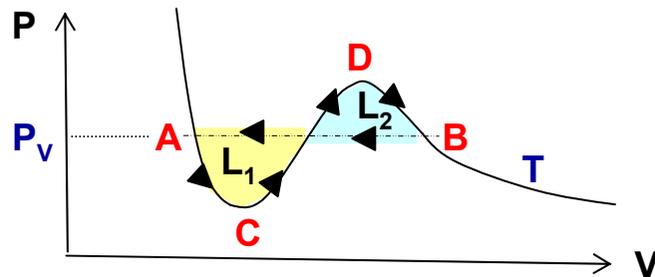
$$V_{\text{molecola}} = \frac{b}{N_A} = \frac{39.1}{6.02 \cdot 10^{23}} = 6.50 \cdot 10^{-23} \frac{\text{cm}^3}{\text{molecola}}$$

- Se immaginiamo che la molecola sia una sfera di diametro  $d$  contenuta in un cubo di spigolo  $d$ , si ha:

$$V_{\text{molecola}} = d^3 = 6.50 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3 \Rightarrow d = 4 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 4 \text{ \AA}$$

che è una stima ragionevole del diametro di una molecola.

# Equazione di van der Waals e transizioni di fase

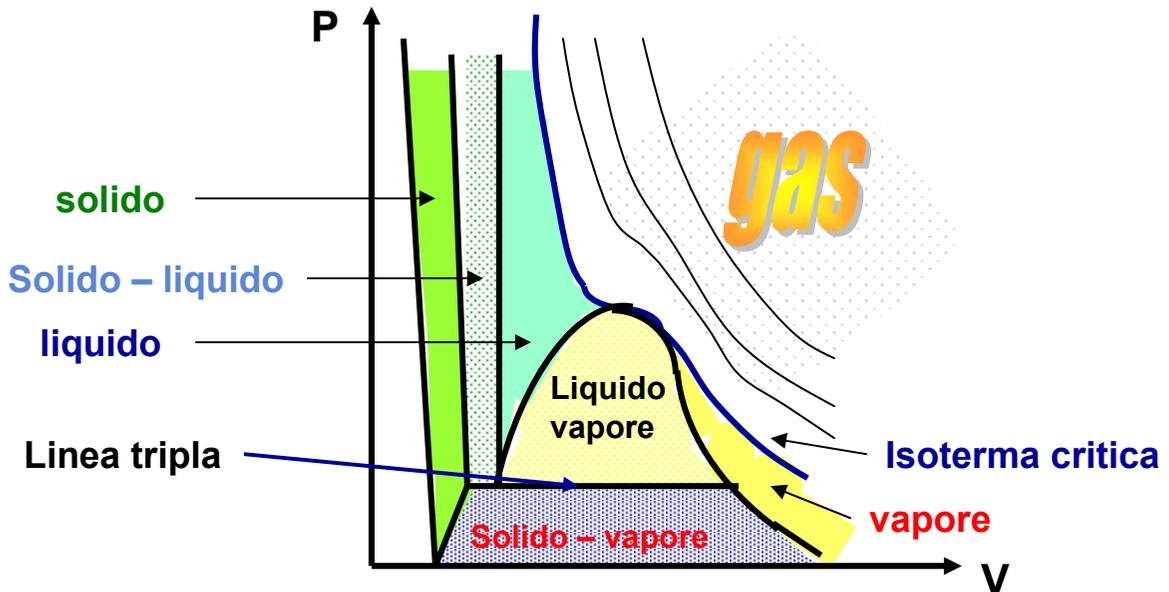


- Come abbiamo detto l'equazione di van der Waals non riproduce la regione della transizione di fase caratterizzata dal tratto orizzontale a P costante.
- Tuttavia la curva di van der Waals ad una data temperatura T può essere utilizzata per avere delle informazioni sulla posizione del tratto orizzontale avente tensione di vapore  $P_v$ .
- Infatti la pressione  $P_v$  sarà tale che le due aree  $L_1$  e  $L_2$  racchiuse dalla curva di van der Waals a temperatura T e dalla isobara a pressione  $P_v$  e temperatura T siano esattamente le stesse.
- Per dimostrare ciò immaginiamo una trasformazione ciclica lungo il percorso A-C-D-B-A percorso come indicato in figura.
- Avremo:  $\Delta S = 0$  e  $\Delta U = 0$  dato che entropia ed energia interna sono due funzioni di stato e la loro variazione in una trasformazione ciclica è nulla.
- Occorre inoltre considerare che lungo tutto il ciclo la temperatura non cambia, perché sia la curva reale che la curva di van der Waals sono isoterme alla medesima temperatura T.
- Avremo pertanto: 
$$\Delta S = \oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \oint \delta Q = \frac{1}{T} \cdot Q = 0 \quad \Rightarrow Q = 0$$
- Dal primo principio abbiamo:  $0 = \Delta U = Q - L \Rightarrow Q = L \Rightarrow L = 0$
- Il lavoro totale è pari alla somma delle due aree  $L_1$  e  $L_2$ . Guardando la figura si nota come il sottociclo  $L_1$  è percorso in senso antiorario, mentre il sottociclo  $L_2$  è percorso in senso orario. Quindi i due lavori hanno segno opposto. Affinché il lavoro totale sia nullo è necessario che le due aree siano uguali, cioè:

$$|L_1| = |L_2|$$

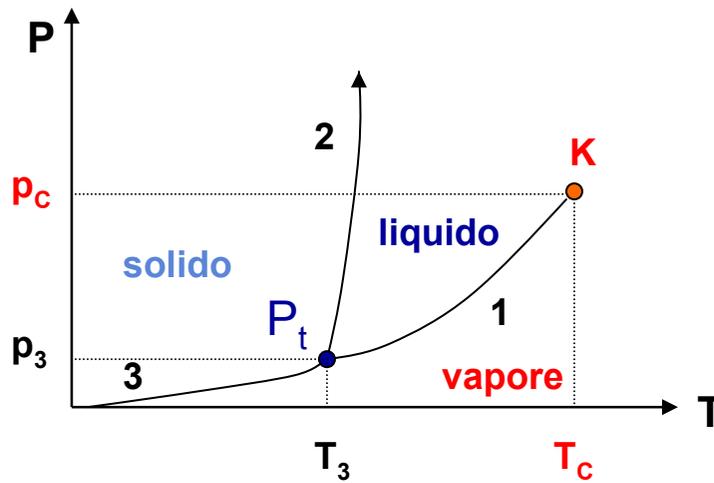


# Passaggio di stato vapore-solido



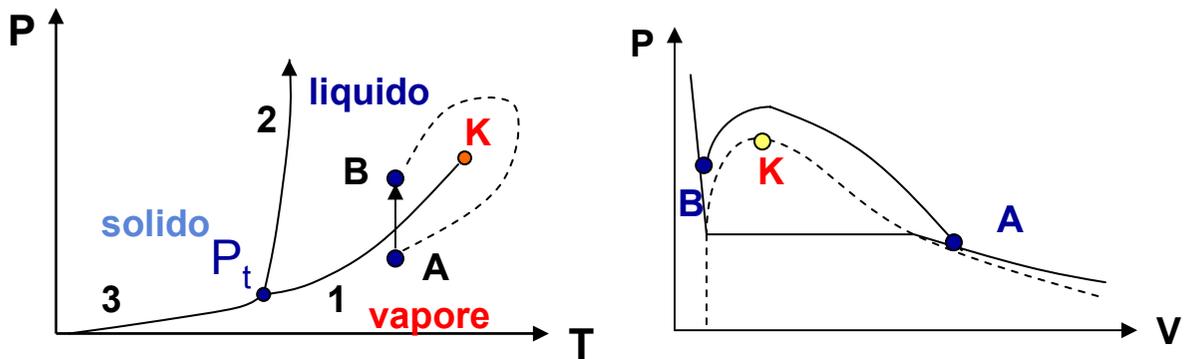
- Continuando lo studio del comportamento dei gas, si nota che comprimendo il vapore ad una temperatura inferiore ad una data temperatura  $T_3$  (temperatura di punto triplo), il vapore passa direttamente alla fase solida.
- Durante questo passaggio di stato la pressione rimane costante come nel caso della transizione vapore-liquido. Anche in questo caso la larghezza del tratto orizzontale è funzione della temperatura alla quale avviene il passaggio di stato.
- Variando opportunamente la pressione alla quale è sottoposto un solido ad una temperatura inferiore alla temperatura del punto triplo, avviene il passaggio di stato dalla fase solida a quella di vapore. Questo fenomeno si chiama sublimazione. Ad esempio la naftalina a pressione e temperatura ambiente passa direttamente dalla fase solida a quella di vapore.
- L'isoterma tripla a temperatura  $T_3$  separa la regione della transizione vapore-liquido da quella della transizione vapore-solido. Nel tratto orizzontale chiamato linea tripla a temperatura  $T_3$  e pressione  $P_3$  è possibile la coesistenza simultanea delle tre fasi solida, liquida e di vapore.

# Diagramma delle fasi



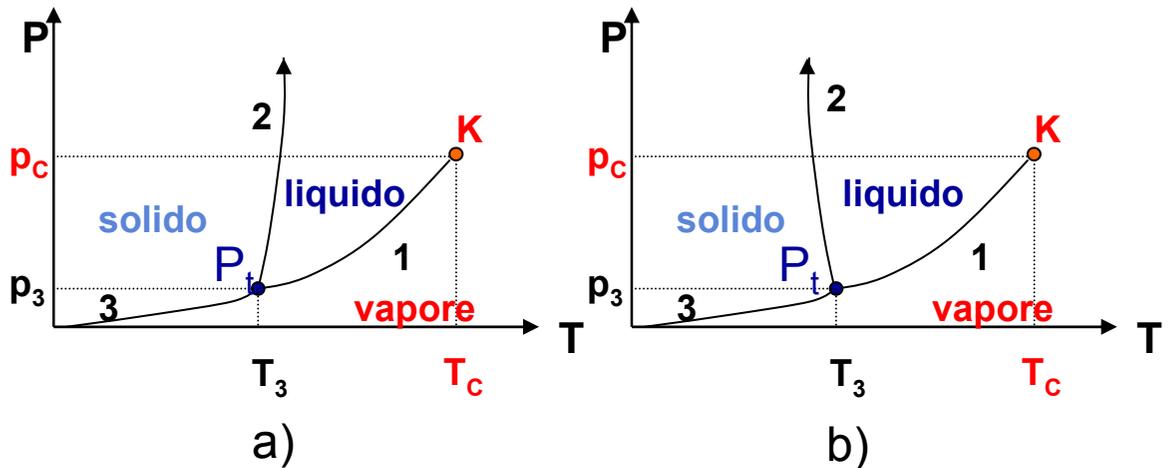
- Un modo complementare di descrivere le transizioni di fase di una data sostanza è il diagramma delle fasi in cui si rappresenta la pressione in funzione della temperatura.
- Nella realizzazione di questo grafico si suppone che il volume a disposizione del gas rimanga costante. Per realizzare ciò si mette ad esempio la sostanza in un recipiente sigillato a pareti rigide in cui sia stato fatto preventivamente il vuoto.
- Per ogni punto del piano (P,T) può esistere solo una singola fase della sostanza, eccetto sulle linee dove avviene la transizione di fase.
- Data una particolare pressione, dal grafico si può risalire alla temperatura alla quale avviene la transizione e viceversa.
- Nel punto triplo  $P_t$  si ha la coesistenza simultanea delle tre fasi: solida, liquida e di vapore. Questo avviene soltanto per una data coppia pressione-temperatura caratteristica di ogni sostanza, che può essere usata quindi per la taratura assoluta di un termometro.

# Diagramma delle fasi



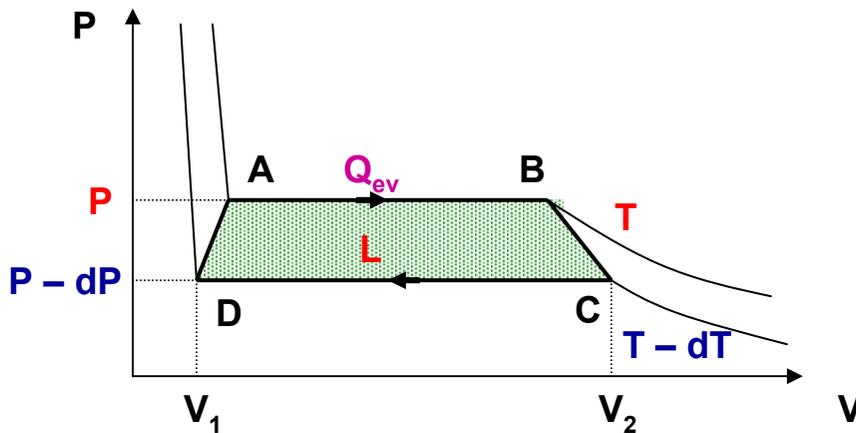
- Consideriamo due stati alla stessa temperatura, uno in fase di vapore A e l'altro in fase liquida B.
- Si può passare da **A** a **B** comprimendo il fluido a temperatura costante: le due fasi si separano, divengono distinte l'una dall'altra e si ha la transizione di fase.
- Esiste tuttavia un altro modo per passare da **A** a **B**: si comprime dapprima il gas aumentando contemporaneamente la temperatura; giunti al di sopra della temperatura critica, si continua a comprimere raffreddando il gas.
- In questo modo si arriva di nuovo al punto **B** aggirando il punto critico **K**. In questo caso non c'è in alcun punto un cambiamento brusco di fase. La sostanza rimane sempre omogenea e non è possibile decidere dove il gas si sia trasformato in liquido.
- Questo è possibile perché nell'intorno del punto critico, la densità del vapore è circa uguale a quella del liquido e le due fasi sono praticamente indistinguibili.
- I corpi solidi (cristallini) si differenziano dai liquidi per l'anisotropia. Nel solido, a differenza che nel liquido, esistono direzioni privilegiate. Di conseguenza la transizione tra queste due fasi non può mai avvenire in maniera continua, come invece può accadere tra liquido e gas. Non può quindi esserci un punto critico sulla curva di coesistenza liquido-solido. Il ramo **2** della curva prosegue indefinitamente.

# Diagramma delle fasi



- Nella figura **a)** è rappresentata la curva di coesistenza liquido-solido per il caso dei corpi che si dilatano passando dallo stato solido a quello liquido. Questo è il caso usuale.
- Nella figura **b)** sono rappresentati i pochi casi, tra cui quello molto importante dell'acqua oppure la ghisa, in cui la densità del liquido è maggiore di quella del solido. Come vedremo questo comporta che la pendenza della curva che rappresenta la transizione solido-liquido è negativa ed ha l'andamento mostrato in figura.
- Pur essendo possibile definire varie relazioni, ricavabili per via teorica o empirica, con una validità limitata a particolari condizioni, non esiste nessuna equazione di carattere generale che permetta di descrivere le curve delle transizioni di fase nel piano (P,T), ad esempio che metta in relazione la tensione di vapore con la temperatura.
- In termini generali è però possibile definire un'equazione differenziale esatta che dà, ad esempio, la pendenza della curva **1** che collega la tensione di vapore di un liquido alla sua temperatura  $T$ . Questa relazione è nota come equazione di Clausius-Clapeyron.

# Equazione di Clausius-Clapeyron



- Ricaviamo ora la formula che mette in relazione la pendenza della curva dell'equilibrio delle fasi (cioè la derivata della pressione di equilibrio in funzione della temperatura) con il calore latente corrispondente e la variazione di volume della transizione.
- Consideriamo ad esempio la transizione liquido-vapore. Nella figura sono mostrate due isoterme, una alla temperatura  $T$  ed una alla temperatura più bassa di un infinitesimo  $T - dT$ .
- Supponiamo che la massa della sostanza sia unitaria (1 kg). Il volume occupato è allora il volume specifico, pari all'inverso della densità.
- La sostanza si trova inizialmente nella fase liquida nello stato **A**, alla pressione pari alla tensione di vapore ed è contenuta in un recipiente chiuso in contatto termico con una sorgente termica a temperatura  $T$  (in realtà occorre variare anche il volume in modo tale da far evaporare la sostanza a temperatura costante).
- Cedendo calore alla sostanza questa comincerà ad evaporare senza che la pressione vari. Il sistema è composto di due fasi, liquida e vapore, in equilibrio tra loro. Il punto rappresentativo dello stato si muove nel grafico sulla retta **AB**. Il calore assorbito è il calore di evaporazione  $Q_{ev}$ .

# Equazione di Clausius-Clapeyron

- Una volta portato il sistema in **B**, lo si fa passare allo stato **C** mettendolo a contatto con una sorgente a temperatura **T – dT**.
- Si comincia ora a sottrarre calore ed il vapore comincia a liquefare fino a quando raggiunge il punto **D** dove si è trasformato completamente in liquido. Questa trasformazione avviene di nuovo a pressione costante, dove la tensione di vapore saturo vale **P – dP**.
- Il ciclo si chiude mettendo di nuovo la sostanza a contatto con la sorgente a temperatura **T**. Si suppone che le quattro trasformazioni siano tutte reversibili.
- Il ciclo percorso è un ciclo di Carnot. Infatti esso è composto da due isoterme e da due trasformazioni in cui viene scambiato un calore infinitesimo che possiamo trascurare rispetto a quello scambiato nelle isoterme.
- Il lavoro (infinitesimo) del ciclo è dato dall'area del ciclo stesso che, a parte infinitesimi di ordine superiore, vale

$$dL = (V_2 - V_1) \cdot dp$$

dove  $V_1$  è il volume (specifico) del liquido e  $V_2$  quello del vapore.

- Dal ciclo di Carnot si ha:

$$\eta = \frac{L}{Q_{ev}} \quad \text{dove} \quad \eta = \frac{T - (T - dT)}{T} = \frac{dT}{T}$$

e ricordando che  $Q_{ev} = \lambda_F \cdot 1 \text{ kg} = \lambda_F$

Inoltre si assume che  $\lambda_F(T) = \lambda_F(T - dT)$

# Equazione di Clausius-Clapeyron

- Partendo quindi dalla relazione  $Q_{ev}=L/\eta$  e sostituendo le varie espressioni per  $Q_{ev}$ ,  $L$  e  $\eta$ , si ottiene l'equazione di Clausius-Clapeyron:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda_{ev}}{T \cdot (V_2 - V_1)}$$

- Questa relazione, ricavata nel caso della transizione liquido-vapore, è valida in generale per tutte le transizioni di fase.
- In generale sia il calore latente  $\lambda$  e sia i volumi specifici  $V_2$  e  $V_1$  sono funzioni della temperatura, quindi la relazione sopra scritta non è sufficiente da sola per fare l'integrazione e ricavare  $p(T)$ .
- Tuttavia si possono trarre delle considerazioni generali. Osserviamo che la pendenza della curva d'equilibrio è inversamente proporzionale alla differenza dei volumi delle fasi. Quindi tale pendenza è piccola per l'evaporazione, dato che il volume del vapore è molto più grande, tipicamente tre ordini di grandezza, di quello del liquido. La pendenza è invece molto grande, cioè la curva  $p(T)$  è molto ripida per la fusione di un solido, dato che la differenza tra i volumi specifici del solido e del liquido è piccolissima.
- Nel caso dell'acqua, alla temperatura di fusione (273.15 K) i volumi del solido (ghiaccio) e del liquido sono:  
 $V_{sol} = 1.09 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$  e  $V_{liq} = 1.00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ . Dato che  $\lambda_F=334 \text{ kJ/kg}$ , si ha  $dP/dT \approx -140 \text{ atm/K}$ .
- La pendenza negativa è una peculiarità dell'acqua ed è all'origine del fenomeno del rigelo. Il ghiaccio dei ghiacciai si trova a temperatura inferiore allo zero Celsius. La parti del ghiacciaio appoggiate alla roccia, ad esempio alle pareti di una strettoia nella valle che è il letto del ghiacciaio, si trovano a pressioni elevate (a causa del peso del ghiacciaio a monte). La temperatura di fusione si abbassa ed il ghiaccio in parte fonde. L'acqua che si forma passa sotto la strettoia, dove trova pressioni più basse. E rigela. Il ghiacciaio quindi si muove come se fosse di materiale plastico.

# Tensione di vapore versus T

- Nel caso della transizione liquido – vapore è possibile, con qualche approssimazione, ricavare un'espressione della funzione  $p(T)$ , che dà la dipendenza della tensione di vapore in funzione della temperatura.
- Il volume specifico del gas è molto maggiore di quello del liquido, quindi nell'equazione di Clapeyron si può trascurare quest'ultimo.
- A temperature sufficientemente basse (cioè lontane dalla temperatura critica), la densità del vapore saturo diviene così bassa, che esso si comporta sostanzialmente come un gas ideale. Il volume della massa unitaria (1 kg) è quindi pari a:

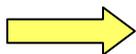
$$V_g = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{1 \cdot R \cdot T}{M \cdot P} \quad (M = \text{massa molare})$$

- Con queste approssimazione l'equazione di Clapeyron diventa:

$$\frac{dp}{p} = \frac{\lambda_{ev} M}{R} \frac{dT}{T^2}$$

- Considerando il calore latente di evaporazione indipendente dalla temperatura in un intervallo limitato di temperature, è possibile integrare l'equazione, ottenendo:

$$\ln p = -\frac{\lambda_{ev} M}{R \cdot T} + \text{cost}$$

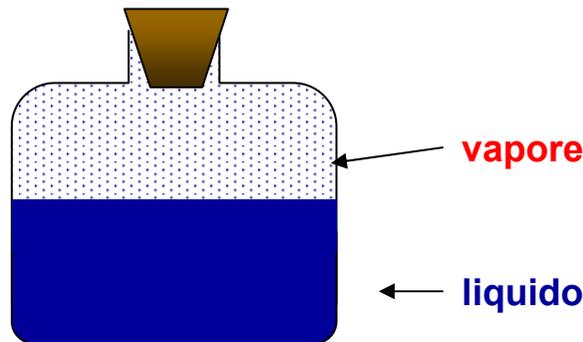


$$p = C \cdot e^{-\frac{\lambda_{ev} M}{R \cdot T}}$$

(C=costante di integrazione)

- Da questa formula si vede che la tensione di vapore cresce molto rapidamente all'aumentare della temperatura.

# Evaporazione



- Le molecole di un liquido si trovano in moto disordinato ed hanno ciascuna una data energia cinetica. L'energia cinetica media dipende dalla temperatura e a temperature ambiente normali essa non è sufficiente a far sì che le molecole escano dal liquido superando le azioni attrattive dovute alle molecole del liquido che si trovano sulla sua superficie.
- Ciò nonostante vi sono sempre alcune molecole che hanno individualmente una velocità abbastanza lontana dalla media in modo che la loro energia cinetica sia sufficiente a vincere la forza attrattiva e a causarne la fuga. In ciò consiste l'**evaporazione**.
- La perdita da parte del liquido di molecole ad energia cinetica superiore alla media conduce ad una riduzione dell'energia cinetica media stessa, cioè ad una diminuzione della temperatura. Qualora si voglia fare avvenire il processo a temperatura costante, è necessario fornire calore al sistema dall'esterno.
- Se il vapore prodotto è contenuto in un volume limitato al di sopra del liquido (vedi figura), alcune molecole del vapore verranno ad urtare la superficie liquida e saranno trattenute dalle altre molecole nella fase liquida (**condensazione**). Man mano che aumenta il numero di molecole nella fase gassosa (e quindi la pressione da esse esercitata) aumenta anche il numero di molecole che in un dato intervallo di tempo ritorna nella fase liquida.
- Ad un certo punto si stabilisce un equilibrio statistico tra il numero di molecole che dal liquido passano allo stato di vapore e viceversa. Questa è la cosiddetta condizione di **vapore saturo**. Nel caso in cui lo spazio al di sopra del liquido non sia limitato, la condizione di vapore saturo non potrà mai essere raggiunta e l'evaporazione continuerà indefinitivamente.

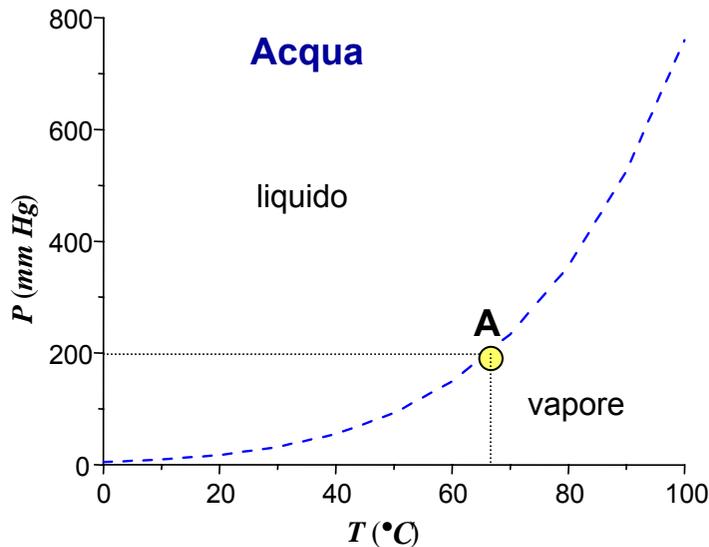
# Tensione di vapore

- La pressione del vapore saturo, chiamata anche tensione di vapore, come abbiamo visto è funzione della temperatura.
- Riportiamo in tabella come varia la tensione di vapore dell'acqua in funzione della temperatura:

<i>T(°C)</i>	<i>Pressione(mm Hg)</i>
-20	0.770
-10	1.947
0	4.579
10	9.205
20	17.51
30	31.71
40	55.13
50	92.30
60	149.2
70	233.5
80	355.1
90	525.8
100	760
140	2710
180	7514
260	35187
360	139880

- Nel caso in cui lo spazio al di sopra del liquido contenga altri gas, la condizione di equilibrio liquido-vapore si realizza come al solito quando un ugual numero di molecole passa dalla fase liquida a quella gassosa e viceversa.
- Di conseguenza l'equilibrio statistico della condizione di vapore saturo si raggiunge quando la pressione parziale del vapore uguaglia la tensione di vapore della sostanza per quella data temperatura.

# Coesistenza liquido – vapore



- I punti della curva rappresentano stati di equilibrio fra le due fasi. I punti del piano  $(P, T)$  a destra della curva rappresentano stati di vapore, quelli a sinistra stati liquidi.
- Se ad esempio lo stato del sistema è rappresentato dal punto A (di coordinate  $T=63$  °C e  $P=200$  mm Hg) e si innalza la temperatura, è necessario che la pressione del vapore vari in maniera ben precisa se si vuole continuare ad avere la coesistenza delle due fasi.
- Se si cercasse di innalzare la temperatura mantenendo costante la pressione del punto A, tutto il liquido passerebbe allo stato di vapore.
- Se viceversa si mantenesse costante la temperatura del punto A e si innalzasse la pressione, tutto il vapore condenserebbe passando allo stato liquido.

# Ebollizione

- Come abbiamo detto, all'aumentare della temperatura cresce la tensione di vapore. Se il riscaldamento viene condotto in condizioni in cui la pressione esterna è costante, come ad esempio il caso in cui il liquido confina con l'aria ambiente, si osserva sperimentalmente che ad una certa temperatura bolle di vapore vengono formate in tutto il liquido. Questo fenomeno si chiama **ebollizione** e la temperatura alla quale avviene è detta **temperatura di ebollizione**.
- Il fenomeno consiste nel fatto che l'evaporazione non avviene solo alla superficie esterna del liquido (come alle temperature più basse) ma anche all'interno del liquido in corrispondenza a superfici di discontinuità quali quelle create da particelle solide disperse nel liquido o bollicine di gas.
- Si riscontra che alla temperatura di ebollizione la tensione di vapore uguaglia la pressione esterna. Infatti quando la tensione di vapore è inferiore alla pressione esterna, che è anche uguale alla pressione presente in ciascun punto del liquido (trascurando effetti di gravità), una eventuale bolla di vapore formatasi all'interno del liquido non può espandersi e salire in superficie. Viceversa quando la tensione di vapore uguaglia la pressione esterna, la bolla di vapore riesce ad espandersi e per effetto della spinta di Archimede sale in superficie.
- Per determinare la temperatura di ebollizione di un liquido è sufficiente costruire la curva della sua tensione di vapore in funzione della temperatura e interpretare le pressioni come pressioni esterne che agiscono sul liquido.
- La temperatura di ebollizione di una sostanza semplice viene alterata se in essa si scioglie una seconda sostanza.

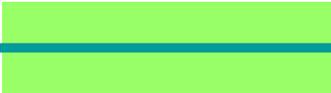
# Umidità relativa

- L'aria è costituita per il 78% da azoto e per il 21% da ossigeno, e da piccole quantità di altri gas, come l'argon, l'anidride carbonica e vapore d'acqua. La pressione esercitata dall'aria è la somma delle pressioni parziali esercitate da ciascuno dei vari gas da cui essa è costituita.
- Se a un dato volume di aria a una data temperatura si aggiunge altro vapore acqueo, la pressione parziale del vapore acqueo aumenta. Quando questa pressione parziale è uguale alla pressione di vapore a quella temperatura, si dice che l'aria è satura.
- In questo caso il vapore acqueo comincia a condensare trasformandosi in acqua allo stato liquido se la temperatura è superiore alla temperatura di fusione o in cristalli di ghiaccio (neve o brina) se la temperatura è inferiore alla temperatura di fusione.
- Il rapporto tra la pressione parziale del vapore acqueo e la tensione di vapore a una particolare temperatura è detto **umidità relativa** ed è espresso di solito sotto forma di percentuale:

$$[\text{umidità relativa}] = \frac{[\text{pressione parziale}]}{[\text{tensione di vapore}]} \times 100\%$$

- L'umidità relativa si può aumentare o aumentando la quantità di vapore acqueo nell'aria a una data temperatura o abbassando la temperatura e abbassando così la tensione di vapore.
- La temperatura a cui l'aria si satura di vapore acqueo, cioè la temperatura a cui l'umidità relativa è uguale al 100%, è detto **punto di rugiada**.
- Quando la superficie terrestre si raffredda di notte scendendo al di sotto del punto di rugiada a causa dell'irraggiamento, si forma la rugiada se il punto di rugiada è superiore a 0 °C, altrimenti si forma la brina se è inferiore a 0 °C.



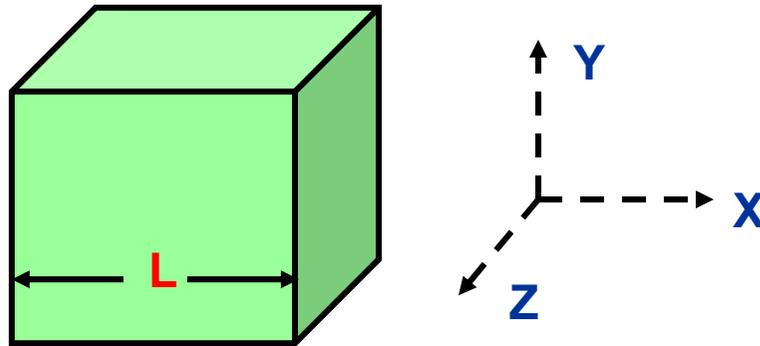


---

# Teoria cinetica

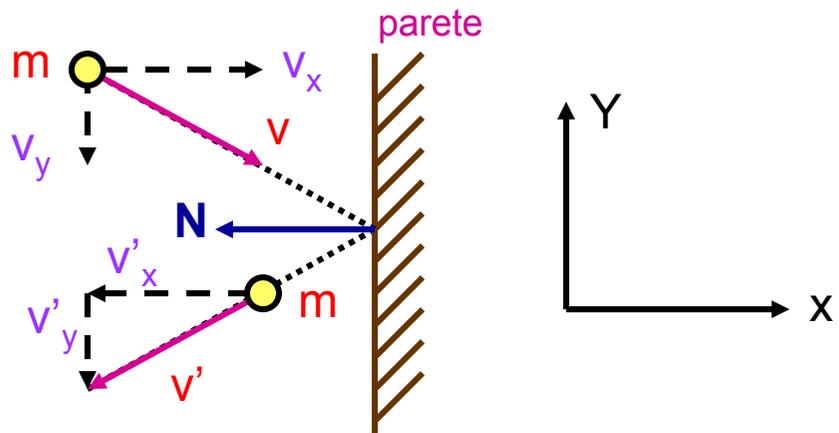
- Descrizione del modello
- Calcolo della pressione
- Calcolo del lavoro
- Distribuzione delle velocità di Maxwell
- Flusso delle molecole attraverso una superficie
- Cammino libero medio

# Descrizione del modello



- Consideriamo un gas contenuto in una scatola cubica di lato  $L$
- Immaginiamo un modello di gas perfetto, sviluppato nel corso del 1800, basato sulle seguenti ipotesi:
  - Le molecole del gas sono sferette rigide che compiono urti completamente elastici fra loro. Ad esse si applica la legge della meccanica di Newton.
  - Non si hanno interazioni a distanza tra le molecole, e le traiettorie tra due urti successivi sono rettilinee.
  - Le pareti del recipiente sono tali da garantire urti elastici, vale a dire che le pareti sono prive di attrito e non possono quindi scaldarsi per via degli urti.
  - La distribuzione spaziale delle molecole è mediamente uniforme, e le direzioni di moto delle molecole sono distribuite in modo isotropo. Non vi sono quindi direzioni privilegiate nello spazio in cui il gas è contenuto.
- Inoltre la densità del gas deve essere sufficientemente bassa da avere al più urti tra due molecole, ma mai urti tra tre o più molecole fra di loro. Questa affermazione diventa quantitativa introducendo il concetto di cammino libero medio delle molecole, che dovrà essere molto più grande della dimensione delle molecole, e nello stesso tempo dovrà essere molto più piccolo delle dimensioni del contenitore, altrimenti non si avranno affatto urti tra le molecole e non sarà possibile raggiungere l'equilibrio termico.

# Interpretazione della pressione nella teoria cinetica



- Consideriamo una molecola di massa  $m$  che urta contro una parete

- La parete può esercitare solo la forza normale  $N$  perché è priva di attrito

- Ricordate che: 
$$\vec{I} = \int_{t_i}^{t_f} \vec{F} \cdot dt = \Delta \vec{p} = \vec{p}_f - \vec{p}_i$$

$$mv'_y = mv_y \quad ; \quad mv'_x = -mv_x$$

- Quindi, dato che  $N$  è normale alla parete, anche  $I$  sarà normale, perciò solo la componente normale di  $p$  può variare.

- Inoltre, dato che per ipotesi l'urto è elastico, si conserva l'energia:

$$\frac{1}{2}mv'^2 = \frac{1}{2}mv^2$$

- Come conseguenza avremo:

$$\Rightarrow \begin{cases} \Delta p_x = -mv_x - mv_x = -2mv_x \\ \Delta p_y = 0 \\ \Delta p_z = 0 \end{cases}$$

# Pressione (segue ...)

- Ad una variazione di quantità di moto corrisponde un impulso della forza che l'ha provocata:

$$I_x = f_x^m \Delta t = \Delta P_x = -2mv_x$$

( $f_x^m$  è la componente x della forza che la parete esercita sulla singola molecola)

$$f_x^m = \frac{\Delta P_x}{\Delta t} = -\frac{2mv_x}{\Delta t}$$

- Per valutare l'intervallo di tempo  $\Delta t$  che intercorre tra un urto di una molecola con la parete ed il successivo, possiamo fare un'assunzione non corretta da un punto di vista statistico, ma che ha il pregio di essere semplice e di condurre al risultato finale corretto; assumiamo quindi che  $\Delta t$  sia pari al tempo che impiega la molecola per andare a rimbalzare contro la parete opposta e tornare indietro.

$$\Delta t = \frac{2L}{v_x}$$

- quindi:

$$f_x^m = \frac{\Delta P_x}{\Delta t} = -\frac{2mv_x}{2L/v_x} = -\frac{mv_x^2}{L}$$

- Per il principio di azione e reazione la forza che la molecola esercita sulla parete vale:

$$f_x = -f_x^m = \frac{mv_x^2}{L}$$

- La forza totale esercitata dal gas sulla parete è data dalla somma dei contributi di tutte le molecole:

$$F_x = \sum_{i=1}^N f_x^i$$

dove N è il numero totale di molecole del gas.

# Pressione (segue ...)

$$F_x = \sum_{i=1}^N \frac{m}{L} v_{xi}^2 = \frac{m}{L} \sum_{i=1}^N v_{xi}^2$$

- Introduciamo il valor medio del quadrato della componente x delle velocità definito come:

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{xi}^2$$

- In questo modo si ha:  $F_x = \frac{m}{L} \cdot N \cdot \overline{v_x^2}$

- La pressione esercitata dal gas sulla parete vale:

$$P = \frac{F_x}{S} = \frac{F_x}{L^2} = \frac{1}{L^2} \frac{m}{L} \cdot N \cdot \overline{v_x^2} = \frac{m}{L^3} \cdot N \cdot \overline{v_x^2}$$

- Il numero totale di molecole N del gas è pari a:  $N = n \cdot N_A$  dove n è il numero di moli del gas e  $N_A$  il numero di Avogadro

- Allora:  $P = \frac{m}{L^3} \cdot n \cdot N_A \cdot \overline{v_x^2}$

- Ricordando che m è la massa di una molecola, si ha che  $m \cdot N_A$  è uguale alla massa M di una mole di gas (massa molare). Inoltre  $L^3$  è il volume V del gas, quindi:

$$P = \frac{nM \overline{v_x^2}}{V}$$

- Per ogni molecola si ha:  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$

- Dato che ipotesi il gas è isotropo, la proiezione del valor medio del quadrato della velocità deve essere lo stesso qualunque sia la direzione scelta, quindi:

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$$

# Pressione (segue ...)

- Definiamo la velocità quadratica media  $v_{qm}$  nel modo seguente:

$$\overline{v^2} = v_{qm}^2 \Rightarrow v_{qm} = \sqrt{\overline{v^2}}$$

- Quindi la pressione è uguale a:

$$P = \frac{nMv_{qm}^2}{3V} \Rightarrow PV = \frac{nMv_{qm}^2}{3}$$

- Ricordando che per un gas perfetto vale  $PV = nRT$ , si ricava:

$$v_{qm} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

- Se ad esempio fissiamo una temperatura di 300 K, abbiamo le seguenti velocità quadratiche medie per alcuni gas:

Gas	M (g/mole)	$v_{qm}$ (m/s)
H <sub>2</sub>	2.02	1920
He	4.0	1370
N <sub>2</sub>	28	517
O <sub>2</sub>	32	483

- Come si può notare si ottengono delle velocità molto alte, ciò nonostante, vedremo più avanti, nei fenomeni di trasporto, quali ad esempio la diffusione, le velocità in gioco sono molto più piccole.

# Energia cinetica traslazionale

- L'energia cinetica media di una molecola è:

$$\bar{K} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N K_i = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2 = \frac{1}{N} \frac{1}{2} m \sum_{i=1}^N v_i^2$$

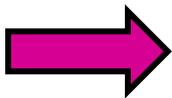
$$\Rightarrow \bar{K} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{1}{2} m v_{qm}^2$$

- Utilizzando la relazione trovata in precedenza  $v_{qm}^2 = \frac{3RT}{M}$

$$\bar{K} = \frac{1}{2} m \frac{3RT}{M}$$

- Ricordando che  $M/m = N_A$  (numero di Avogadro) abbiamo:

$$\bar{K} = \frac{3RT}{2N_A} \quad ; \quad \frac{R}{N_A} = k \text{ (costante di Boltzman)}$$



$$\bar{K} = \frac{3}{2} kT$$

- Da ciò si evince che la temperatura è una misura dell'energia cinetica media delle molecole.

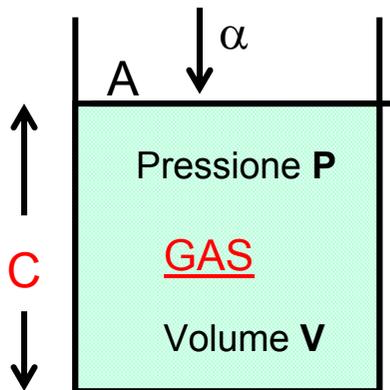
- **Energia interna:**

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2 \Rightarrow = N \bar{K} = [n \cdot N_A] \cdot \frac{3}{2} kT$$

- Dato che  $N_A \cdot k = R$ , si ha:

$$U = \frac{3}{2} nRT \quad (\text{gas monoatomico})$$

# Lavoro per comprimere il gas



Il pistone scorre senza attrito con velocità  $\alpha$ . Le pareti del cilindro sono adiabatiche.

$u$  = velocità media delle molecole nel cilindro.

- **Ipotesi:  $\alpha \ll u$ :** nel gas non si stabiliscano moti turbolenti e si può supporre che il centro di massa del gas sia sempre in quiete. (condizione affinché la compressione sia reversibile).
- Una molecola che si muove parallelamente all'asse del cilindro, impiegherà un tempo  $t = 2C/u$  tra un urto ed il successivo. Dato che il numero di molecole che si muovono lungo questa direzione è un terzo del numero totale  $n$  di molecole contenute nel cilindro, il numero di urti contro il pistone in un secondo è pari a:

$$v = \frac{1}{3} n \cdot \frac{1}{t} = \frac{1}{3} n \cdot \frac{u}{2C} = \frac{n \cdot u}{6C}$$

- Osserviamo cosa succede ad una molecola che urta il pistone nel sistema di riferimento in cui il pistone è fermo:
  - la molecola si avvicina al pistone con velocità  $u + \alpha$  e deve lasciare il pistone con la stessa velocità, altrimenti l'urto non sarebbe elastico.
  - Questo implica che relativamente al cilindro la molecola ha velocità  $u + 2\alpha$ .
  - Il cambio di energia cinetica della molecola ad ogni collisione con il pistone vale:

$$\Delta K_m = \frac{1}{2} m [u + 2\alpha]^2 - \frac{1}{2} m u^2 = 2m u \alpha + 2m \alpha^2 = 2m u \alpha \left( 1 + \frac{\alpha}{u} \right)$$

- Dato che per ipotesi  $\alpha/u$  è piccolo, esso può essere trascurato.

$$\Delta K_m = 2m u \alpha$$

# Lavoro per comprimere il gas

- Moltiplicando la variazione di energia cinetica che subisce una molecola nell'urto con il pistone per il numero di urti in un secondo, si ottiene la quantità di energia cinetica che il pistone fornisce al gas in un secondo:

$$\Delta K' = \Delta K_m \cdot v = 2m\alpha \cdot \frac{n \cdot u}{6C} = \frac{1}{3} \frac{mnu^2}{C} \alpha$$

- Ricordando che  $pV = nmu^2/3$  ( $V$  è il volume), si ottiene:

$$\Delta K' = \frac{1}{3} \frac{mnu^2}{C} \alpha = \frac{pV}{C} \alpha = \frac{pAC}{C} \alpha = pA\alpha$$

( $A$  è la superficie del cilindro).

- Nell'istante di tempo  $dt$ , il pistone si muove della distanza  $\alpha dt$ , di conseguenza il volume del gas cambia di:  $dV = A\alpha dt$ . In questo lasso di tempo l'energia impartita dal pistone al gas vale:

$$dL = \Delta K' \cdot dt = pA\alpha \cdot dt = p dV$$

abbiamo quindi ritrovato un risultato già noto. Ovviamente quanto detto si applica anche ad una espansione reversibile.

- Nel caso invece di una **compressione irreversibile**, il termine  $\alpha/u$  non può in linea di principio essere trascurato, quindi dobbiamo mantenerlo nell'espressione dell'energia fornita dal pistone al gas in un secondo:

$$\Delta K' = \Delta K_m \cdot v = \frac{1}{3} \frac{mnu^2}{C} \alpha \left( 1 + \frac{\alpha}{u} \right)$$

- Se indichiamo con  $P$  la pressione esercitata dal gas contro il moto del pistone, ne consegue che nel tempo  $dt$  la forza  $PA$  agisce lungo la distanza  $\alpha dt$ , quindi il lavoro fatto dal pistone sarà:

$$dL = PA\alpha \cdot dt = PdV$$

# Compressione irreversibile

- Tenendo sempre presente la relazione  $pV = nmu^2/3$ , dove  $p$  è la pressione che il gas eserciterebbe contro una parete in quiete, abbiamo la seguente relazione che esprime la quantità di energia fornita al gas dal pistone nel tempo  $dt$ , dove il gas viene compresso del volume  $dV$ :

$$dL = \frac{pV}{C} \alpha \left(1 + \frac{\alpha}{u}\right) \cdot dt = p \left(1 + \frac{\alpha}{u}\right) \cdot dV$$

- Questa energia deve essere uguale al lavoro fatto dal pistone contro il gas nello stesso intervallo di tempo. Uguagliando quindi le due espressioni si trova:

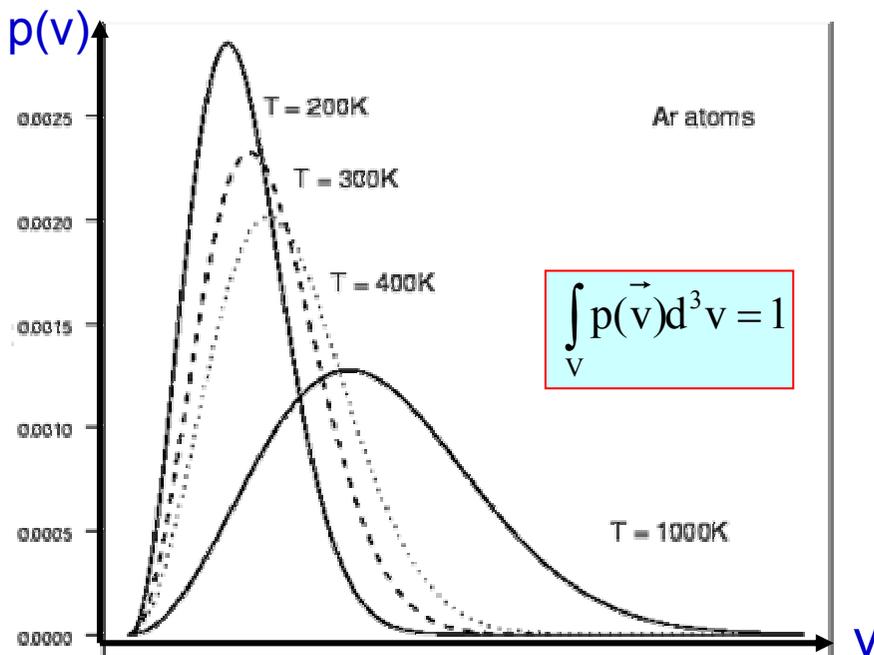
$$P \cdot dV = p \left(1 + \frac{\alpha}{u}\right) \cdot dV \quad \Rightarrow \quad P = p \left(1 + \frac{\alpha}{u}\right)$$

- Questo indica che la pressione  $P$  che il gas esercita contro il pistone mobile durante la compressione è più grande della pressione che avrebbe esercitato durante una compressione reversibile (ipotesi di pistone stazionario).
- In maniera analoga durante una espansione irreversibile ( $\alpha$  negativo) la pressione risulta minore.
- La conseguenza di ciò è che il lavoro fatto dal gas durante una compressione finita irreversibile, non può essere riguadagnato con una espansione irreversibile fatta alla stessa velocità. Quindi il gas al termine del ciclo irreversibile ha avuto un riscaldamento netto.
- Le stesse conclusioni si raggiungono con delle considerazioni basate esclusivamente sui principi della termodinamica.

# Distribuzione delle velocità molecolari

- Abbiamo trovato una relazione che lega la velocità quadratica media delle molecole di un gas con la sua temperatura.
- In realtà le singole molecole hanno una velocità che si discosta da quella media.
- Maxwell nel 1859 trovò la legge di distribuzione di queste velocità:

$$p(v) = 4\pi \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} \cdot v^2 e^{-\frac{Mv^2}{2RT}} \quad (M = \text{massa molare})$$



- All'aumentare della temperatura il picco (valore più probabile della velocità) si sposta verso velocità più elevate.
- Le curve sono normalizzate in modo tale che l'integrale della probabilità sia sempre uguale a 1.

# Funzione di distribuzione delle velocità di Maxwell

- Ricaviamo la funzione di distribuzione di Maxwell. Introduciamo dapprima alcune definizioni:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{dm}{dV} \quad (\text{Densità del gas})$$

$$dm = \rho(\vec{r}) \cdot dx dy dz \quad (\text{massa dell'elemento } dV)$$

$$m = \quad \text{massa di una molecola}$$

$$\eta(\vec{r}) = \frac{\rho(\vec{r})}{m} \quad (\text{densità di particelle})$$

$$dn = \eta(\vec{r}) \cdot dV \quad (\text{numero di particelle nell'elemento } dV)$$

$$n = \quad \text{numero di particelle per unità di volume}$$

- Da quanto esposto sopra, possiamo ricavare la funzione di distribuzione delle particelle nello spazio:

$$p(\vec{r}) = \frac{\eta(\vec{r})}{n}$$

- da ciò consegue che la probabilità di trovare una particella nell'elemento di volume  $dV$  vale:

$$p(\vec{r})dV$$

- Con la condizione di normalizzazione che l'integrale della probabilità esteso al volume unitario sia uguale a uno.

$$\int_{V=1} p(\vec{r})dV = 1$$

- Le molecole si muovono in uno spazio delle fasi a 6 dimensioni: 3 dimensioni spaziali e 3 dimensioni per la velocità. In questo contesto non siamo interessati alla distribuzione delle molecole nello spazio, in quanto per ipotesi esse sono distribuite in maniera omogenea, ma ci interessa la loro distribuzione nello spazio delle velocità.

# Maxwell (... segue ...)

- Introduciamo quindi una densità di particelle nello spazio delle velocità  $n(\mathbf{v})$ , in maniera analoga a quanto fatto per lo spazio tridimensionale. Di conseguenza il numero di particelle  $dn$  che hanno velocità compresa tra  $\mathbf{v}$  e  $\mathbf{v}+d\mathbf{v}$  nello spazio tridimensionale delle velocità, vale:

$$dn(\vec{v}) = \eta(\vec{v})d^3v = \eta(\vec{v})dv_x dv_y dv_z$$

- Introduciamo ora la funzione di distribuzione delle velocità  $p(\mathbf{v})$  definita nel modo seguente e con la normalizzazione indicata:

$$p(\vec{v}) = \frac{\eta(\vec{v})}{n} \quad \int_{\mathbf{v}} p(\vec{v})d^3v = 1$$

dove  $V$  è il volume unitario in quanto  $n$  rappresenta il numero di particelle per unità di volume.

- Se il gas non è sottoposto a sollecitazioni esterne, la distribuzione delle velocità deve essere isotropa, vale a dire che la funzione di distribuzione delle velocità  $p(\mathbf{v})$  deve essere funzione solo del modulo della velocità ma non della sua direzione.
- Dato che l'energia cinetica di una molecola vale  $\frac{1}{2}mv^2$ , cioè è anch'essa una funzione del modulo della velocità, allora ne consegue che la funzione di distribuzione delle velocità si può esprimere come una funzione dell'energia cinetica  $E$  delle molecole.
- Di conseguenza il numero di particelle  $dN$  comprese nell'elemento  $d^3v$  dello spazio delle velocità vale:

$$dn(\mathbf{v}) = n \cdot p(E)dv_x dv_y dv_z$$

che in coordinate polari si può scrivere:

$$dn(\mathbf{v}) = n \cdot p(E)v^2 \sin\theta d\theta d\varphi dv$$

# Maxwell (... segue ...)

- Dato che la  $p(E)$  non dipende dalle variabili angolari  $\theta$  e  $\varphi$ , queste due variabili si possono integrare:

$$dn(v) = n \cdot 4\pi \cdot p(E)v^2 dv$$

- Immaginiamo ora che due molecole aventi energie  $E_1$  e  $E_2$  urtino tra di loro, e che dopo l'urto abbiano energie  $E_1'$  e  $E_2'$ . La probabilità che ciò accada è proporzionale alla densità  $p(E_1)$  e alla densità  $p(E_2)$

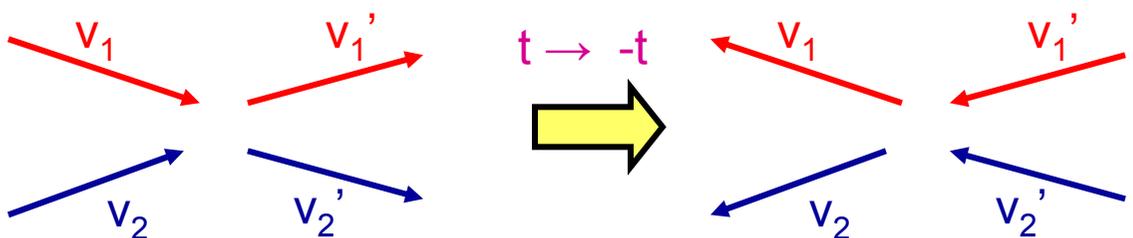
$$p = C \cdot p(E_1) \cdot p(E_2)$$

dove  $C$  è una costante di proporzionalità che dipende dal tipo di interazione che consideriamo. Nel caso di un urto puramente meccanico, essa dipende ad esempio dalle dimensioni delle molecole (sezione d'urto e/o parametro d'impatto).

- In maniera analoga si possono considerare due molecole aventi energie  $E_1'$  e  $E_2'$  che urtano tra di loro e abbiano dopo l'urto energie  $E_1$  e  $E_2$ . La probabilità che ciò accada è:

$$p' = C' \cdot p(E_1') \cdot p(E_2')$$

- L'urto elementare tra le due molecole è invariante per inversione temporale, vale a dire che se si "proietta" il film dell'urto al contrario, le due molecole ripercorrono le stesse traiettorie al contrario e si ottiene un urto perfettamente legittimo che soddisfa le proprietà di conservazione della quantità di moto e dell'energia cinetica.



Ne consegue che le proprietà "dinamiche" dei due urti devono essere le stesse, ovvero le due costanti  $C$  e  $C'$  devono essere identiche. Se così non fosse i due processi sarebbero distinguibili tra di loro.

# Maxwell (...segue ...)

- Non dimentichiamo ora che stiamo considerando un gas in equilibrio termodinamico. Questo significa che non può aumentare il numero di molecole di energia  $E_1'$  e  $E_2'$  a scapito di quelle di energie  $E_1$  ed  $E_2$  e viceversa. Ne consegue quindi che le due probabilità  $p$  e  $p'$  devono essere le stesse, e dato che anche  $C$  è uguale a  $C'$ , si ha:

$$p(E_1) \cdot p(E_2) = p(E_1') \cdot p(E_2')$$

- Nell'urto elastico l'energia cinetica delle due molecole si conserva:

$$E_1 + E_2 = E_1' + E_2'$$

- Ovvero se  $E_1' = E_1 + x \Rightarrow E_2' = E_2 - x$

- Di conseguenza:  $p(E_1) \cdot p(E_2) = p(E_1 + x) \cdot p(E_2 - x)$

- L'unica funzione che soddisfi questa condizione è:  $p(E) = Ae^{\alpha E}$  dove  $\alpha$  è negativo perché la funzione deve essere decrescente. Per convenzione si pone  $\alpha = -\beta$  ( $\beta > 0$ ):

$$p(E) = Ae^{-\beta E} = Ae^{-\beta \frac{1}{2}mv^2}$$

- Quindi:  $dn(v) = n \cdot 4\pi \cdot p(E)v^2 dv = 4\pi \cdot n \cdot Ae^{-\beta \frac{1}{2}mv^2} \cdot v^2 dv$

- Le costanti  $A$  e  $\beta$  vanno determinate imponendo delle condizioni al contorno:

A) normalizzazione (dove  $n$  è il numero di particelle per unità di volume)

$$\int_0^{\infty} dn(v) = \int_0^{\infty} 4\pi \cdot n \cdot Ae^{-\beta \frac{1}{2}mv^2} \cdot v^2 dv = n$$

B) Energia totale del gas (per unità di volume):

$$\int E \cdot dn(v) = \int_0^{\infty} 4\pi \cdot n \cdot A \left[ \frac{1}{2}mv^2 \right] e^{-\beta \frac{1}{2}mv^2} \cdot v^2 dv = \frac{3}{2}nkT$$

# Maxwell (... segue ...)

- Il risultato delle due condizioni al contorno dà per la densità di probabilità  $p(v)$  l'espressione seguente:

$$p(v)dv = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot v^2 dv$$

questa è la funzione di distribuzione delle velocità di Maxwell-Boltzman.

- La funzione presenta un massimo per il valore:  $v_0 = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$  questa è la velocità più probabile, il cui valore si può ricordare facilmente perché:

$$\frac{1}{2} mv_0^2 = kT$$

- Utilizzando la velocità più probabile, la funzione di distribuzione di Maxwell si può riscrivere nel modo seguente:

$$p(v)dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{v_0^3} e^{-\frac{v^2}{v_0^2}} \cdot v^2 dv$$

- Usando questa funzione di distribuzione, si può ricavare la velocità media (in modulo) delle molecole:

$$v_m = \int_0^{\infty} v \cdot p(v)dv = \frac{2}{\sqrt{\pi}} v_0 = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

- Mentre la velocità quadratica media introdotta in precedenza vale:

$$v_{qm} = \sqrt{\int_0^{\infty} v^2 \cdot p(v) dv} = \sqrt{\frac{3}{2}} v_0 = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

$$\Rightarrow v_{qm}^2 = \frac{3kT}{m} \Rightarrow \frac{1}{2} mv_{qm}^2 = \frac{3}{2} kT$$

# Funzione di distribuzione di Maxwell in funzione dell'energia

- Dalla distribuzione di Maxwell in funzione del modulo delle velocità si può ricavare la distribuzione in funzione dell'energia cinetica, con le seguenti sostituzioni:

$$v = \sqrt{\frac{2E}{m}} \quad \text{e} \quad v dv = \frac{1}{m} dE$$

- Da cui:

$$p(E)dE = 4\pi \left( \frac{1}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{E}{kT}} \cdot \sqrt{2E} dE$$

- Introducendo la variabile ridotta  $x=E/kT$ , si ha la funzione:

$$p(x)dx = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-x} \cdot \sqrt{x} dx$$

- Si può osservare che nella funzione di distribuzione di probabilità si possono identificare tre termini:

$$p(v)dv = \left\{ 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \right\} \cdot \left\{ e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \right\} \cdot \left\{ v^2 dv \right\}$$

Spazio delle fasi

Costante di normalizzazione

Probabilità di occupazione del livello energetico (statistica di Boltzman)

- La costante di normalizzazione assicura che l'integrale della  $p(v)$  esteso a tutte le velocità possibili sia uguale a 1.
- La statistica di Boltzman tiene conto della probabilità di occupazione di uno stato avente una data energia in funzione della temperatura del sistema.
- Infine lo spazio delle fasi tiene conto della molteplicità del livello energetico, vale a dire in quanti "modi" è possibile ottenere una configurazione che abbia la stessa energia. Nel nostro caso questo corrisponde al volume di una corteccia di sfera di raggio interno  $v$  e spessore  $dv$ . A tutti i punti di questo volume corrisponde la medesima energia  $\frac{1}{2}mv^2$ .

# Distribuzione di Maxwell per una componente della velocità

- Si supponga di concentrare l'attenzione sulla componente della velocità di una molecola in una particolare direzione, per esempio la direzione x. E' allora importante la seguente quantità che descrive una data specie di molecola:

$$g(v_x)dv_x \equiv$$

Numero medio di molecole (per unità di volume) che hanno la componente x della velocità compresa tra  $v_x$  e  $v_x+dv_x$  (quali che siano i valori delle altre componenti della velocità)

- Questo numero si ottiene sommando tutte le molecole che hanno la componente x della velocità compresa in questo intervallo:

$$g(v_x)dv_x = \int_{v_y} \int_{v_z} f(\vec{v})dv_x dv_y dv_z$$

- Per eseguire l'integrazione utilizziamo la distribuzione di Boltzman, indicando con C il fattore di normalizzazione:

$$\begin{aligned} g(v_x)dv_x &= C \int_{v_y} \int_{v_z} e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2+v_y^2+v_z^2)} dv_x dv_y dv_z \\ &= C e^{-\frac{m}{2kT}v_x^2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m}{2kT}(v_y^2+v_z^2)} dv_y dv_z \end{aligned}$$

- Il risultato dell'integrale si può includere in una nuova costante C' che si determina dalla normalizzazione:

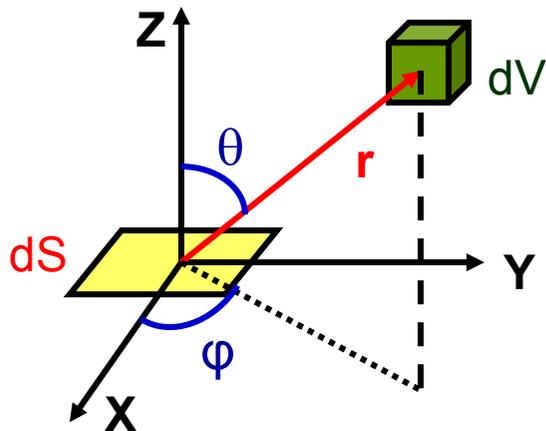
$$\int_{-\infty}^{\infty} g(v_x)dv_x = C' \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m}{2kT}v_x^2} dv_x = n$$

dove n è il numero di molecole per unità di volume.

- Il risultato dell'integrazione da:

$$g(v_x)dv_x = n \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} \cdot dv_x$$

# Flusso delle molecole attraverso una superficie S



- Calcoliamo il numero di molecole che incidono sulla superficie unitaria in un secondo facendo uso della distribuzione delle velocità di Maxwell.
- Prendiamo un elemento di superficie  $dS$ , e consideriamo un elemento di volume  $dV$ . Il numero di molecole contenute in  $dV$  è pari a  $ndV$ , dove  $n$  è il numero di molecole per unità di volume.
- L'elemento  $dV$  dista  $r$  dall'elemento di superficie  $dS$  ed è individuato dalle coordinate polari  $\theta$  e  $\varphi$ . In coordinate polari l'elemento di volume può essere scritto come:

$$dV = r^2 d\Omega dr \quad \text{dove} \quad d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$$

- Le molecole contenute in  $dV$  si muoveranno in tutte le direzioni dello spazio, e solo quelle dirette lungo  $\theta$  attraverseranno l'elemento di superficie  $dS$ . Per trovare la frazione  $R$  di queste molecole occorre trovare la frazione di angolo solido coperta dalla superficie  $dS$ :

$$R = \frac{dS \cos\theta}{4\pi r^2}$$

- Delle  $ndV$  molecole contenute nell'elemento  $dV$ , quelle che hanno velocità compresa tra  $v$  e  $v+dv$ , saranno:

$$dn = p(v)dv \cdot ndV = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot v^2 dv \cdot nr^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$$

# Flusso delle molecole attraverso una superficie S

- Per trovare tutte le molecole che attraversano l'elemento  $dS$  in un secondo dobbiamo integrare su tutto l'angolo solido al di sopra dell'elemento  $dS$  (cioè su metà angolo solido), quindi:

$$0 \leq \varphi \leq 2\pi \quad \text{e} \quad 0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}$$

mentre il limite massimo di integrazione su  $r$  dipende dalla velocità della molecola, infatti la molecola deve avere una velocità tale da raggiungere l'elemento  $dS$  entro un secondo dalla partenza (ovvero dal momento che ha subito un urto), quindi:

$$0 \leq r \leq v \cdot 1 \quad ; \quad 0 \leq v \leq \infty$$

- Per trovare quindi il flusso delle molecole attraverso l'elemento  $dS$  occorre integrare in  $\varphi$ ,  $\theta$ ,  $r$  e  $v$ :

$$n_{dS} = n dS \int_0^{\infty} p(v) dv \cdot \int_0^v \frac{r^2}{4\pi r^2} dr \int_0^{\pi/2} \sin\theta \cos\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi$$

- Si può verificare che:  $\int_0^v \frac{1}{4\pi} dr \int_0^{\pi/2} \sin\theta \cos\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{v}{4}$

- mentre  $\int_0^{\infty} v \cdot p(v) dv$  è uguale alla velocità media delle molecole  $\bar{u}$ ,

quindi:  $n_{dS} = \frac{n\bar{u}}{4} dS$

se dividiamo ora per l'elemento di superficie  $dS$ , otteniamo il numero di molecole che attraversano (o urtano) l'unità di superficie in un secondo, cioè il flusso delle molecole attraverso la superficie unitaria:

$$\Phi_S = \frac{n}{4} \bar{u} = \frac{n}{4} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

# Esempio di uso del flusso

Un veicolo spaziale con un volume  $V = 27 \text{ m}^3$  ha la cabina pressurizzata a  $P_0 = 1 \text{ atm}$  e mantenuta a una temperatura costante alla quale corrisponde una velocità molecolare media  $\bar{u} = 300 \text{ m/s}$ . Ad un certo punto del suo viaggio il veicolo spaziale viene colpito da un meteorite che produce un foro di area  $A = 1 \text{ cm}^2$ , dal quale comincia ad uscire l'aria contenuta nella cabina. Determinare quanto tempo occorre affinché la pressione all'interno della cabina scenda al valore  $(1/e) P_0 = 0.37 \text{ atm}$  (si assuma che la temperatura rimanga costante).



- A causa della perdita attraverso il foro, il numero  $N$  di molecole d'aria contenute nel veicolo spaziale varia come:

$$\frac{dN}{dt} = -\Phi_S \cdot A = -\frac{n}{4} \bar{u} \cdot A = -\frac{1}{4} \frac{P}{kT} \bar{u} \cdot A$$

$n = \text{numero di molecole per unità di volume}$

- Ricordando le relazioni:  $PV = NkT$  e  $n = \frac{N}{V} = \frac{P}{kT}$  si ricava:

$$\frac{kT}{V} \frac{dN}{dt} = -\frac{1}{4} \frac{P}{V} \bar{u} \cdot A \Rightarrow \frac{dP}{dt} = -\frac{1}{4} \frac{\bar{u} \cdot A}{V} P$$

- Integrando, ed introducendo la grandezza  $\tau$  così definita:  $\tau = \frac{4V}{A \cdot \bar{u}}$  si ha:

$$P = P_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}$$

- La pressione si riduce di un fattore  $1/e$  dopo un tempo pari a  $\tau$ , quindi;

$$\tau = \frac{4V}{A \cdot \bar{u}} = \frac{4 \cdot 27}{10^{-4} \cdot 300} = 3600 \text{ s} = 1 \text{ h}$$

- Da notare come il tempo caratteristico del fenomeno,  $\tau$ , non dipenda dalla pressione iniziale, ma dipende dalla velocità media  $\bar{u}$ , quindi gli astronauti potrebbero provare ad abbassare la temperatura dell'aria per far durare l'aria più a lungo oppure, ancora meglio, ridurre le dimensioni del foro.

# Cammino libero medio

- La velocità delle molecole dovuta all'agitazione termica è molto alta, dell'ordine di  $10^2 \div 10^3$  m/s. Ciò nonostante le velocità macroscopiche legate alle proprietà dei gas, quali ad esempio la diffusione, sono molto più basse. Questo è dovuto al fatto che nei gas reali non possiamo trascurare la densità, e quindi gli urti tra le molecole.
- Gli urti fra le molecole fanno sì che queste seguano una traiettoria spezzata (a zig zag). Per descrivere questo tipo di moto vengono introdotti due nuovi concetti: il cammino libero medio e la frequenza di collisione.
- Il cammino libero medio, che indicheremo con  $L$ , è la distanza media che una molecola percorre tra due collisioni. Esso può essere calcolato seguendo una molecola per un tempo sufficientemente lungo e facendo la media dei percorsi compiuti dalla molecola tra due urti successivi.
- Esso può anche essere determinato esaminando, ad un particolare istante di tempo, un numero molto grande di molecole che hanno appena subito una collisione, e trovando la distanza media percorsa da queste molecole prima di un'altra collisione. I due metodi sono statisticamente equivalenti se il numero di molecole in gioco è abbastanza grande. Nel linguaggio della meccanica statistica si dice che si sostituisce alla media temporale una media sull'ensemble.
- Conoscendo il cammino libero medio  $L$ , si può ricavare la probabilità che una molecola del gas percorra una distanza  $r$  senza aver subito un urto. Questa è pari a:

$$p(r) = e^{-\frac{r}{L}}$$

[questa formula si ricava con la stessa procedura utilizzata ad esempio per trovare la probabilità che una particella instabile avente una data vita media  $\tau$  sopravviva per un tempo  $t$ ]

# Cammino libero medio

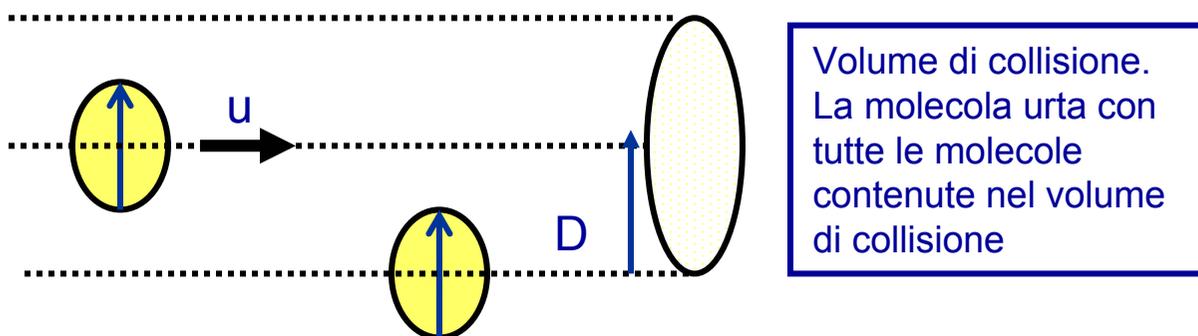
- La frequenza di collisione, che indicheremo con  $f$ , è il numero di collisioni che una molecola subisce per unità di tempo.
- I due concetti di cammino libero medio e frequenza di collisione sono intimamente legati. Infatti se indichiamo con  $\bar{u}$  la velocità media delle molecole del gas, il tempo medio tra due collisioni risulta:

$$\tau = \frac{L}{\bar{u}}$$

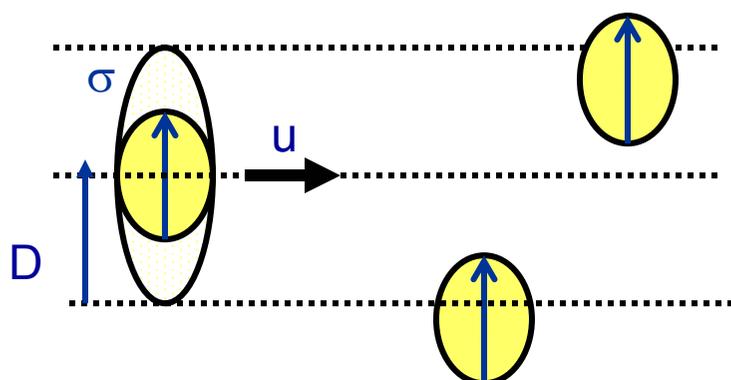
pertanto la frequenza di collisione  $f$  risulta pari a:

$$f = \frac{1}{\tau} = \frac{\bar{u}}{L}$$

- La valutazione del cammino libero medio si riduce quindi alla determinazione del numero medio di urti di una molecola in un secondo. La prima valutazione di questa grandezza risale a Clausius. In questa valutazione la probabilità che una molecola interagisca con un'altra è indipendente dalla storia passata della molecola.
- Immaginiamo che una molecola abbia diametro  $D$ , quindi si avrà un'interazione tra due molecole quando la distanza tra i loro due centri è minore di  $D$ .
- Il volume di collisione è rappresentato da un cilindro di raggio pari a  $D$ .



# Cammino libero medio



Stiamo facendo l'ipotesi che  $L \gg D$ . Essa è valida solo per i gas.

- Possiamo immaginare che una molecola sia al centro di un disco  $\sigma$  di raggio  $D$  che si muove nella direzione della velocità della particella.
- Avverrà un urto quando il centro di una seconda molecola si trova nel volume spazzato dal disco  $\sigma$ .

$$\sigma = \pi D^2$$

Sezione d'urto totale di diffusione

- In un tempo  $t$  il volume spazzato dal disco  $\sigma$  sarà uguale a:  $\sigma \mathbf{v} t$ , dove con  $\mathbf{v}$  indichiamo la velocità relativa di una molecola rispetto alle altre, da non confondere con  $\bar{u}$  che è la velocità media.
- Indichiamo con  $n$  il numero di molecole per unità di volume.
- Se il volume contiene almeno una molecola avverrà un urto. In questo caso il tempo  $t$  sarà uguale al tempo libero medio  $\tau$ .

$$(\sigma v \tau) \cdot n = 1 \Rightarrow \tau = \frac{1}{n \sigma v}$$

- L'inverso di  $\tau$  da la frequenza delle collisioni.

- Il cammino libero medio  $L$  è dato da:

$$L = \bar{u} \cdot \tau = \frac{\bar{u}}{v} \frac{1}{n \sigma}$$

poiché le molecole che si urtano si muovono entrambe, la loro velocità relativa media  $v$  è leggermente diversa dalla velocità media  $\bar{u}$  di una singola molecola.

# Cammino libero medio

- Per trovare la relazione tra  $u$  ed  $v$  consideriamo due molecole A e A' con velocità rispettivamente  $\vec{u}$  ed  $\vec{u}'$ . La velocità relativa di A rispetto ad A' è:

$$\vec{v} = \vec{u} - \vec{u}' \Rightarrow v^2 = u^2 + u'^2 - 2\vec{u} \cdot \vec{u}'$$

- Per trovare il valor medio della velocità relativa delle particelle, occorre fare la media di entrambi i membri della precedente relazione. Occorre ora distinguere due casi: si può assumere che tutte le particelle abbiano in modulo la stessa velocità ma direzioni diverse, oppure anche i moduli delle velocità possono assumere valori qualsiasi.

- **Vediamo il primo caso in cui i moduli delle velocità sono uguali:**

$$v^2 = u^2 + u'^2 - 2\vec{u} \cdot \vec{u}' = 2u^2 - 2u^2 \cos\theta = 2u^2 [1 - \cos\theta]$$

- Ricordando che  $\cos\theta = \cos^2 \frac{\theta}{2} - \sin^2 \frac{\theta}{2}$  si ha:

$$v^2 = 2u^2 [1 - \cos\theta] = 4u^2 \sin^2 \frac{\theta}{2} \Rightarrow v = 2u \cdot \sin \frac{\theta}{2}$$

- Per trovare il valor medio di  $v$  occorre fare la media su tutti i valori dell'angolo  $\theta$  tra i due vettori:

$$\bar{v} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} v \cdot d\Omega = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \left( 2u \cdot \sin \frac{\theta}{2} \right) 2\pi \cdot \sin\theta \, d\theta$$

- Ricordando che  $\sin\theta = 2\sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2}$  si ha:

$$\bar{v} = 2u \int_0^\pi \sin^2 \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} \, d\theta = \frac{4}{3} u \Rightarrow \frac{u}{\bar{v}} = \frac{3}{4}$$

- Quindi per il cammino libero medio nel caso di velocità di modulo uguale si ottiene:

$$L = \bar{u} \cdot \tau = \frac{3}{4} \frac{1}{n\sigma}$$

# Cammino libero medio

- **Nel caso in cui invece il modulo delle velocità delle molecole non sia lo stesso**, ma segua la distribuzione di Maxwell, occorre procedere nel modo seguente:

$$\vec{v} = \vec{u} - \vec{u}' \Rightarrow \bar{v} = \sqrt{u^2 + u'^2 - 2\vec{u} \cdot \vec{u}'}$$

- Per trovare il valor medio di  $v$  occorre utilizzare la distribuzione delle velocità di Maxwell, ma il calcolo è molto lungo. Utilizziamo quindi delle approssimazioni giustificate dal fatto che il risultato finale è lo stesso del calcolo completo.
- Calcoliamo dapprima il valor medio dei quadrati, e teniamo presente che  $\overline{\vec{u} \cdot \vec{u}'} = \overline{u \cdot u' \cos\theta} = 0$  perché il valor medio del coseno è zero per distribuzione casuali, quindi si ha:

$$\overline{v^2} = \overline{u^2} + \overline{u'^2}$$

- Approssimiamo ora il valore quadratico medio con il quadrato del valore medio:  $\overline{v^2} \approx \bar{v}^2$

$$\Rightarrow \bar{v}^2 \approx \overline{u^2} + \overline{u'^2} = 2\overline{u^2} \Rightarrow \bar{v} = \sqrt{2}\bar{u}$$

- Quindi il rapporto tra la velocità media delle molecole  $\bar{u}$  e della velocità relativa media  $\bar{v}$  è uguale a:

$$\frac{\bar{u}}{\bar{v}} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

- Quindi il cammino libero medio, per molecole che seguono la distribuzione di Maxwell, risulta:

$$L = \bar{u} \cdot \tau = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{n\sigma}$$

# Cammino libero medio e legge del gas perfetto

- L'equazione di stato di un gas ideale permette di esprimere  $n$  (numero di molecole per unità di volume) per mezzo della pressione  $p$  e della temperatura  $T$  del gas.

$$pV = n_{\text{moli}}RT = n_{\text{moli}}N_A kT \Rightarrow \frac{n_{\text{moli}}N_A}{V} = n$$

Numero di molecole per unità di volume

$$p = nkT \Rightarrow n = \frac{p}{kT}$$

- **Il cammino libero medio in un gas risulta allora inversamente proporzionale alla pressione:**

$$L = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{n\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{kT}{\sigma p}$$

- Stimiamo il cammino libero medio di un gas a pressione atmosferica e a temperatura ambiente (300 K). Usiamo come raggio molare tipico  $a \approx 10^{-8}$  cm

$$\Rightarrow \sigma = \pi[2a]^2 = 4\pi \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$$

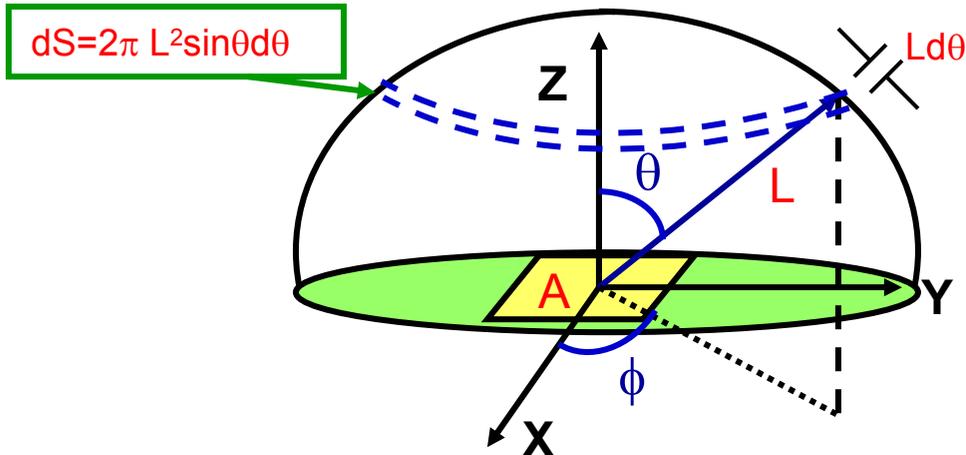
$$L = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{kT}{\sigma p} \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$$

- Si può notare come  $L$  sia molto maggiore del diametro molecolare.
- Ricordiamo che a temperatura ambiente la velocità media di gran parte dei gas è intorno a 400 m/s, per cui il tempo libero medio vale:

$$\tau = \frac{L}{u} \approx 5 \cdot 10^{-10} \text{ s}$$

- La frequenza di collisione è dell'ordine di 1 GHz (regione delle microonde)

# Distanza media da una superficie A



- Le molecole che attraversano l'elemento di superficie A hanno in precedenza subito un urto. La distanza media percorsa da una molecola prima di subire un altro urto è il cammino libero medio  $L$ .
- Quindi se facciamo l'ipotesi che le dimensioni lineari della superficie A siano molto minori di  $L$ , possiamo dire che in media attraversano la superficie A tutte le molecole che si trovano sulla semisfera di raggio  $L$  e che hanno la velocità diretta verso la superficie A, ovvero che forma un angolo  $\theta$  con l'asse  $z$ .
- Il numero di molecole che attraversano la superficie A ad un angolo  $\theta$  sarà proporzionale alla superficie  $dS$  dell'anello di sfera individuato da  $\theta$  e dalla proiezione della superficie A lungo la direzione  $\theta$ .

$$dN_{\theta} = C \cdot A_{\perp} \cdot dS = C \cdot A \cos \theta \cdot 2\pi L^2 \sin \theta d\theta$$

- Ci interessa ora trovare la quota media  $z$  di queste molecole.

$$\bar{z} = \frac{\int_0^{\pi/2} z \cdot dN_{\theta}}{\int_0^{\pi/2} dN_{\theta}} = \frac{\int_0^{\pi/2} L^2 \cos^2 \theta \cdot \sin \theta d\theta}{\int_0^{\pi/2} \cos \theta \cdot \sin \theta d\theta} = \frac{2}{3} L$$

- Questo vuol dire che le molecole che attraversano la superficie A hanno avuto in media un urto ad una distanza  $2/3 \cdot L$  dalla superficie. Questo risultato verrà utilizzato più avanti nei fenomeni di trasporto.



# Fenomeni di trasporto

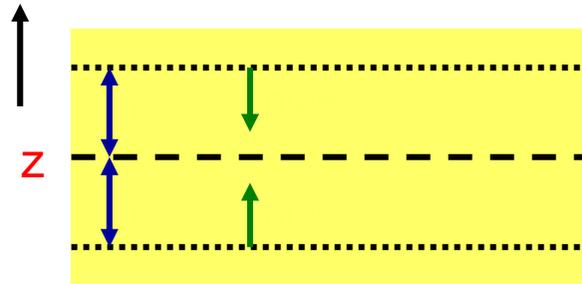
- Generalità sui fenomeni di trasporto
- Viscosità
- Conduzione del calore
- Diffusione
- Regimi di flusso del gas
- Portata e portata volumetrica
- Conduttanza
- Legge di Ohm della fluidodinamica

# Generalità sui fenomeni di trasporto



- La molecola che descrive nel gas la traiettoria AB, trasporta dal punto A al punto B massa, energia e quantità di moto.
- Se il gas si trova in equilibrio termico, ci sarà un'altra molecola che in media trasferirà la stessa quantità di energia dal punto B al punto A.
- Ma se il gas non si trova all'equilibrio, perché la densità non è la stessa in tutti i punti, oppure la temperatura (energia) o la quantità di moto non sono le stesse, il movimento caotico delle molecole tenderà a realizzare un trasferimento netto di massa, energia e quantità di moto da un punto all'altro del gas.
- Da un punto di vista sperimentale, cioè delle misure macroscopiche che si possono realizzare, è possibile individuare i seguenti tre fenomeni:
  - **Viscosità:** quando un gas ha un moto netto di insieme, con velocità di deriva non uniformi, si ha un fenomeno di attrito dovuto al trasporto di quantità di moto da un punto all'altro del gas. Il fenomeno è caratterizzato dal coefficiente di viscosità  $\eta$ .
  - **Conduzione del calore:** quando il gas non è all'equilibrio termico si ha un passaggio di energia dai punti più caldi a quelli più freddi. Esso è caratterizzato dal coefficiente di conduzione del calore  $k$  ed è regolato dalla legge di Fourier.
  - **Diffusione:** trasporto di massa da un punto del gas a densità più alta verso gli altri punti. Esso è caratterizzato dal coefficiente di diffusione  $D$  ed è regolato dalla legge di Fick.
- I tre fenomeni sono legati tra di loro ed i vari coefficienti macroscopici  $D$ ,  $k$  ed  $\eta$  sono legati al cammino libero medio  $L$  delle molecole.

# Flusso attraverso un piano nei fenomeni di trasporto



- Nell'analisi dei fenomeni di trasporto tramite la teoria cinetica dei gas, compare il flusso di molecole attraverso un piano alla quota  $Z$  e la distanza media dal piano alla quale le molecole hanno subito un urto.
- In precedenza abbiamo trovato, applicando in maniera rigorosa la teoria cinetica dei gas e la distribuzione di Maxwell:

$$\Phi_s = \frac{n}{4} \bar{u} \quad \text{e} \quad \bar{z} = \frac{2}{3} L$$

- Dato che nei fenomeni di trasporto interessa il prodotto di queste due grandezze:

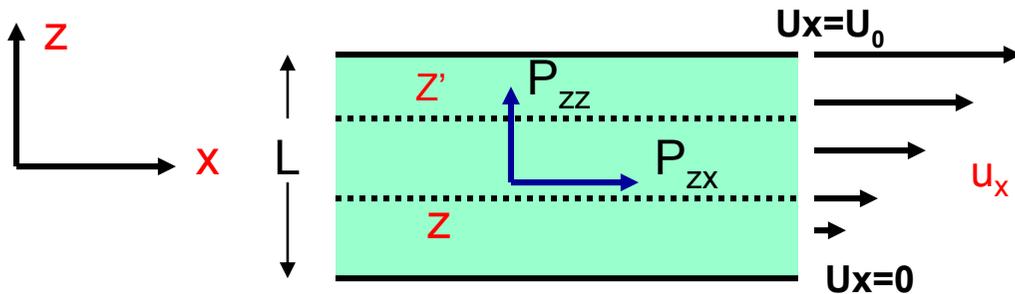
$$\Phi_s \cdot \bar{z} = \frac{n}{4} \bar{u} \cdot \frac{2}{3} L = \frac{n}{6} \bar{u} \cdot L$$

si può seguire un ragionamento semplificato che porta allo stesso risultato:

- Consideriamo un piano  $z$  come in figura. Nell'unità di tempo ci saranno  $n\bar{u}/6$  molecole che attraverseranno una unità di superficie del piano dal basso verso l'alto ed altrettante che lo attraverseranno dall'alto verso il basso (non consideriamo quindi il fatto che la direzione della velocità delle molecole è isotropa).
- Dalla definizione di cammino libero medio si deduce che in media le molecole che attraversano il piano dal basso hanno avuto in precedenza in media una collisione ad una distanza  $L$  al di sotto del piano (non consideriamo quindi il fatto che le molecole possono attraversare il piano  $z$  con un angolo). Il prodotto di queste due grandezze dà come in precedenza:

$$\Phi_s \cdot \bar{z} = \frac{n}{6} \bar{u} \cdot L = \frac{n}{6} \bar{u} \cdot L$$

# Viscosità e trasporto di quantità di moto

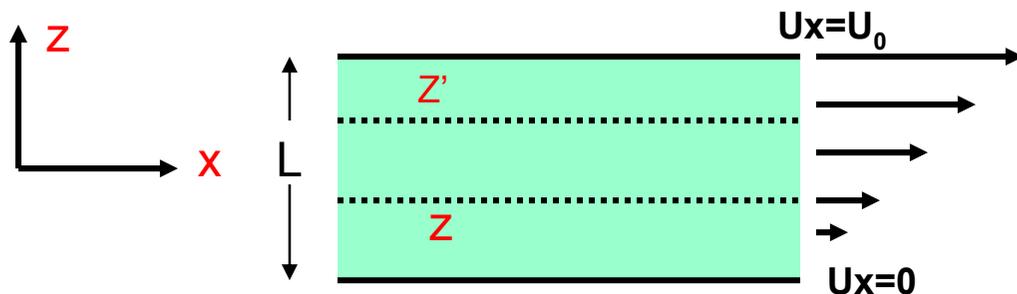


- Si consideri un fluido qualsiasi (liquido o gas) e si immagini in esso un piano la cui normale sia orientata lungo la direzione  $z$ . Il fluido al di sotto di questo piano esercita una forza media per unità di superficie (sforzo medio)  $\mathbf{P}_z$  sul fluido al di sopra di esso. Per la terza legge di Newton, il fluido al di sopra eserciterà uno sforzo  $-\mathbf{P}_z$  su quello al di sotto.
- Lo sforzo medio normale al piano, cioè la componente  $z$  di  $\mathbf{P}_z$  misura la pressione media  $p$  nel fluido. Quando il fluido è in equilibrio, cioè è fermo o si muove con velocità uniforme, per simmetria la componente media dello sforzo parallela al piano è nulla.
- Se abbiamo invece una situazione di non equilibrio come quella illustrata in figura, dove c'è un gradiente di velocità lungo l'asse  $z$ , compare nel fluido una componente dello sforzo parallela alla velocità di deriva del fluido, che tende a ristabilire una condizione di velocità uniforme. Il fluido presenta quindi una sorta di attrito che viene chiamato viscosità.
- In prima approssimazione esiste la seguente relazione tra lo sforzo parallelo ed il gradiente di velocità:

$$P_{zx} = -\eta \frac{\delta u_x}{\delta z}$$

- Questa relazione è ben soddisfatta sperimentalmente dalla maggior parte dei liquidi e dei gas se il gradiente di velocità non è troppo grande. La costante di proporzionalità  $\eta$  viene detta coefficiente di viscosità del fluido.

# Viscosità: esempio



- Un esempio di fluido in moto con un gradiente di velocità uniforme lungo l'asse  $z$  si realizza ad esempio ponendo il fluido tra due piastre, dove la piastra inferiore è ferma mentre la piastra superiore è in moto con velocità  $u_0$ . Il fluido immediatamente a contatto con la piastra superiore tende ad avere la stessa velocità della piastra, mentre il fluido a contatto con la piastra inferiore è fermo.
- Se l'altezza del fluido è  $L$ , possiamo assumere che il gradiente di velocità sia:

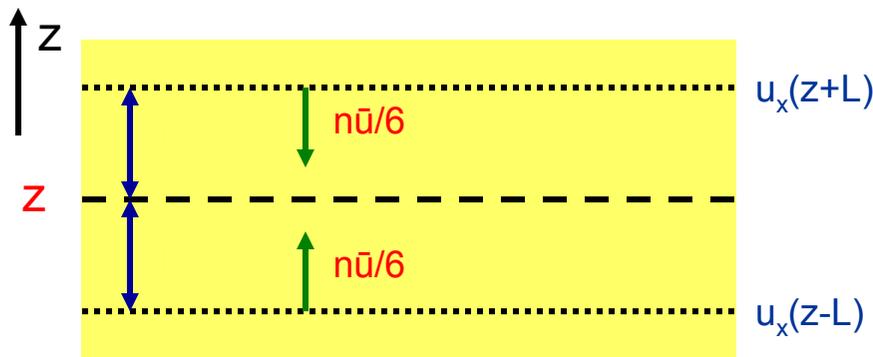
$$\frac{\delta u_x}{\delta z} = \frac{u_0}{L}$$

- Di conseguenza lo sforzo di taglio che il fluido esercita sul moto della piastra superiore vale:

$$P_{zx} = -\eta \frac{u_0}{L}$$

- Per ricavare la forza di attrito sulla piastra superiore occorre moltiplicare lo sforzo per la superficie della piastra a contatto con il fluido.
- Da notare che l'unità di misura della viscosità  $\eta$  è il  $\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$ . Un decimo di questa unità, indicata con  $P$ , si chiama **poise** in onore del fisico Poiseuille.

# Viscosità: gas rarefatto



- Supponiamo che il gas abbia una componente  $u_x$  della velocità media, che si suppone piccola rispetto alla velocità media termica delle molecole, e che sia funzione di  $z$ .
- Vi sono  $n$  molecole per unità di volume.  $1/3$  di queste saranno dirette lungo l'asse  $z$ . Metà di queste si muoveranno verso  $z$  positivo e l'altra metà nel verso opposto. Si supponga che tutte le molecole abbiano velocità pari alla velocità media  $\bar{u}$ .
- Consideriamo un piano  $z$  come in figura. Nell'unità di tempo ci saranno  $n\bar{u}/6$  molecole che attraverseranno una unità di superficie del piano dal basso verso l'alto ed altrettante che lo attraverseranno dall'alto verso il basso.
- Dalla definizione di cammino libero medio si deduce che in media le molecole che attraversano il piano dal basso hanno avuto in precedenza una collisione ad una distanza  $L$  al di sotto del piano (non stiamo considerando il fatto che le molecole possono attraversare il piano  $z$  con un angolo, ma il calcolo corretto conduce allo stesso risultato finale). Nel punto della collisione le molecole avevano in media la velocità di deriva pari a  $u_x(z-L)$ , che trasportano attraverso il piano  $z$ .
- La componente  $x$  della quantità di moto media trasportata per unità di tempo e per unità di superficie attraverso il piano verso l'alto è:

$$\frac{1}{6} [n \cdot \bar{u}] \cdot [m u_x(z-L)]$$

# Viscosità: gas rarefatto

- In maniera analoga si ricava la componente della quantità di moto trasportata attraverso il piano dalle molecole che lo attraversano dall'alto:

$$\frac{1}{6} [n \cdot \bar{u}] \cdot [\mu_x(z+L)]$$

- Sottraendo le due relazioni si ottiene il trasporto molecolare netto della componente x media di quantità di moto per unità di tempo e per unità di superficie dal di sotto al di sopra del piano, cioè lo sforzo  $P_{zx}$  descritto in precedenza:

$$P_{zx} = \frac{1}{6} [n \cdot \bar{u}] \cdot [\mu_x(z-L)] - \frac{1}{6} [n \cdot \bar{u}] \cdot [\mu_x(z+L)]$$

- ovvero:  $P_{zx} = \frac{1}{6} n \bar{u} \cdot [u_x(z-L) - u_x(z+L)]$

- Poiché il cammino libero medio  $L$  è molto più piccolo rispetto alle dimensioni in cui il gradiente di velocità varia apprezzabilmente, si può scrivere con buona approssimazione:

$$u_x(z+L) = u_x(z) + \frac{\delta u_x}{\delta z} L \quad ; \quad u_x(z-L) = u_x(z) - \frac{\delta u_x}{\delta z} L$$

- quindi:  $P_{zx} = \frac{1}{6} n \bar{u} \cdot \left[ -2 \frac{\delta u_x}{\delta z} \right] L \equiv -\eta \frac{\delta u_x}{\delta z}$

- Dove  $\eta = \frac{1}{3} n \cdot \bar{u} \cdot m \cdot L$

- Ricordiamo che  $n$  è il numero di molecole per unità di volume,  $\bar{u}$  è la velocità media delle molecole dovuta all'agitazione termica,  $m$  è la massa delle molecole e  $L$  è il cammino libero medio.

- Considerando la distribuzione delle velocità di Maxwell si ottiene lo stesso risultato per la viscosità

# Viscosità: gas rarefatto

- Riprendiamo la relazione trovata per  $\eta$  in un gas e ricordiamo l'espressione del cammino libero medio e della velocità media delle molecole che seguono la distribuzione di Maxwell:

$$\eta = \frac{1}{3} n \cdot \bar{u} \cdot m \cdot L$$

$$L = \bar{u} \cdot \tau = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{n\sigma}$$

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

- Sostituendo quindi l'espressione di L e  $\bar{u}$  nella relazione di  $\eta$  si ha:

$$\eta = \frac{2}{3} \frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{mkT}{\pi}}$$

- Come si può notare la **viscosità risulta essere indipendente da n, cioè non dipende dalla densità del gas, ma soltanto dalla temperatura**. L'indipendenza da n implica anche che, a parità di temperatura,  $\eta$  è indipendente anche dalla pressione. Questo risultato fu derivato per la prima volta da Maxwell nel 1860 e fu da lui confermato sperimentalmente.
- Questo risultato è valido però soltanto per gas rarefatti, dove il cammino libero medio è molto maggiore delle dimensioni delle molecole. Il gas però non deve essere troppo rarefatto, altrimenti non si hanno più urti tra le molecole ma soltanto con le pareti del recipiente, questo vuol dire che il cammino libero medio deve essere a sua volta molto minore delle dimensioni del recipiente.
- Per avere una stima numerica di  $\eta$  per gas a temperatura ambiente, si consideri l'azoto a 300 K, assumendo un diametro molecolare di 2 Å

$$m = \frac{28}{6 \times 10^{23}} = 2.4 \times 10^{-18} \text{ g} ; \quad \sigma \approx \pi d^2 = 1.2 \times 10^{-19} \text{ m}^2$$



$$\eta \approx 5 \times 10^{-5} \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}} = 5 \times 10^{-4} \text{ poise}$$

# Conduzione del calore

- Se abbiamo un gas lontano dall'equilibrio termico, vale a dire che le variabili intensive quali pressione, temperatura, densità non sono le stesse in tutti i punti del gas, il movimento caotico delle molecole e gli urti conseguenti tra di esse, tenderanno al raggiungimento dell'equilibrio termico.
- Prendiamo in esame cosa succede quando punti diversi del gas hanno diversa temperatura. La temperatura diversa implica densità diverse e quindi l'azione combinata della forza di gravità e del principio di Archimede fanno sì che nel caso si abbiano dei moti convettivi di molecole che tendono a ristabilire l'equilibrio termico. Questi moti corrispondono ad uno spostamento macroscopico di parte del gas da un punto ad un altro del contenitore. Il loro studio è pertinenza dell'idrodinamica.
- Supponiamo ora che il moto convettivo del gas non abbia luogo, o sia di molto ridotto, ad esempio perché la differenza di temperatura si ha lungo un piano orizzontale e non lungo un piano verticale. In questo caso si ha comunque il raggiungimento dell'equilibrio termico o comunque il passaggio di calore da un punto all'altro del gas, ma il meccanismo di base è dovuto alla conduzione del calore ed è simile a quanto analizzato nel caso della viscosità del gas.
- Da un punto di vista sperimentale risulta comunque molto difficile separare il contributo della conduzione da quello della convezione, dato che il campo gravitazionale è sempre presente. Ponendo però lo strato di gas più caldo sopra quello più freddo, lavorando a bassa pressione ed utilizzando strati di gas sottili, la convezione può essere trascurata rispetto alla conduzione.
- Se prendiamo in esame due grandi piani orizzontali di gas, quello superiore a temperatura  $T_1$  e quello inferiore a temperatura  $T_0$ , separati da una distanza  $d$ , la quantità di calore  $Q$  trasferita da un piano all'altro attraverso l'area  $A$  in un tempo  $t$ , assume la forma:

$$Q = KA \frac{T_1 - T_0}{d} t$$

# Conduzione del calore nei gas

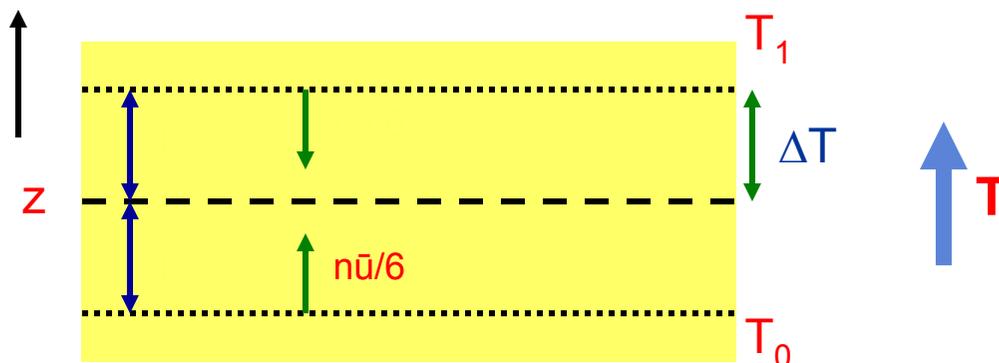
$$Q = KA \frac{T_1 - T_0}{d} t$$

- Questa relazione è identica alla relazione trovata per il flusso di calore unidirezionale in un solido. Lo stabilirsi di questa relazione indica che nei gas sono cessati tutti i fenomeni di convezione, e che K ha lo stesso significato di conducibilità termica trovato nel caso dei solidi. Sperimentalmente si trova che K è una costante caratteristica di ogni tipo di gas, funzione della temperatura del gas.
- Tuttavia, sebbene la conduzione di calore nei gas obbedisce alla stessa legge di quella nei solidi, essa è probabilmente dovuta ad un meccanismo completamente differente. Infatti la conducibilità nei gas aumenta all'aumentare della temperatura, mentre nei metalli diminuisce.
- Diamo il valore della conducibilità K per alcuni materiali:

Gas o sostanza	T [°C]	K [J/(mKs)]
aria	0	0.0238
Elio	0	0.142
Acqua (liquida)	0	0.599
Carta	..	0.125
Mattone	..	0.63
Alluminio	18	211
Rame	13	419
Argento	18	419

- Tramite l'ausilio della teorica cinetica è possibile ricavare un'espressione per K. Il procedimento è analogo a quello seguito per dedurre la relazione della viscosità. In questo caso però occorre considerare l'energia cinetica trasferita e non la quantità di moto.

# Conduzione del calore nei gas



- Assumiamo che il gas sia disposto in strati ortogonali all'asse  $z$  (verticale), e lo strato più caldo sia quello superiore. In questo modo la temperatura dipende solo da  $z$ .
- Quando si raggiunge uno stato stazionario, tanto calore entra in uno strato e tanto calore ne esce, in modo tale che la temperatura non cambi. Nel gas si stabilisce un gradiente costante di temperatura.

$$\frac{dT}{dz} = \text{cost.} \quad \Rightarrow \quad T(z) = T_0 + \frac{dT}{dz} z$$

- Statisticamente un terzo delle molecole si muove lungo l'asse  $z$ , queste sono le molecole che trasportano calore da uno strato all'altro (anche qui il trattamento statistico corretto si fa prendendo una direzione qualsiasi per la velocità delle molecole e facendo la media statistica appropriata, però questa dimostrazione semplificata da il risultato che si ottiene con il trattamento rigoroso).
- Consideriamo uno strato di gas dello spessore pari al cammino libero medio delle molecole  $L$ . La differenza di temperatura media sulle due facce di questo strato sarà:

$$\Delta T = \frac{dT}{dz} L$$

- Se ciascuna molecola ha una massa  $m$  ed il calore specifico del gas è  $C_v$ , la differenza di energia cinetica tra due molecole sui due lati dello strato vale:

$$\Delta E_k = mc_v \Delta T = mc_v \frac{dT}{dz} L$$

# Conduzione del calore nei gas

- Analogamente a quanto fatto in precedenza, possiamo assumere che  $1/6$  delle molecole si muovono lungo  $+z$  ed  $1/6$  nel verso opposto. Se indichiamo con  $n$  il numero di molecole per unità di volume e con  $\bar{u}$  la velocità media delle molecole, in un secondo avremo  $1/6n\bar{u}$  molecole che passeranno attraverso l'unità di superficie dall'alto verso il basso e che porteranno con sé la differenza di energia cinetica che abbiamo indicato in precedenza ed  $1/6$  di molecole che si muoveranno dal basso verso l'alto.

- Consideriamo ora il flusso di energia attraverso il piano a quota  $z$  indicato in figura. Le molecole che vengono dall'alto trasporteranno attraverso l'unità di superficie del piano ed in un secondo, l'energia:

$$E_k^+ = E(z) + \frac{1}{6} n\bar{u} \cdot mc_v \frac{dT}{dz} L$$

- $E(z)$  è l'energia che hanno le molecole nel punto  $z$ . Le molecole che attraversano il piano  $z$  dal basso verso l'alto trasportano l'energia:

$$E_k^- = E(z) - \frac{1}{6} n\bar{u} \cdot mc_v \frac{dT}{dz} L$$

- Il flusso netto di energia attraverso il piano è dato dalla differenza di queste due espressioni. Questa corrisponde al calore che attraversa l'unità di superficie per unità di tempo:

$$\frac{Q}{A \cdot t} = E_k^+ - E_k^- = \frac{1}{3} n\bar{u} \cdot mc_v \frac{dT}{dz} L$$

- Per definizione:  $\frac{Q}{A \cdot t} = K \frac{dT}{dz}$

- Quindi:  $K = \frac{1}{3} n\bar{u} \cdot mc_v L$

- A questa relazione si arriva anche tenendo conto nella maniera appropriata della distribuzione delle velocità e dei cammini liberi.

# Conduzione del calore nei gas

- Se ricordiamo la relazione trovata per la viscosità  $\eta$  abbiamo:

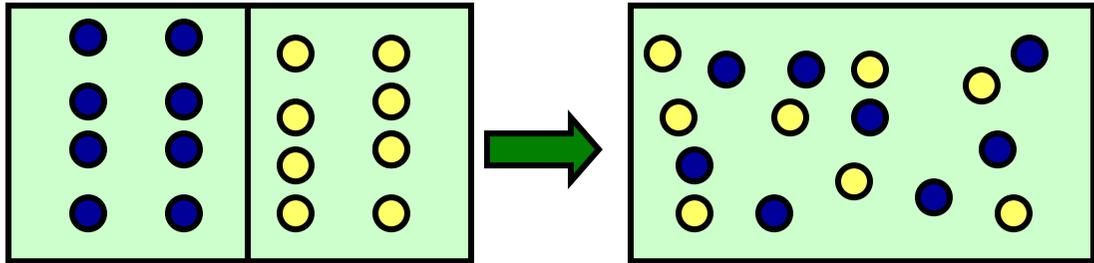
$$\eta = \frac{1}{3} n \cdot \bar{u} \cdot m \cdot L \quad + \quad K = \frac{1}{3} n \bar{u} \cdot m c_v L \quad \Rightarrow \quad K = \eta \cdot c_v$$

- La relazione trovata per  $K$  non è strettamente rigorosa, sebbene dia l'ordine di grandezza giusto per la conducibilità termica. Infatti sono stati trascurati diversi effetti:
  - In primo luogo la pressione del gas è costante, altrimenti si avrebbero dei moti convettivi nel gas, quindi dato che  $T$  varia da punto a punto, anche la densità  $n$  deve variare da punto a punto, e più esattamente deve decrescere all'aumentare della temperatura.
  - Inoltre la velocità media è una funzione della temperatura e quindi anche in questo caso non si può utilizzare un unico valore.
  - Il cammino libero medio varia anch'esso al variare della temperatura.
  - Infine nella trattazione rigorosa, che conduce alla stessa formula da noi trovata, si fa uso della distribuzione delle velocità di Maxwell, ma questa è valida solo per un gas in equilibrio termico, e quindi a rigore non può essere usata in questo caso.
  - Come ultima cosa, per le molecole non monoatomiche, occorre tener conto anche del contributo degli effetti rotazionali e vibrazionali al calore specifico.
- La trattazione rigorosa di tutti questi effetti conduce alla seguente relazione:

$$K = \left( 2.5 \frac{c_t}{c_v} + \frac{c_r}{c_v} \right) c_v \cdot \eta = \varepsilon \cdot \eta \cdot c_v$$

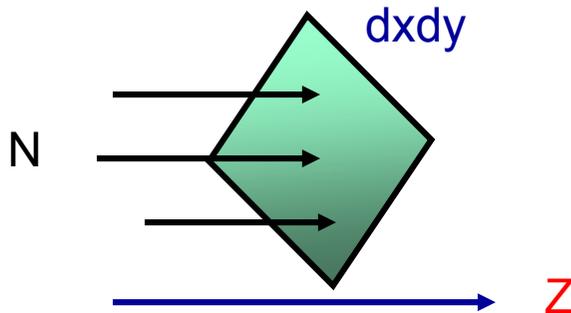
- Dove  $C_t$  è il calore specifico traslazionale e  $C_r$  il calore specifico rotazionale. In questa espressione non è incluso il contributo del calore specifico vibrazionale.
- Si può concludere che il successo della teoria cinetica nel predire la conducibilità termica è stato spettacolare, in particolar modo la predizione che essa **non dipende dalla pressione**. Tuttavia la difficoltà nella misura di  $K$  e le grandi incertezze teoriche nella predizione di  $\varepsilon$  rendono questo coefficiente poco utile nella valutazione del cammino libero medio.

# Diffusione



- Immaginiamo due gas diversi, aventi la stessa pressione, contenuti in due contenitori separati da un setto mobile. Nell'istante in cui viene rimosso il setto mobile, il primo gas comincerà lentamente a diffondere nel secondo contenitore e viceversa il secondo gas diffonderà nel primo contenitore, fino a raggiungere la condizione di equilibrio in cui i due gas saranno distribuiti in maniera uniforme in tutto il volume a disposizione.
- Questo fenomeno è noto come interdiffusione di due gas. La sua trattazione è abbastanza complessa e non verrà fatta in questi appunti. Se si presta però attenzione soltanto a uno dei due gas e si assume che l'altro gas costituisca una sorta di background attraverso il quale si diffonde il primo gas, la trattazione temporale della diffusione viene semplificata.
- Il fenomeno della diffusione naturalmente ha luogo anche quando consideriamo un gas formato da un solo tipo di molecole, ma dove la densità non è la stessa da punto a punto. In questo caso si parla di autodiffusione.
- La diffusione avviene anche nei liquidi e nei solidi, e le leggi generali che governano il fenomeno sono le stesse che nei gas, tuttavia le intense forze intermolecolari presenti nei liquidi e nei solidi, rendono la trattazione seguita nel caso dei gas inapplicabile a questi due stati della materia, come del resto avviene anche per la viscosità e la conduzione del calore.
- Nel caso della diffusione avremo quindi a che fare con un trasporto di massa.

# Autodiffusione

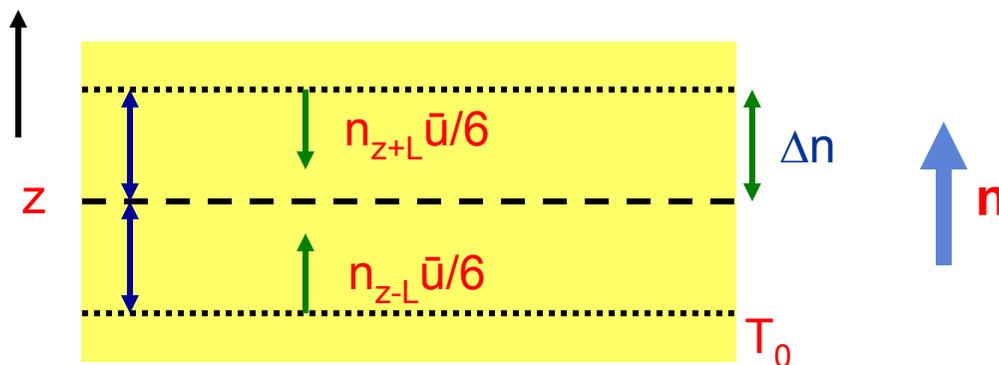


- Fissiamo quindi l'attenzione su un gas che diffonde attraverso un altro gas di background, oppure in maniera equivalente sull'autodiffusione. Da un punto di vista sperimentale si trova che, in regime stazionario, vale la seguente relazione:

$$dN_{dxdydt} = -D \frac{dn}{dz} dxdydt$$

- $dN$  è il numero di molecole che diffondono attraverso la superficie  $dxdy$ , normale all'asse  $z$ , nel tempo  $dt$ , ovvero è il flusso di molecole.
- $n$  è il numero di molecole per unità di volume (ovvero la densità o concentrazione che dir si voglia), quindi  $dn/dz$  esprime la variazione della densità delle molecole lungo l'asse  $z$ .
- $D$  è una costante di proporzionalità, chiamata coefficiente di diffusione, che dipende dal tipo di gas in questione nel caso di autodiffusione, oppure dai due gas nel caso in cui stiamo trattando della diffusione di un gas attraverso un altro.
- Come si vede dall'equazione, il processo di diffusione è dovuto alla presenza di un gradiente di concentrazione  $dn/dz$  diverso da zero. Nel caso in cui la temperatura sia costante, ovvero le molecole hanno tutte la stessa energia cinetica, ricordando che vale la legge  $p=nkT$ , un gradiente di concentrazione equivale ad un gradiente nella pressione parziale  $p$  del gas in esame.

# Autodiffusione



- Cerchiamo di ricavare ora il coefficiente di diffusione  $D$  nel caso più semplice dell'autodiffusione, facendo uso della teoria cinetica.
- Immaginiamo che sia stato raggiunto un regime stazionario, vale a dire che il flusso di molecole non varia in funzione del tempo. In queste condizioni  $dn/dz$  è costante, quindi si ha un gradiente lineare di concentrazione lungo l'asse  $z$ . Assumiamo inoltre che la concentrazione aumenta dal basso verso l'alto. Quindi le molecole diffonderanno dall'alto verso il basso.
- Consideriamo un piano  $dx dy$  alla quota  $z$ , e sia  $L$  il cammino libero medio delle molecole. Alla quota  $z+L$  e  $z-L$  avremo una concentrazione di molecole pari a:

$$n_{z+L} = n_z + \frac{dn}{dz} L \quad ; \quad n_{z-L} = n_z - \frac{dn}{dz} L$$

- Il numero di molecole che attraversano il piano  $dx dy$  dall'alto verso il basso, assumendo come al solito che  $1/6$  delle molecole si muova lungo la direzione negativa dell'asse  $z$ , tutte con velocità pari alla velocità media  $\bar{u}$ , sarà:

$$dN_{dt\downarrow} = -\frac{1}{6} n_{z+L} dx dy \bar{u} dt = -\frac{1}{6} \left( n_z + \frac{dn}{dz} L \right) dx dy \bar{u} dt$$

- Il segno  $-$  è dovuto al fatto che si è assunto positivo l'asse  $z$  lungo l'alto, in modo che il gradiente di concentrazione  $dn/dz$  sia anch'esso positivo.

# Autodiffusione

- In maniera analoga si ricava il numero di molecole che attraversano il piano  $dx dy$  dal basso verso l'alto:

$$dN_{dt\uparrow} = \frac{1}{6} n_{z-L} dx dy \bar{u} dt = \frac{1}{6} \left( n_z - \frac{dn}{dz} L \right) dx dy \bar{u} dt$$

- Il flusso netto di particelle attraverso il piano  $dx dy$  è dato dalla somma di questi due numeri:

$$dN_{dt} = dN_{dt\downarrow} + dN_{dt\uparrow} = -\frac{1}{3} dx dy \bar{u} L \frac{dn}{dz}$$

- Il numero di particelle che attraversano la superficie  $dx dy$  nell'unità di tempo è pari a:

$$dN_{dx dy} = -\frac{1}{3} dx dy \cdot \bar{u} L \frac{dn}{dz}$$

- Da un punto di vista sperimentale si ha la relazione:

$$dN_{dx dy} = -D \frac{dn}{dz} dx dy$$

- Ne consegue quindi:

$$D = \frac{1}{3} \bar{u} L$$

- Ricordando che  $\eta = \frac{1}{3} n \cdot \bar{u} \cdot m \cdot L$ , si ha:

$$D = \frac{\eta}{n \cdot m}$$

- Ma dato che il prodotto della massa della molecola  $m$  per il numero di molecole per unità di volume  $n$ , è pari alla densità  $\rho$ , si ha:

$$D = \frac{\eta}{\rho}$$

- Infine, ricordando l'espressione della velocità media  $\bar{u}$ , del cammino libero medio  $L$  e la relazione del gas perfetto  $p=nkT$ , si ha:

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad ; \quad L = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{n \cdot \sigma} \quad \Rightarrow \quad D = \frac{1}{p} \frac{1}{3\sigma} \sqrt{\frac{[kT]^3}{\pi m}}$$

- Quindi, come si vede, a parità di temperatura, il coefficiente di diffusione  $D$  è inversamente proporzionale alla pressione del gas.

# Riassunto sui fenomeni di trasporto

- Ricordiamo le tre leggi che abbiamo ricavato per i fenomeni di trasporto:

$$J_p = -\eta \frac{dv}{dz}$$

Legge del moto viscoso  
(trasporto di quantità di moto)

$$J_E = -K \frac{dT}{dz}$$

Legge di Fourier per la conduzione  
del calore (trasporto di energia)

$$J_n = -D \frac{dn}{dz}$$

Legge di Fick sulla diffusione  
(trasporto di materia)

- $J$  rappresenta rispettivamente il flusso di quantità di moto, di calore e di materia attraverso una superficie unitaria e per unità di tempo.
- Queste tre leggi hanno una validità sperimentale, nei limiti indicati in ciascun caso. Le tre quantità  $\eta$ ,  $K$  e  $D$  sono legate alle proprietà molecolare del gas.

Abbiamo ricavato le seguente relazioni:

$$\eta = \frac{1}{3} n \cdot \bar{u} \cdot m \cdot L$$

$$K = \frac{1}{3} n \bar{u} \cdot m c_v L$$

$$D = \frac{1}{3} \bar{u} L$$

dove  $n$  è il numero di molecole per unità di volume,  $m$  è la massa di una molecola,  $\bar{u}$  è la velocità media delle molecole,  $L$  è il cammino libero medio e  $C_v$  è il calore specifico del gas.

- Le misure sperimentali confermano le relazioni tra le tre grandezze previste dalla teoria cinetica.
- Da queste misure è possibile ricavare il cammino libero medio delle molecole e da questo il raggio molecolare. Dalla misura di una grandezza macroscopica si ricava quindi il valore di una grandezza microscopica.

# Regimi di flusso del gas e numero di Knudsen

- Vi sono delle situazioni sperimentali in cui un gas viene mantenuto in circolazione nel sistema. Ad esempio nel seguito del corso ci occuperemo dei sistemi da vuoto; in questo caso avremo a che fare con del gas che fluisce dal recipiente in cui si vuole fare il vuoto verso la pompa.
- il flusso di gas può essere suddiviso in tre regimi. Questi regimi vengono individuati dall'intervallo di valori di un parametro adimensionale noto come **numero di Knudsen** così definito:

$$K_n = \frac{L}{r}$$

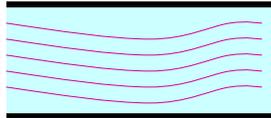
dove L è il cammino libero medio e r è una dimensione caratteristica del sistema in cui circola il gas, ad esempio il raggio di una condotta.

- I regimi di flusso del gas sono i seguenti:
- **Flusso viscoso:**  $K_n < 0.01$   
In questo caso il flusso d'insieme delle molecole è dominato dagli urti tra le molecole, mentre gli urti con le pareti del recipiente o della condotta giocano un ruolo secondario. Questa è la situazione tipica a pressione atmosferica oppure in regimi di basso vuoto (il cammino libero medio deve essere comunque sempre molto più grande delle dimensioni molecolari, altrimenti non vale più l'ipotesi di gas rarefatto).
- **Regime molecolare:**  $K_n > 1.0$   
In questo caso il cammino libero medio è maggiore delle dimensioni caratteristiche del sistema. Il flusso del gas è dominato dagli urti delle molecole con le pareti e gli urti tra le molecole stesse sono trascurabili. Questo regime inizia a stabilirsi in genere, come vedremo, per pressioni inferiori al Pascal.
- **Regime di transizione:**  $0.01 < K_n < 1.0$   
Per numeri di Knudsen intermedi il tipo di flusso non è completamente determinato.

# Regime turbolento e laminare, numero di Reynolds

- Nel caso di flusso viscoso si possono fare due ulteriori distinzioni: flusso laminare e flusso turbolento. I due regimi si distinguono, come vedremo, dal numero di Reynolds:

- **Flusso laminare:**

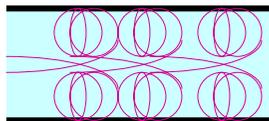


in questo tipo di moto la velocità del fluido non dipende dal tempo. Le linee di flusso non si intersecano ed il moto è irrotazionale. Questo tipo di moto può essere trattato sulla base dell'equazione di Poiseuille. Ad esempio questa equazione afferma che, per un fluido incomprimibile, il volume di fluido che attraversa nell'unità di tempo una sezione di un tubo di raggio  $R$ , di lunghezza  $l$ , avente una differenza di pressione  $\Delta P$  ai capi del tubo, vale:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi R^4 \Delta P}{8\eta l}$$

dove  $\eta$  è la viscosità del fluido. Un gas rarefatto non può essere trattato come un fluido incomprimibile, ma va notato come il flusso dipenda dalla differenza di pressione  $\Delta P$  ai capi del tubo.

- **Flusso turbolento:**



Nel caso di flusso laminare, il fluido tende a comportarsi come un mezzo continuo, mentre nel caso di flusso turbolento esso riassume la sua natura "discreta" ed ha dei comportamenti caotici anche a livello macroscopico. Il moto d'insieme del fluido è funzione del tempo e non è possibile predire il suo comportamento.

- Numero di Reynolds  $Re$ :  $Re = \frac{\bar{u} \cdot \rho \cdot d}{\eta}$

$\bar{u}$  = velocità media  
 $\rho$  = densità,  $\eta$  = viscosità  
 $d$  = dimensione caratteristica,  
ad es. diametro di un tubo

I due regimi possono essere caratterizzati dal numero di Reynolds. Per  $Re < 2000$  il flusso è laminare, mentre per  $Re > 2000$  il flusso tende ad essere sempre più turbolento.

# Portata Q

- Partiamo dalla legge di Fick che esprime il flusso di molecole che attraversano una superficie unitaria nell'unità di tempo:

$$\frac{dN}{dt \cdot dS} = -D \frac{dn}{dz}$$

dove n è il numero di molecole per unità di volume.

- Dalla legge dei gas perfetti si ha:  $p = nkT \Rightarrow dn = \frac{dp}{kT}$

- Quindi possiamo scrivere:

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{D}{kT} \frac{dp}{dz} dS \Rightarrow kT \frac{dN}{dt} = -D \frac{dp}{dz} dS$$

- Definiamo la portata Q nel modo seguente:

$$Q = kT \frac{dN}{dt}$$

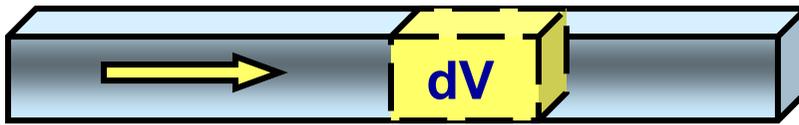
- La portata Q esprime la quantità di gas, o per meglio dire la quantità di energia trasportata dalle molecole di gas, che attraversa la superficie dS nell'unità di tempo.
- Se assumiamo che la temperatura del gas rimanga costante in tutto il sistema, ricordando l'equazione dei gas perfetti  $PV = NkT$ , si ha:

$$Q = kT \frac{dN}{dt} = \frac{d(NkT)}{dt} = \frac{d(PV)}{dt}$$

- L'unità di misura della portata è uguale a  $\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$  che è identica al Watt. Un'altra unità di misura utilizzata è  $\text{atm} \cdot \text{l} / \text{s}$
- Nei sistemi da vuoto la portata viene spesso misurata in **lusec** così definito:

$$\text{lusec} = \frac{\mu\text{m Hg} \cdot \text{l}}{\text{s}} \equiv \frac{\text{mTorr} \cdot \text{l}}{\text{s}}$$

# Portata volumetrica $\Sigma$



- Consideriamo un gas che fluisce lungo un condotto. Possiamo definire la portata volumetrica  $\Sigma$  che esprime il volume di gas che attraversa una sezione del condotto nell'unità di tempo.

$$\Sigma = \frac{dV}{dt}$$

- $\Sigma$  si misura in  $m^3/s$  o in altre unità equivalenti.
- Nel caso di un fluido incompressibile la portata volumetrica esprime anche la quantità di materia che fluisce nel condotto per unità di tempo. Nel caso dei gas invece la conoscenza del volume non è sufficiente per ricavare la quantità di gas, ovvero il numero di molecole, che fluisce attraverso la sezione.
- Se conosciamo la pressione  $P$  e la temperatura  $T$  che ha il volume di gas  $dV$  nel momento che attraversa la sezione del condotto interessata, possiamo risalire al numero di molecole attraverso l'equazione dei gas perfetti:

$$P \cdot dV = kT \cdot dN \Rightarrow P \cdot \frac{dV}{dt} = kT \cdot \frac{dN}{dt}$$

- Ricordando la definizione della portata  $Q$  abbiamo la seguente relazione tra la portata e la portata volumetrica:

$$P \cdot \Sigma = Q$$

- Come vedremo più avanti, le pompe da vuoto sono caratterizzate dalla velocità di pompaggio che esprime la portata volumetrica  $\Sigma$  attraverso l'ingresso della pompa. Essa si misura quindi in  $m^3/s$ . Come vedremo la velocità di pompaggio effettiva dipende invece anche dalla geometria del sistema nel quale si vuole fare il vuoto.

# Litri standard al secondo

- A volte per indicare le perdite di un sistema contenente gas, ad esempio un rivelatore di particelle, si usano come unità di misura i litri standard al secondo. Questo vuol dire che la pressione e la temperatura del gas che fuoriesce dal sistema devono essere normalizzati alla pressione standard di 1 atm (101323 Pa) ed alla temperatura standard di 273.15 K.
- Ricordiamo che la grandezza di interesse è sempre la quantità di gas che circola (o che fuoriesce dal rivelatore in questo caso), ovvero il numero di molecole. Il numero di molecole che escono per unità di tempo è uguale a:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{P}{kT} \frac{dV}{dt}$$

- La stessa quantità di gas a pressione e temperatura standard vale:

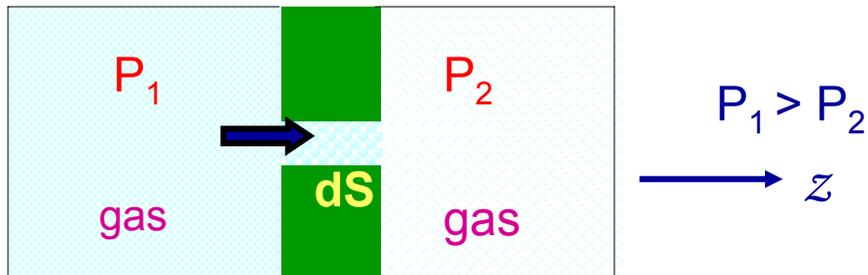
$$\frac{dN}{dt} = \frac{P_0}{kT_0} \left( \frac{dV}{dt} \right)^{\text{standard}}$$

- La quantità di gas che fuoriesce deve essere sempre la stessa, qualunque sia il modo di esprimere la portata volumetrica  $dV/dt$ ;, quindi:

$$\frac{P}{kT} \frac{dV}{dt} = \frac{P_0}{kT_0} \left( \frac{dV}{dt} \right)^{\text{standard}} \Rightarrow \left( \frac{dV}{dt} \right)^{\text{standard}} = \frac{P}{P_0} \frac{T_0}{T} \frac{dV}{dt}$$

- Occorre quindi fare sempre attenzione se la portata volumetrica di un sistema viene espressa in litri/secondo oppure in litri standard/secondo, ed apportare le correzioni opportune.
- il flusso di gas in un circuito viene misurato con degli strumenti chiamati flussimetri. Di solito questi strumenti sono calibrati per un particolare tipo di gas ed occorre fare attenzione se la loro misura è in litri standard oppure litri alla pressione di erogazione.

# Conduttanza



- Consideriamo un gas che si trova in due regioni di spazio distinte caratterizzate rispettivamente dalle pressioni  $P_1$  e  $P_2$ , dove ad esempio  $P_1$  è maggiore di  $P_2$ . Le due regioni comunicano tramite un foro di sezione  $dS$ .

- La differenza di pressione fa sì che vi sia un passaggio netto di molecole dalla regione a pressione maggiore a quella a pressione minore.

- In condizioni di gas rarefatto il numero di molecole che diffondono per unità di tempo attraverso il foro è regolato dalla legge di Fick:

$$kT \frac{dN}{dt} = Q = -D \frac{dp}{dz} dS$$

- Assumendo di essere in regime viscoso laminare, il gradiente di pressione  $dp/dz$  sarà comunque in qualche modo proporzionale alla differenza di pressione  $P_1 - P_2$ :

$$\frac{dp}{dz} \propto P_1 - P_2$$

- Quindi possiamo trovare la relazione seguente che lega la portata  $Q$  del gas alla differenza di pressione:

$$Q \propto D \cdot dS \cdot (P_1 - P_2) \Rightarrow Q = C \cdot (P_1 - P_2)$$

- La costante  $C$  si chiama conduttanza e tiene conto della geometria del sistema (sezione del foro, lunghezza, etc...) e delle proprietà del gas, quali ad esempio il coefficiente di diffusione  $D$ .

- Ricordando l'espressione di  $D$ , si può notare come in questo caso la conduttanza sia funzione anche della pressione, e quindi in queste condizioni non risulta molto utile.

$$D = \frac{1}{p} \frac{1}{3\sigma} \sqrt{\frac{[kT]^3}{\pi m}}$$

# Conduttanza in regime molecolare e legge di Ohm della fluidodinamica

- il flusso di un gas che ha un cammino libero medio comparabile con le dimensioni del condotto non segue più l'equazione di Poiseuille ed i vari coefficienti ricavati in precedenza quali la viscosità  $\eta$ , la conduttività termica  $K$  ed il coefficiente di diffusione  $D$ , perdono di significato.
- Knudsen nel 1908, studiando il flusso di un gas molto rarefatto attraverso dei capillari, trovò che esso può essere descritto da una relazione molto semplice.
- Supponiamo di avere un condotto che collega due recipienti alle pressioni rispettivamente  $P_1$  e  $P_2$ . Knudsen ha dimostrato che, nel caso di regime molecolare, vale la seguente relazione tra la portata  $Q$  (definita in precedenza) e la differenza di pressione:

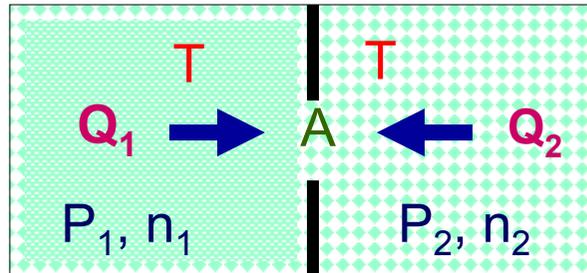
$$Q = C \cdot (P_1 - P_2)$$

dove  $C$  è la conduttanza introdotta in precedenza. Tuttavia, nella situazione di regime molecolare, **essa dipende soltanto dalla geometria del condotto** e non dipende dalle caratteristiche del gas e tanto meno dipende dalla sua pressione, a differenza invece del caso di flusso laminare, in cui si può ancora definire una conduttanza, ma essa è funzione della pressione.

- Questa relazione è nota come **legge di Ohm della fluidodinamica**, infatti possono essere fatte le seguenti analogie con la legge di Ohm  $\Delta V = R \cdot I$

Fluidodinamica	elettrodinamica	Fluidod.	Elettrod.
Differenza di pressione agli estremi del condotto	Differenza di potenziale ai capi del resistore	$\Delta P$	$\Delta V$
Portata	Corrente elettrica	$Q$	$I$
conduttanza	Inverso della resistenza elettrica	$C$	$1/R$

# Calcolo della conduttanza di un foro



- Calcoliamo la conduttanza nel caso di un recipiente separato in due scomparti da una parete sottile in cui esiste un foro sottile di sezione  $A$ . Nei due scomparti vi sono rispettivamente le pressioni  $P_1$  e  $P_2$  ed il numero di molecole per unità di volume  $n_1$  e  $n_2$ .
- il numero di molecole che attraversano il foro nell'unità di tempo si calcola utilizzando il flusso di particelle contro una parete ricavato in precedenza tramite la teoria cinetica e la distribuzione di Maxwell.

$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{1}{4} n_1 \bar{u} \cdot A \quad \frac{dN_2}{dt} = \frac{1}{4} n_2 \bar{u} \cdot A$$

- Il flusso netto attraverso il foro è dato dalla somma algebrica dei due flussi:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{dN_1}{dt} - \frac{dN_2}{dt} = \frac{1}{4} (n_1 - n_2) \bar{u} \cdot A$$

- Ricordando la definizione della portata  $Q = kT dN/dt$  e la legge dei gas perfetti  $P = nkT$ , si ha:

$$Q = \frac{1}{4} (P_1 - P_2) \bar{u} \cdot A$$

- Quindi la conduttanza  $C$  vale:

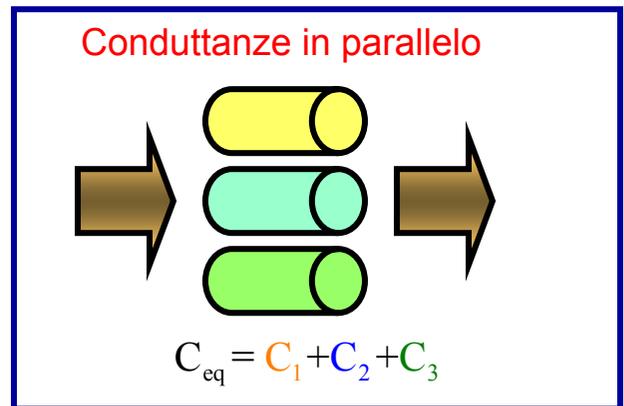
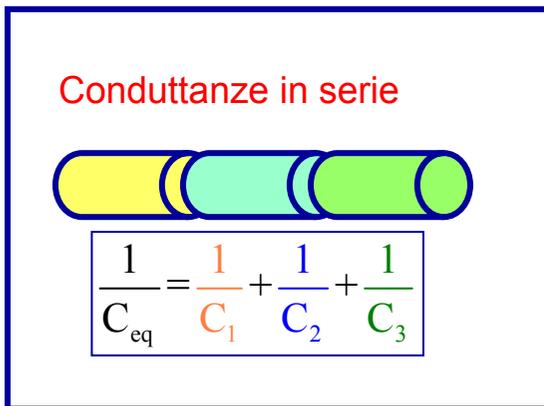
$$C = \frac{1}{4} \bar{u} \cdot A = A \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$$

- Nel caso di aria a temperatura ambiente ( $\approx 20^\circ\text{C}$ ) si ha:

$$C = 11.6 \cdot A [\text{cm}^2] \frac{l}{s}$$

# Conduttanze in serie ed in parallelo

- In generale nei sistemi da vuoto vi è un susseguirsi di elementi di connessione, ciascuno con la sua conduttanza caratteristica. In regime di flusso molecolare le conduttanze di tali elementi seguono le stesse leggi di combinazione delle conduttanze elettriche.



- Per geometrie complesse il calcolo della conduttanza è abbastanza complicato. Diamo qui di seguito alcune relazioni utili in alcuni casi comuni:

Condotta di lunghezza  $L$  ed avente una sezione costante  $A$ . Sia  $h$  il perimetro di tale sezione  $A$  (ad esempio per un tubo cilindrico di raggio  $R$  avremo  $A=\pi R^2$ ,  $h=2\pi R$ )

$$C_{\text{tubo}} = \frac{1}{4} \bar{u} \cdot A \frac{1}{1 + \frac{3Lh}{16A}}$$

Condotta a forma di tronco di cono di lunghezza  $L$ , avente le basi circolari di raggi  $R_1$  e  $R_2$ :

$$C_{\text{tronco di cono}} = 4\pi R_1^2 R_2^2 \bar{u} \frac{1}{3L(R_1 + R_2)}$$



# Sistemi da vuoto

- Introduzione
- Applicazioni del vuoto
- Un pò di storia
- Gradi di vuoto
- Generalità sui sistemi da vuoto
- Effetti di superficie
- Evoluzione della pressione nel tempo
- Velocità di pompaggio efficace
- Velocità di pompaggio effettiva di una pompa
- Pompe da vuoto
- Pompa rotativa e pompa a diffusione
- Misura della pressione negli impianti da vuoto
- Generalità sui vacuometri
- Barometro di Torricelli
- Vacuometro di McLeod
- Vacuometri piezoresistivi

# Il vuoto: introduzione

- Nel linguaggio scientifico questo termine viene usato con due accezioni: una, più astratta, per cui esso indica lo spazio totalmente privo di materia, ed una, preminente nell'uso tecnico, per cui si chiama vuota ogni regione di spazio (ovviamente libera da materiali allo stato solido o liquido) occupata da aeriformi (gas o vapori) la cui pressione totale sia sostanzialmente inferiore a quella atmosferica.
- Il vuoto è indispensabile per molte applicazioni ed è quindi necessario produrlo in ambienti o recipienti adatti attraverso opportuni dispositivi.
- Negli ultimi decenni grandissimi progressi sono stati compiuti nell'ottenere e nel misurare vuoti sempre più spinti. Oggi, si raggiungono pressioni anche inferiori a  $10^{-10}$  Pa in ambienti quali parti di macchine acceleratrici di particelle.
- Gli obiettivi scientifici più ambiziosi richiedono un costante miglioramento delle tecniche di vuoto e portano a grandiose realizzazioni, impensabili sino a qualche anno fa. Attualmente i più grandi impianti di alto vuoto al mondo sono senza dubbio gli interferometri per la rivelazione delle onde Gravitazionali installati in Italia e negli USA. Si tratta di tubi da vuoto di diametro superiore al metro e di lunghezza di alcuni chilometri a pressioni dell'ordine di  $10^{-6}$  Pa.
- Molti esperimenti che studiano le proprietà microscopiche della materia (ad esempio nei laboratori di luce di sincrotrone) richiedono ambienti in alto o ultra alto vuoto per evitare che le collisioni di sonde di analisi o particelle emesse dalla materia interagiscano con l'atmosfera circostante o che le superfici in esame si contaminino.
- La forte spinta migliorativa è derivata non solo da esigenze puramente scientifiche ma anche da precise richieste di alcuni settori della tecnologia. La tecnica di produzione del vuoto si applica quindi ad un grande numero di impianti con scopi e necessità di livello di vuoto anche molto diversi come appare, a titolo d'esempio, nella tabella seguente.

# Applicazioni del vuoto

Applicazioni	Pressione (Pa)
Simulazione spaziale	$10^5 \div 10^{-4}$
Crescita di film sottili	$10^{-1} \div 10^{-8}$
Tubi elettronici (cinescopi, valvole termoioniche, etc.)	$10^{-1} \div 10^{-6}$
Metallurgia (fusioni e leghe sotto vuoto, metallizzazione, ecc.)	$10^5 \div 10^{-1}$
Macchine acceleratrici di particelle	$10^{-4} \div 10^{-11}$
Fisica dei plasmi e macchine per fusione nucleare	$10^{-5} \div 10^{-8}$
Studi di proprietà microscopiche di superfici	$10^{-4} \div 10^{-9}$
Liofilizzazione	$10^1 \div 10^{-1}$
Isolamento termico	$10^{-1} \div 10^{-3}$

- Le ragioni per cui si desidera produrre il vuoto sono legate alla natura dell'applicazione considerata e quindi possono essere molteplici sia di natura scientifica (A), sia di natura tecnologica (B),

- A1) In un esperimento in cui studiamo particelle che si muovono libere (in un acceleratore) o che vengono utilizzate come sonda per studiare la materia dobbiamo minimizzare la probabilità di interazione con l'atmosfera circostante. Generare il vuoto alto o ultra-alto permette di minimizzare la probabilità d'urto del gas ( il libero cammino medio delle molecole aumenta tanto più il gas è rarefatto) e minimizzare la probabilità d'interazione con le particelle di cui ci interessa seguire l'evoluzione
- A2) In molti esperimenti della materia condensata si studiano superfici e in generale pochi strati atomici della materia. Per ottenere delle informazioni sulle proprietà delle superfici è importante che la composizione della superficie rimanga la stessa durante l'esperimento quindi occorre minimizzare il numero di molecole nello spazio circostante che possano interagire e reagire. Per ridurre la frequenza di collisione di molecole e atomi che compongono l'atmosfera con le superfici e per allungare i tempi di contaminazione delle superfici stesse dobbiamo inserire i campioni in un sistema di ultra alto vuoto, in cui la pressione sia ridotta al di sotto di  $10^{-6}$  Pa

# Applicazioni del vuoto

- A3) Nello studio di gas può essere importante controllare la pressione del gas in esame. Può essere ad esempio necessario ridurre la concentrazione di uno o più gas particolari al di sotto di un livello critico (per es. riduzioni di O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e idrocarburi in tubi elettronici o in sistemi in cui si studia la scarica nei gas).
- A4) Simulare particolari situazioni fisiche come quelle che si verificano nello spazio planetario (camere di simulazione spaziale per prove su satelliti e navi spaziali).
- B1) Favorire l'isolamento termico creando delle intercapedini in cui è viene creato il vuoto per minimizzare la propagazione del calore per conduzione e convezione (per es. nei dewars, i contenitori dei liquidi freddi).
- B2) Per rallentare i processi di decomposizione organica dovuti ad agenti aerobici ( sistemi di imballaggio del materiale organico sotto vuoto)
- B3) Impedire processi chimico-fisici causati dall'azione dei gas atmosferici (per es. durante la fusione di particolari metalli reattivi, come il Ti; in tubi termoionici per permettere un elevato cammino medio degli elettroni, evitare scariche nel gas e reazioni chimiche sul filamento caldo).
- B4) Eliminare i gas disciolti contenuti in un dato materiale (per es. degasaggio di oli e liofilizzazione),

# Un pò di storia

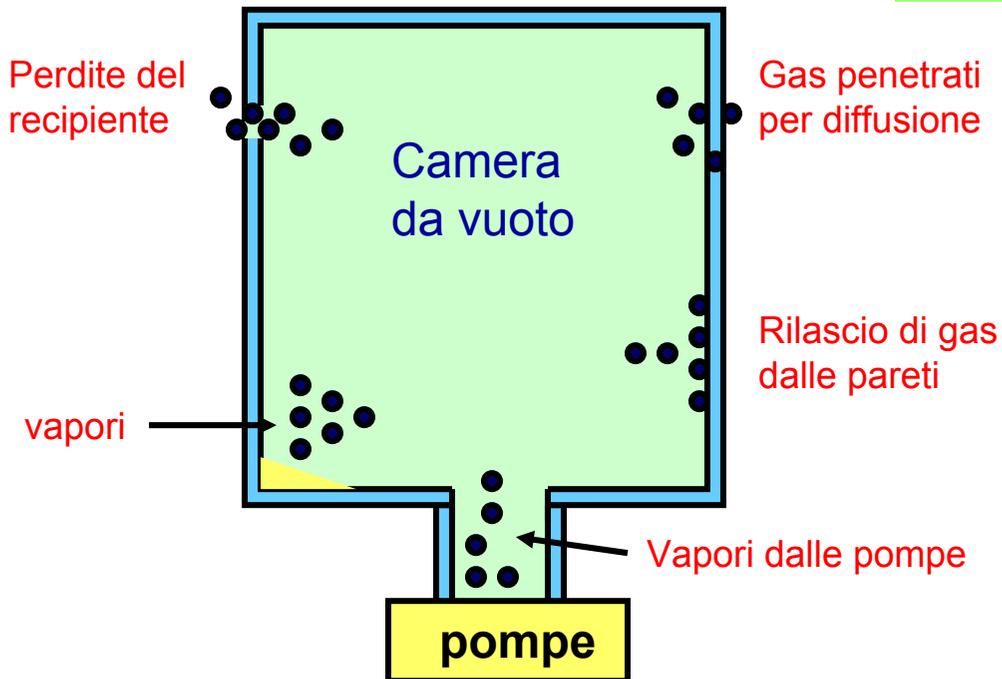
- Il concetto di vuoto fu introdotto per la prima volta nella filosofia naturale da Democrito nella sua teoria atomista della materia. Questo concetto fu duramente contestato da Aristotele, e fino al 1600 prevalse l'idea dell' "horror vacui". Cartesio fu uno degli ultimi filosofi/scienziati a negare con molta fermezza l'esistenza del vuoto in base a principi filosofici.
- Galileo riportò la questione sul piano sperimentale studiando il vuoto parziale prodotto con una pompa aspirante, e ponendo le basi per gli studi futuri di Berti, Magni, Magiotti e Torricelli.
- Un fenomeno inspiegabile dell'epoca era legato alla massima altezza, di circa 9 metri, alla quale si riusciva ad aspirare una colonna d'acqua (Gasparo Berti). Torricelli nel 1644 sostituì l'acqua con il mercurio, riuscendo a mettere in relazione l'altezza della colonna di mercurio con la pressione atmosferica. Era nato il primo barometro a mercurio.
- Von Guericke nel 1654 costruì la prima pompa da vuoto e realizzò la sua spettacolare dimostrazione dell'esistenza del vuoto. Prese due semisfere metalliche (sfere di Magdeburgo), di raggio  $R$ , le fece combaciare ed estrasse l'aria dall'interno. Fece quindi attaccare 4 coppie di cavalli a ciascuna semisfera invitando i presenti a far separare le due semisfere. Nell'incredulità dei presenti i cavalli non riuscirono nel loro intento. La forza necessaria richiesta è pari a  $\pi R^2 \Delta p$ , quindi anche per un vuoto grossolano pari ad un decimo di atmosfera, si può calcolare l'enorme forza che avrebbero dovuto applicare i cavalli per avere un esito positivo nel loro sforzo.
- Facendo un salto di 200 anni, nel 1850 McLeod inventò il suo dispositivo per misurare pressioni molto basse: il vacuometro di McLeod.
- Nel 1905 Gaede inventò la prima pompa rotativa a mercurio, che poi migliorò via via nel corso degli anni, inventando anche nuovi tipi di pompa, quali la pompa molecolare.

# Gradi di vuoto

Denominazione	Pressione (mmHg= Torr)	Densità di particelle (molecole/cm <sup>3</sup> )	Cammino libero medio (cm)	Pressione (Pa)
Pressione atmosferica	760	$2.5 \cdot 10^{19}$	$6.6 \cdot 10^{-6}$	101325
Vuoto grossolano	1	$3.2 \cdot 10^{16}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$\sim 1.3 \cdot 10^2$
Medio vuoto	$10^{-3}$	$3.2 \cdot 10^{13}$	5	$\sim 1.3 \cdot 10^{-1}$
Alto vuoto	$10^{-6}$	$3.2 \cdot 10^{10}$	$5 \cdot 10^3$	$\sim 1.3 \cdot 10^{-4}$
Altissimo vuoto	$10^{-8}$	$3.2 \cdot 10^8$	$5 \cdot 10^5$	$\sim 1.3 \cdot 10^{-6}$
Ultra vuoto	$10^{-13}$	$3.2 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^{10}$	$\sim 1.3 \cdot 10^{-11}$

- Si indica con il termine “grado di vuoto” la rarefazione ottenuta nel recipiente da evacuare, che viene misurata dalla pressione assoluta dei gas residui.
- Nella tabella viene riportata la nomenclatura associata ai vari gradi di vuoto insieme ai limiti di ogni categoria, ad esempio il medio vuoto va dalla pressione di 1 Torr fino a  $10^{-3}$  Torr e così via. Ovviamente questa nomenclatura ed i limiti associati non sono rigorosi e variano a secondo dei testi che si consultano. Questa classificazione serve solo a dare un’idea di massima.
- Nella terza colonna è riportata la densità delle molecole assumendo una temperatura di 300 K. Come si può notare anche per pressioni molto basse si ha sempre un numero molto alto di molecole per cm<sup>3</sup>.
- Nella quarta colonna è riportato il cammino libero medio assumendo una temperatura di 300 K ed un diametro molecolare medio per l’aria di  $\sim 3.7\text{Å}$ . Come si può notare il regime molecolare si stabilisce per pressioni intorno al Pascal.

# Generalità sui sistemi da vuoto

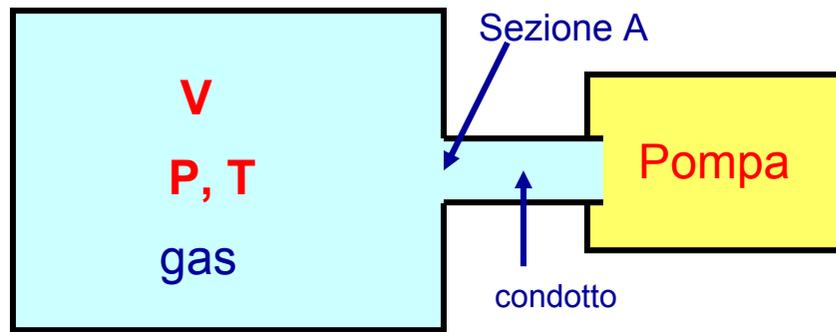


- Un sistema da vuoto è costituito in generale da quattro tipi di componenti: una camera a vuoto, un impianto di pompaggio, un apparato di misura del vuoto, un complesso di giunti, valvole, condotti e trappole che richiede l'uso di particolari guarnizioni e materiali per vuoto.
- Si distinguono i sistemi sottoposti a pompaggio continuo da quelli che vengono sigillati dopo l'evacuazione; i primi si chiamano a vuoto dinamico mentre i secondi si indicano a vuoto statico.
- In ogni sistema a vuoto si ha una serie di processi che comportano il rilascio di un certo flusso di gas all'interno della camera a vuoto e questi gas devono venire in qualche modo eliminati se si vuole che il vuoto si mantenga al grado iniziale.
- Le principali sorgenti di flusso di gas sono indicate schematicamente nella figura. Esse sono dovute a perdite del recipiente, gas penetrati per diffusione, rilascio di gas dalle pareti, vapori, vapori dalle pompe.
- Per eliminarli o ridurne gli effetti occorre adottare particolari precauzioni, quali ad esempio non toccare a mani nude il contenuto o le pareti della camera a vuoto.

# Effetti di superficie: adsorbimento, condensazione, assorbimento e rilascio

- La quantità di gas rilasciata dalle pareti di una camera da vuoto e/o dai condotti, può determinare la pressione finale di lavoro a partire da condizioni di vuoto medio. Ad esempio, supponiamo di avere una camera mantenuta in vuoto dinamico a  $10^{-4}$  Pa da una pompa: questo significa avere una densità di molecole allo stato gassoso a di  $3 \cdot 10^{16}$  molecole/m<sup>3</sup>. Un monostrato di molecole, depositato sulla parete della camera, contiene circa  $5 \cdot 10^{18}$  molecole/m<sup>2</sup>. In genere il rapporto superficie/volume di un impianto da vuoto può variare da  $10^{-3}$  m<sup>-1</sup> ad 1 m<sup>-1</sup>; se supponiamo di avere un rapporto unitario, possiamo notare come il distacco di un centesimo delle molecole distribuite su 1 m<sup>2</sup> di superficie avvenuto nell'unità di tempo, può portare al raddoppio della pressione nella camera o meglio ad un rilascio pari al doppio della portata della pompa.
- Tra tutte le molecole che urtano la superficie di una camera da vuoto solo una certa frazione vi aderisce concorrendo a formare un monostrato di ricopertura. Diremo allora che le molecole che vi aderiscono sono **adsorbite**. In generale non tutta la superficie è soggetta all'**adsorbimento**. Nel caso di adsorbimento le molecole del gas sono intrappolate in una buca di potenziale prodotta da molecole di natura diversa (quelle della parete).
- Se poi le molecole del gas si legano debolmente con le molecole della stessa specie già adsorbite, allora concorrono a creare altri strati depositati sulla parete: parleremo in tal caso di fenomeno di **condensazione**. In pratica si ha un cambiamento di fase dallo stato gassoso a quello liquido o solido ed ovviamente in tale processo gioca un ruolo fondamentale la temperatura della superficie.
- Infine, se le molecole del gas diffondono all'interno della matrice cristallina della parete o penetrano nelle sue porosità a tal punto da essere occluse, allora parleremo di fenomeno di **assorbimento** (o più semplicemente *assorbimento*). La quantità di gas che può essere assorbita da una parete dipende dal coefficiente di solubilità e dalla costante di diffusione del gas nel solido. In realtà pochi gas diffondono significativamente nei materiali solidi, fatta eccezione per l'idrogeno e l'elio.

# Evoluzione della pressione nel tempo in un recipiente ideale



- Consideriamo un recipiente ideale a pareti rigide di volume  $V$  contenente  $N$  molecole di gas alla temperatura  $T$  ed alla pressione  $P$
- Il recipiente è collegato ad una pompa da vuoto tramite un condotto di sezione  $A$  ( $A$  è la sezione del foro che collega il recipiente al condotto).
- All'istante  $t$  nel recipiente ci sono  $N$  molecole alla pressione  $P$
- All'istante  $t+dt$  nel recipiente ci sono  $N'$  molecole alla pressione  $P'$
- Dall'equazione dei gas perfetti si ha:

$$PV = NKT$$

$$P'V = N'KT$$

$V$  è lo stesso in entrambi i casi perché il volume occupato dal gas non cambia. Inoltre anche la temperatura del gas rimane costante.

- Sottraendo le due equazioni si ha:

$$(P'-P)V = (N'-N)KT \Rightarrow -dP \cdot V = -dN \cdot KT$$

- Il numero di molecole  $N_A$  che attraversa il condotto nell'intervallo di tempo  $dt$  è esattamente uguale alla diminuzione di molecole all'interno del recipiente, cambiato di segno.

$$dN_A = -dN$$

(Se stiamo aspirando il gas la pressione diminuisce)

$$\Rightarrow -dP \cdot V = dN_A \cdot KT \Rightarrow -\frac{dP}{dt} \cdot V = \frac{dN_A}{dt} \cdot KT$$

## ... continua ...

- Possiamo introdurre ora la portata  $Q_A$  attraverso il condotto definita come:

$$Q_A = \frac{dN_A}{dt} \cdot KT$$

- quindi l'equazione diventa:  $-V \frac{dP}{dt} = Q_A$

- Ora possiamo introdurre la portata volumetrica  $\Sigma$  definita come  $\Sigma = dV/dt$ , dove  $dV$  è il volume di gas che attraversa la sezione A del condotto nell'intervallo di tempo  $dt$ .

- Noi sappiamo che le molecole  $dN_A$  che attraversano la sezione A, si trovano alla pressione  $P$  ed alla temperatura  $T$ . Possiamo quindi risalire al volume  $dV$  da loro occupato nel recipiente, tramite la legge dei gas perfetti:

$$dV = \frac{1}{P} dN_A \cdot KT \Rightarrow \frac{dV}{dt} = \frac{KT}{P} \frac{dN_A}{dt} \Rightarrow P \cdot \Sigma = Q_A$$

- Quindi l'equazione che regola l'andamento della pressione in un recipiente privo di perdite diventa:

$$-V \frac{dP}{dt} = P \cdot \Sigma$$

- dove ricordiamo che  $P$  è la pressione all'interno del recipiente e  $\Sigma$  è la portata volumetrica giusto all'uscita del recipiente.
- In questo contesto  $\Sigma$  viene interpretata, come vedremo più avanti, come la velocità di aspirazione efficace della pompa. Per mettere in relazione la velocità di aspirazione efficace della pompa all'ingresso del recipiente con la velocità di aspirazione della pompa all'uscita della pompa stessa, dovremo ricorrere alla legge di Ohm della fluidodinamica che tenga conto della conduttanza dei vari condotti, valvole ed altro, che connettono la pompa al recipiente in cui occorre fare il vuoto.

# Andamento della pressione in funzione del tempo

- Abbiamo ricavato l'equazione che regola l'andamento della pressione in un recipiente privo di perdite:

$$-V \frac{dP}{dt} = P \cdot \Sigma \quad \Rightarrow \quad -\frac{V}{P} dP = \Sigma dt$$

- Ricordiamo che  $\Sigma$  è la velocità di pompaggio efficace della pompa. Come vedremo più avanti, essa è funzione della pressione presente nel recipiente, e quindi è funzione del tempo, dato che nelle nostre ipotesi il recipiente viene svuotato dal gas in esso contenuto.
- Se tuttavia scegliamo un intervallo di tempo  $(t - t_0)$  sufficientemente breve in modo da poter considerare  $\Sigma$  costante, possiamo integrare l'equazione differenziale:

$$\int_{P_0}^P \frac{dP'}{P'} = -\frac{1}{V} \int_{t_0}^t \Sigma dt' = -\frac{\Sigma}{V} \int_{t_0}^t dt' \quad (P_0 \text{ è la pressione per } t=t_0)$$
$$\Rightarrow \ln \frac{P}{P_0} = -\frac{\Sigma}{V} (t-t_0)$$

- Introduciamo la costante di tempo caratteristica del fenomeno:

$$\tau = \frac{V}{\Sigma}$$

- In questo modo l'andamento della pressione  $P$  nel recipiente in funzione del tempo è uguale a (per semplicità assumiamo  $t_0 = 0$ ):

$$P = P_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

- Come si vede si ottiene un esponenziale decrescente. Da notare che la costante di tempo  $\tau$  cresce linearmente con il volume  $V$  da svuotare, mentre  $\Sigma$  dipende dalla pompa da vuoto e dai condotti, ma non dal volume  $V$ . Quindi misurando  $\tau$  per diversi volumi  $V$  si può ricavare  $\Sigma$ .

# Evoluzione della pressione nel tempo in un recipiente con perdite

- Supponiamo ora che il recipiente non sia ideale e presenti delle perdite verso l'esterno oppure abbia dei fenomeni di degassaggio o di altro tipo, che fanno sì che all'interno del recipiente vengano rifornite un numero  $dN_F$  di molecole nell'intervallo di tempo  $dt$ .
- Questo equivale a considerare una portata  $Q_F$  di molecole che ha verso opposto al flusso di molecole aspirate  $Q_A$ , in quanto questo flusso va dentro il contenitore e non fuori.

- L'equazione si può quindi modificare nel modo seguente:

$$-V \frac{dP}{dt} = P \cdot \Sigma - Q_F$$

- ovvero l'equazione che regola la pressione in funzione del tempo in un recipiente con perdite  $Q_F$  si scrive:

$$P \cdot \Sigma = -V \frac{dP}{dt} + Q_F$$

- Se siamo in una situazione di regime stazionario in cui tante molecole vengono aspirate dalla pompa e tante ne vengono immesse nel recipiente dalle varie perdite, la pressione  $P$  non varia più nel tempo, e si arriva all'equazione:

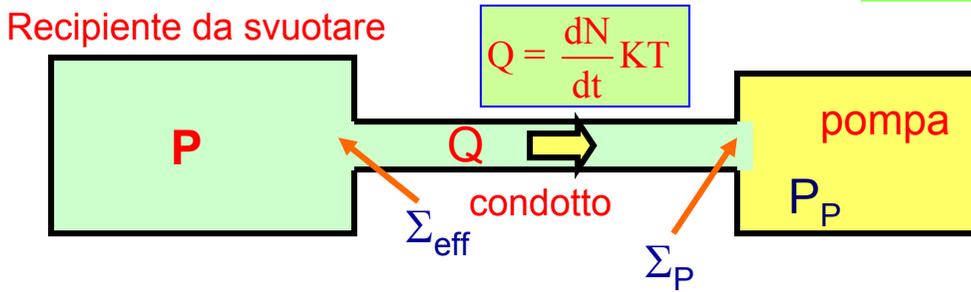
$$P_{lim} \cdot \Sigma = Q_F$$

- dalla quale si può ricavare la pressione limite  $P_{lim}$  che si può raggiungere all'interno del recipiente:

$$P_{lim} = \frac{Q_F}{\Sigma}$$

- la quale, come si vede, dipende dalla velocità di pompaggio efficace che si riuscirà ad avere all'imbocco del recipiente nel quale si vuole fare il vuoto.

# Velocità di aspirazione dopo una conduttanza C



- Consideriamo un recipiente da svuotare che ha la pressione  $P$ , connesso, tramite un condotto di conduttanza  $C$ , ad una pompa ideale che alla pressione di lavoro  $P_p$  ha al suo ingresso una velocità di aspirazione  $\Sigma_p$ . Vogliamo ricavare la velocità di pompaggio efficace  $\Sigma_{\text{eff}}$  all'ingresso del recipiente.
- Ricordiamo la legge di Ohm della fluidodinamica che lega la differenza di pressione alla portata  $Q$  e alla conduttanza del condotto:

$$P - P_p = \frac{1}{C} Q \Rightarrow \frac{P}{Q} - \frac{P_p}{Q} = \frac{1}{C}$$

$$P \cdot \Sigma_{\text{eff}} = Q ; P_p \cdot \Sigma_p = Q \Rightarrow \frac{1}{\Sigma_{\text{eff}}} = \frac{P}{Q} ; \frac{1}{\Sigma_p} = \frac{P_p}{Q}$$

- La portata  $Q$  è la stessa in tutto il condotto. Ricordiamo invece che la portata volumetrica (cioè la velocità di aspirazione) dipende dalla pressione del gas in quel dato punto della sezione del condotto. Abbiamo pertanto le seguenti relazioni:

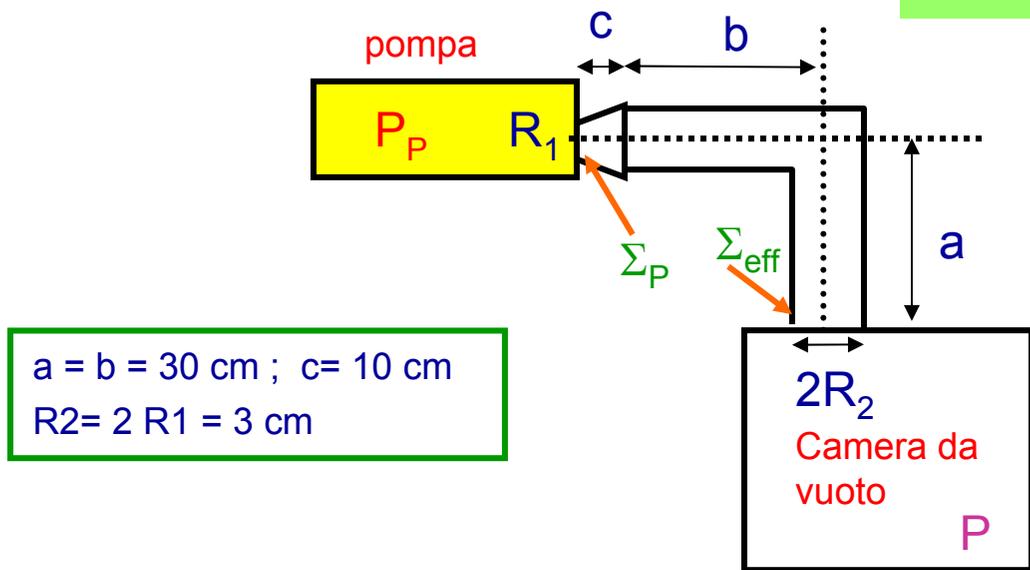
$$\frac{1}{\Sigma_{\text{eff}}} = \frac{1}{C} + \frac{1}{\Sigma_p}$$

- Combinando insieme le precedenti relazioni, si ottiene:

a)  $\frac{1}{C} \gg \frac{1}{\Sigma_p} \Rightarrow \frac{1}{\Sigma_{\text{eff}}}$  è determinata dalla conduttanza della linea

b)  $\frac{1}{C} \ll \frac{1}{\Sigma_p} \Rightarrow \frac{1}{\Sigma_{\text{eff}}}$  è determinata dalla velocità di aspirazione della pompa.

# Esempio di calcolo della conduttanza e della pressione di regime



- Supponiamo di avere a disposizione una pompa da vuoto che, alla pressione  $P_p = 10^{-1}$  mbar ha una portata volumetrica  $\Sigma_p = 100$  l/s. La pompa è connessa ad una camera a vuoto tramite, un tronco di cono e due condotti cilindrici disposti ad L. Le dimensioni dei condotti sono riportate in figura. Vogliamo dedurre quale sia la pressione finale  $P$  a cui si porta la camera da vuoto a regime.
- Calcoliamo innanzitutto la conduttanza equivalente del condotto, come somma delle conduttanze dei due cilindri e del tronco di cono. Assumiamo che il gas pompato sia aria a 300 K, e quindi  $\bar{u} = 468$  m/s.
- Dalle formule date precedentemente per il calcolo delle conduttanze, si ottiene:

$$C_{\text{cilindro}} = 70 \frac{l}{s} ; \quad C_{\text{cono}} = 88 \frac{l}{s}$$

- Dalla regola di combinazione delle conduttanze in serie si ha:

$$\frac{1}{C_{\text{eq}}} = \frac{1}{C_{\text{cil}}} + \frac{1}{C_{\text{cil}}} + \frac{1}{C_{\text{con}}} \Rightarrow C_{\text{eq}} = 25 \frac{l}{s}$$

- (il calcolo della conduttanza è stato semplificato, non tenendo conto della configurazione ad L dei due tubi cilindrici. Un calcolo più accurato porta ad un aumento della conduttanza complessiva).

# Esempio ... continua

- Si può notare come in questo caso il valore della conduttanza sia più basso della velocità di pompaggio della pompa a disposizione.
- La portata della pompa per  $P_p=10$  mbar è:

$$Q = P_p \cdot \Sigma_p = (10^{-6} \text{ mbar})(100 \frac{l}{s}) = 10^{-4} \text{ mbar} \frac{l}{s}$$

- Dalla legge di Ohm della fluidodinamica si ottiene:

$$P - P_p = \frac{1}{C_{eq}} Q \Rightarrow P = P_p + \frac{1}{C_{eq}} Q$$

$$P = 10^{-6} \text{ mbar} + \frac{10^{-4} \text{ mbar} \cdot l/s}{25 l/s} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$$

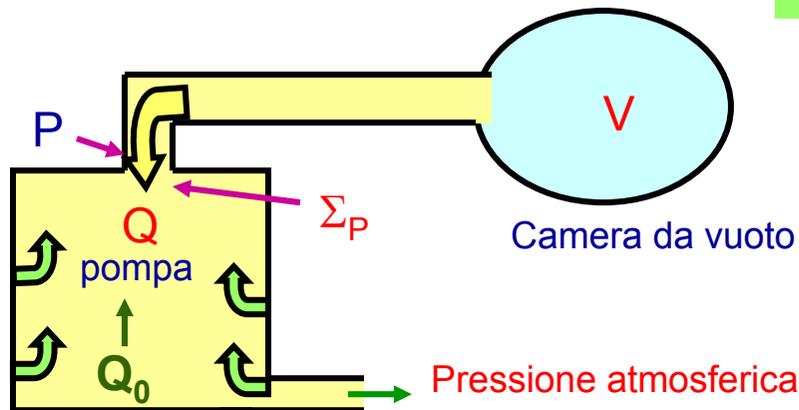
- Questo esempio mostra che non conviene connettere la camera da vuoto ad una pompa avente  $\Sigma_p \gg C_{eq}$ , in quanto il costo della pompa cresce al crescere di  $\Sigma_p$  e noi, in questa configurazione di pompaggio, non usufruiremo della sua maggiore portata volumetrica.
- Calcoliamo quanto vale la velocità di pompaggio efficace  $\Sigma$  all'imbocco della camera da vuoto:

$$\Sigma_{eff} = \frac{Q}{P} = \frac{10^{-4} \text{ mbar} \frac{l}{s}}{5 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}} = 20 \frac{l}{s}$$

- Allo stesso risultato si giunge con la relazione:

$$\frac{1}{\Sigma_{eff}} = \frac{1}{C} + \frac{1}{\Sigma_p}$$

# Velocità di aspirazione di una pompa



- Consideriamo una pompa che stia aspirando del gas da una camera da vuoto. La portata  $Q$  quantifica il flusso di gas dalla camera alla pompa. La pompa trasferisce poi questo gas nell'atmosfera che si trova appunto a pressione atmosferica.
- Una pompa reale ha delle perdite che fanno sì che parte dell'aria presente nell'atmosfera rientri nella pompa. Inoltre ci sono altri fenomeni quali il degassamento da parte delle pareti della pompa, vapori di olio o altro che possono essere quantificati assumendo che vi sia un flusso  $Q_0$  di molecole che dalla pompa tornano verso la camera da vuoto.
- Se indichiamo rispettivamente con  $P$  e con  $\Sigma_p$  la pressione e la velocità di pompaggio (portata volumetrica) all'ingresso della pompa, avremo la relazione seguente:

$$Q + Q_0 = P \cdot \Sigma_p$$

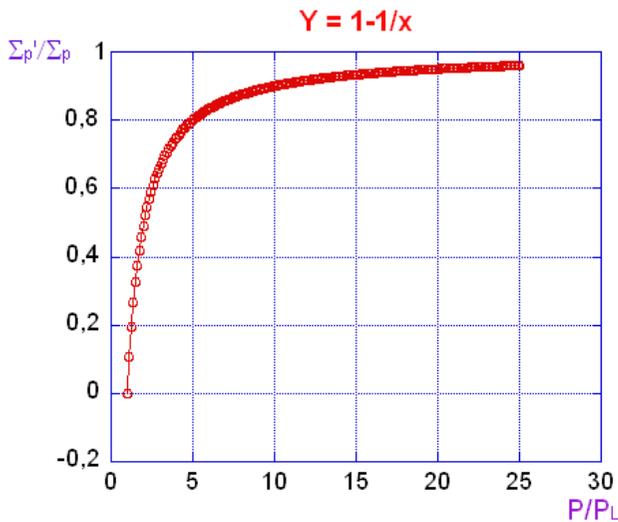
- A noi interessa la portata  $Q$  che esprime la quantità di gas che viene evacuata dalla camera da vuoto:

$$Q = P \cdot \Sigma_p - Q_0 = P \cdot \Sigma_p \left( 1 - \frac{Q_0}{P \cdot \Sigma_p} \right)$$

- Quando  $Q=0$  si è raggiunto il vuoto limite. Vuol dire che la pompa non sarà in grado di raggiungere al suo interno una pressione inferiore alla pressione limite  $P_L$ . La pressione nella camera da vuoto dipenderà anche dalla conduttanza del condotto, come abbiamo visto in precedenza.

$$Q_0 = P_L \cdot \Sigma_p$$

# Velocità di aspirazione effettiva di una pompa



$$Q_0 = P_L \cdot \Sigma_p$$

Da una misura della pressioni limite di una pompa e della velocità di aspirazione si può risalire alla perdita  $Q_0$  della pompa.

- Introduciamo la velocità di aspirazione effettiva della pompa così definita:

$$\Sigma_p' = \Sigma_p \left( 1 - \frac{Q_0}{P \cdot \Sigma_p} \right) = \Sigma_p \left( 1 - \frac{P_L}{P} \right)$$

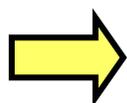
- In questo modo si stabilisce di nuovo la relazione tra la portata  $Q$  e la velocità di aspirazione della pompa:

$$Q = P \cdot \Sigma_p'$$

- Dalla relazione precedente, si può notare come la velocità di aspirazione effettiva di una pompa, per pressione limite diversa da zero, sia funzione della pressione  $P$ . Nel grafico si può osservare il rapporto tra la velocità di pompaggio effettiva e la velocità di pompaggio nominale in funzione del rapporto tra la pressione  $P$  e la pressione limite  $P_L$ . Si può notare come per pressioni all'interno della pompa inferiori a 5 volte la pressione limite, la velocità di pompaggio effettiva scenda rapidamente a zero.

- Ricordando che a valle di un'impedenza la velocità di aspirazione vale:

$$\frac{1}{\Sigma_{\text{eff}}} = \frac{1}{C} + \frac{1}{\Sigma_p'} \quad \text{dove:} \quad \Sigma_p' = \Sigma_p \left( 1 - \frac{P_L}{P} \right)$$



$$\Sigma_{\text{eff}} = \frac{1}{\frac{1}{C} + \frac{1}{\Sigma_p} \frac{P}{P - P_L}}$$

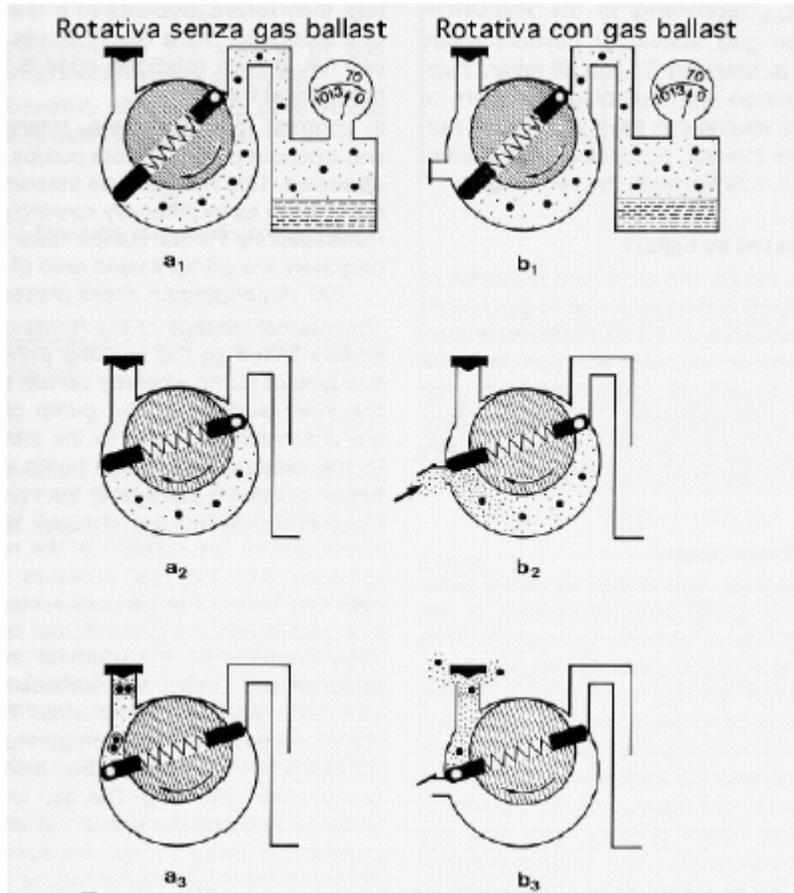
# Pompe da vuoto: introduzione

- Per evacuare una recipiente qualsiasi del fluido in esso contenuto, occorre stabilire una differenza di pressione tra il contenitore che si vuole vuotare ed un'altra regione di spazio. L'azione di bere latte con una cannuccia si basa, ad esempio, su questo principio, ovvero sulla differenza di pressione che si riesce a creare tra la bocca e la pressione atmosferica che agisce sul liquido.
- Le pompe da vuoto sono dei dispositivi aspiranti destinate a vuotare recipienti chiusi contenenti del fluido. Poiché il fluido su cui operano è di solito aria, esse vengono chiamate anche pompe pneumatiche. Esse possono essere di vario tipo:
- **Pompe meccaniche:** il funzionamento di questo tipo di pompe si basa sul movimento di organi meccanici. La pressione limite non è molto bassa dato che necessariamente le parti in movimento non possono avere una tenuta perfetta.
  - Tra le pompe meccaniche che vedremo più in dettaglio si ha la **pompa rotativa** in bagno d'olio. Il suo funzionamento si basa sulla rotazione di un'elica che, grazie al suo moto, consente di espellere l'aria all'esterno. Esse operano fin dalla pressione atmosferica, consentendo di raggiungere pressioni di circa  $10^{-2}$  torr.
  - Le **pompe turbo molecolari**, sono un raffinamento delle pompe rotative, in quanto sfruttano anch'esse la rotazione di opportune palette per espellere le molecole d'aria. Tuttavia mentre nelle rotative la velocità di rotazione dell'elica è di  $\approx 500/1000$  giri/minuto nelle turbo molecolari arriva a  $\approx 20000/40000$  giri/minuto. Come le pompe a diffusione anche le turbo molecolari richiedono per potersi innescare di un vuoto primario. Esse consentono di raggiungere pressioni di  $\approx 10^{-8}$  torr.

# Pompe da vuoto: introduzione

- **Pompe a getto d'acqua:** fu inventata da R.W.Bunsen, si basa sull'effetto Venturi, vale a dire sulla riduzione di pressione che si realizza nella strozzatura di un tubo percorso da un liquido. Questo tipo di pompa richiede acqua ad 1-2 atmosfere e permette di realizzare piccole portate e pressione limite di 20-25 Torr.
- **Pompe a vapore:** in questa categoria rientrano le pompe a diffusione.
  - La **pompa a diffusione d'olio** si può innescare a partire da pressioni di circa  $10^{-2}$  torr e consente di raggiungere pressioni di  $10^{-8}$  torr. Un fornello alla base della pompa riscalda un olio sintetico a bassa tensione di vapore, creando così un flusso di vapore che trascina con sé le molecole d'aria; queste, a loro volta, vengono espulse da una rotativa (collegata all'uscita della diffusione), mentre l'olio, fatto raffreddare per mezzo di un sistema di circolazione d'acqua, si ricondensa e ritorna nel fornello. Le pompe a diffusione hanno una buona efficienza, ma presentano alcuni svantaggi legati al processo di riscaldamento e raffreddamento dell'olio.
- Le **pompe a zeoliti** (o **pompe criogeniche**) si basano sulla caratteristica di questi silicati di "assorbire" a basse temperature le molecole dell'aria (si comportano come spugne). Non richiedono per funzionare di un vuoto primario e consentono di raggiungere pressioni dell'ordine di  $10^{-6}$  torr.
- Le **pompe ioniche** sono quelle che consentono di raggiungere le pressioni più basse, fino a  $10^{-10}$  torr. Richiedono un vuoto primario molto buono,  $\approx 10^{-5}$  torr. Il loro principio di funzionamento è il seguente: il gas rarefatto che si trova all'interno del recipiente viene ionizzato e quindi, sotto l'azione di un campo elettrico, le molecole e gli atomi ionizzati vengono accelerati verso un catodo ricoperto di ossido di titanio sul quale si fissano.

# Pompa rotativa

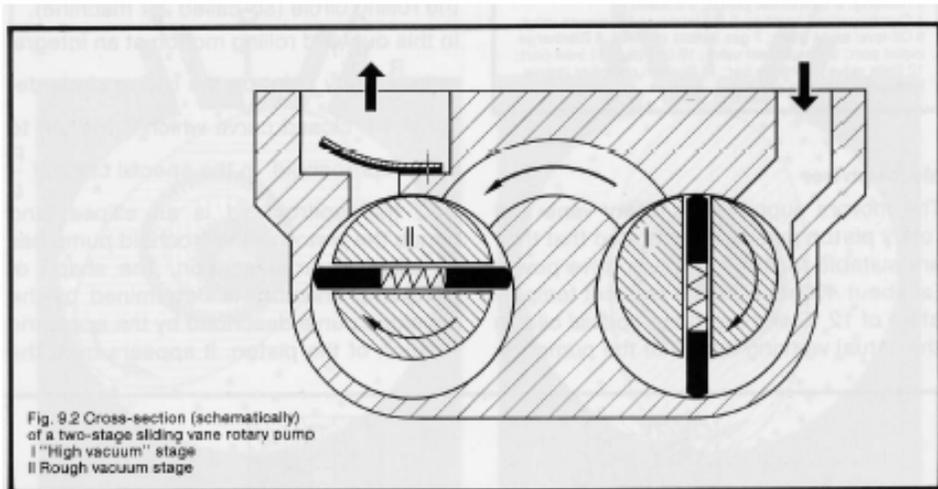


- Nella figura , sul suo lato sinistro, sono riportate le varie fasi di funzionamento di una pompa rotativa a palette; discuteremo più tardi la parte destra della figura. Il corpo centrale di una pompa rotativa a palette è costituito da una cavità cilindrica entro la quale ruota, attorno ad un asse traslato rispetto all'asse della cavità(eccentrico) , un rotore che ha una scanalatura lungo una direzione diametrale. In essa vi sono alloggiare due palette che aderiscono alla parete della cavità cilindrica in virtù dell'azione della molla compressa tra le due palette. Qui abbiamo schematizzato l'azione della pompa dividendola in tre fasi successive: (a1) Il gas dell'impianto da vuotare è aspirato nella zona punteggiata. (a2) Il gas è quindi trascinato in rotazione e compresso. (a3) Esso è quindi espulso attraverso la valvola.
- Da notare che prima di essere espulso il gas deve raggiungere una pressione superiore a quella atmosferica.

# Pompa rotativa

- In generale nelle pompe meccaniche, la lubrificazione delle parti in moto e la tenuta da vuoto del sistema sono assicurate da oli speciali (a bassa tensione di vapore). La pressione di scarico dei gas compressi deve essere più elevata della pressione atmosferica, per cui sono necessari rapporti di compressione molto grandi (dell'ordine di  $10^5$ ) per ottenere una pressione finale di 1 Pa all'ingresso della pompa.
- La pressione finale delle pompe rotative (ad un singolo stadio) ricade tipicamente nell'intervallo che si estende da 1 Pa (per le pompe di piccola portata volumetrica  $\Sigma \ll 50 \text{ m}^3/\text{h}$ ) a  $10^{-1}$  Pa (per le pompe con velocità di pompaggio più elevata). Tale limite non è determinato dal meccanismo di pompaggio, ma è imposto dalla solubilità dei gas nell'olio lubrificante. Infatti l'olio espulso attraverso la valvola di scarico e saturo dei gas o vapori che si sono in esso disciolti durante la fase di compressione, ritorna nel serbatoio dell'olio e successivamente è immesso di nuovo nella cavità cilindrica. Lì rilascia parte dei gas o vapori disciolti nell'olio ed in questo processo si possono determinare le condizioni per un sensibile peggioramento delle prestazioni della pompa.
- In particolare, quando i gas aspirati sono in prevalenza vapori che si condensano nella fase di compressione (ad esempio vapori di acqua), per evitare il verificarsi di questa circostanza si ricorre ad un particolare accorgimento: zavorrare la pompa con l'aria dell'ambiente (apertura del *gas ballast*). Questo è possibile perché la pompa rotativa presenta un'entrata supplementare posta in comunicazione con l'ambiente: in pratica vi è una valvola manuale  $V$  ad apertura regolabile dall'operatore. Durante la rotazione del pistone, quando il recipiente da evacuare è isolato dal vano d'aspirazione e di compressione della pompa, si apre la valvola  $V$  ed il vano si riempie d'aria addizionale (la zavorra). In questo modo la pressione di scarico viene raggiunta molto prima che possa aver luogo la condensazione dei vapori e quindi la pompa espelle contemporaneamente i gas ed i vapori. Occorre però notare che in condizioni di *gas ballast* aperto la pompa perde efficienza. Il funzionamento della pompa dotata di *gas ballast* è riportato sul lato sinistro della figura.

# Pompa rotativa a doppio stadio



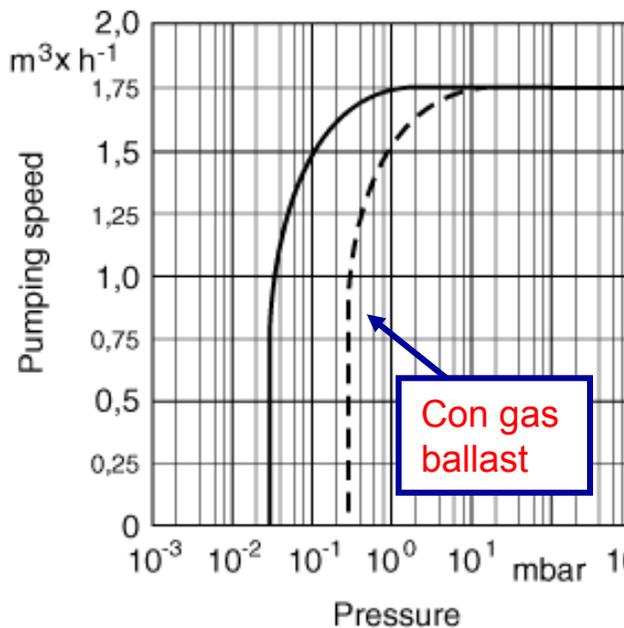
- Per aumentare la velocità di pompaggio e diminuire la pressione limite, sono state realizzate pompe rotative a doppio stadio. Nella figura è riportato uno schema semplificato di tali pompe.
- L'utilizzo del doppio stadio permette di ridurre la pressione limite di 2 ordini di grandezza. La pressione limite per una pompa rotativa ad uno stadio è dell'ordine del Pascal, mentre con una pompa a doppio stadio si possono raggiungere  $10^{-2}$  Pa.
- La pompa rotativa viene anche usata come primo stadio per altri tipi di pompe, quali ad esempio la pompa turbomolecolare o la pompa a diffusione, che hanno bisogno di un prevuoto e non possono funzionare a partire dalla pressione atmosferica.

# Pompa rotativa Leybold Trivac S 1.5

Pompa rotativa a singolo stadio in bagno d'olio, dotata di gas ballast, utilizzata nelle esercitazioni di laboratorio.



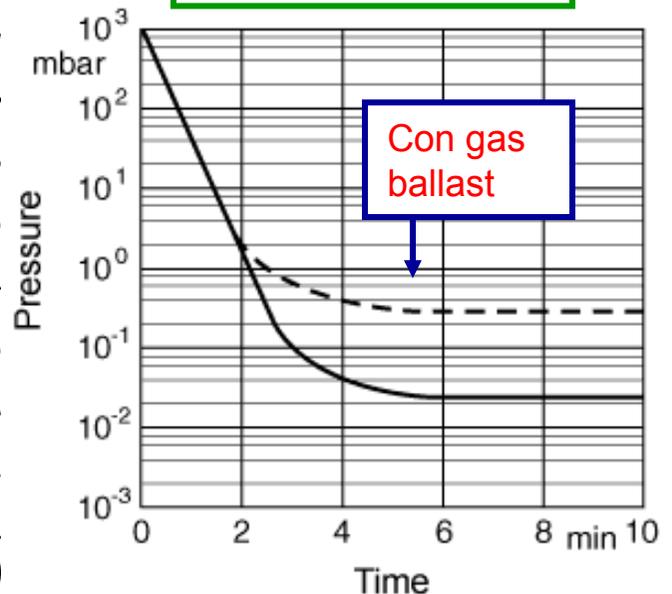
Velocità di pompaggio effettiva in funzione della pressione



Velocità di pompaggio 1.75 m³/h

Al di sotto di  $\approx 1$  mbar, senza gas ballast, la velocità di pompaggio diminuisce

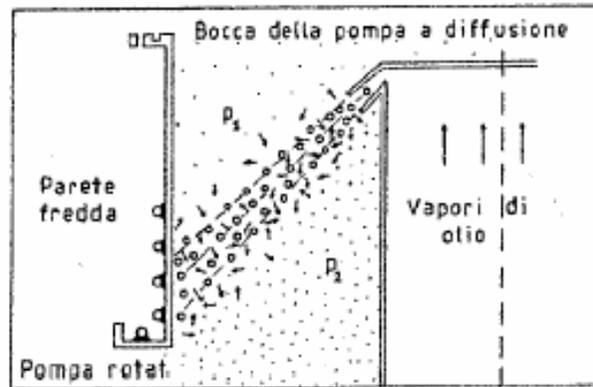
Caratteristiche di svuotamento di un recipiente di 10 litri



Pressione limite senza gas ballast =  $3 \cdot 10^{-2}$  mbar

Pressione limite con gas ballast =  $5 \cdot 10^{-1}$  mbar

# Le pompe a diffusione



- Le pompe a diffusione non possono immettere i gas aspirati direttamente nell'atmosfera come nel caso delle pompe rotative, perché la loro pressione di lavoro si estende da qualche  $10^{-1}$  a  $10^{-8}$  Pa per tutti i gas. Occorre prevedere allora che il recipiente da vuotare sia inizialmente connesso ad una pompa meccanica (pompa primaria) che porti il vuoto a valori tali da cadere nell'intervallo operativo della pompa a diffusione.
- Nelle pompe a diffusione si utilizza un getto di molecole ad alta velocità di un vapore che ha la funzione di trasferire per urto quantità di moto alle molecole del gas da evacuare in direzione della bocca di pompaggio. Nelle prime pompe si utilizzavano vapori di mercurio, nelle pompe attuali si utilizzano oli speciali con tensioni di vapore a temperatura ambiente di  $5 \cdot 10^{-7}$  -  $10^{-8}$  Pa. In figura è mostrato lo schema di funzionamento del getto molecolare. Le molecole di vapore, provenienti dal liquido in ebollizione localizzato alla base della pompa, passando attraverso una strozzatura anulare (a forma di becco), acquistano velocità di alcune centinaia di m/s dirette verso il basso, dove si trova la bocca di aspirazione connessa alla pompa meccanica che assicura il pre-vuoto, e verso la parete fredda della pompa. Le molecole del gas che arrivano alla bocca della pompa a diffusione vengono trascinate nel getto di vapore ed acquistano una quantità di moto diretta verso il basso. Quando le molecole di vapore del getto incidono sulla parete fredda vengono condensate e ritornano sotto forma di liquido nel bagno che sta alla base della pompa, assicurando la continuità del meccanismo di pompaggio. Il trasferimento di una quantità di moto netta alle molecole dei gas che attraversano il getto si traduce in una differenza di densità molecolare e quindi di pressione tra le due regioni separate dal getto di vapore.

# Misura della pressione negli impianti da vuoto

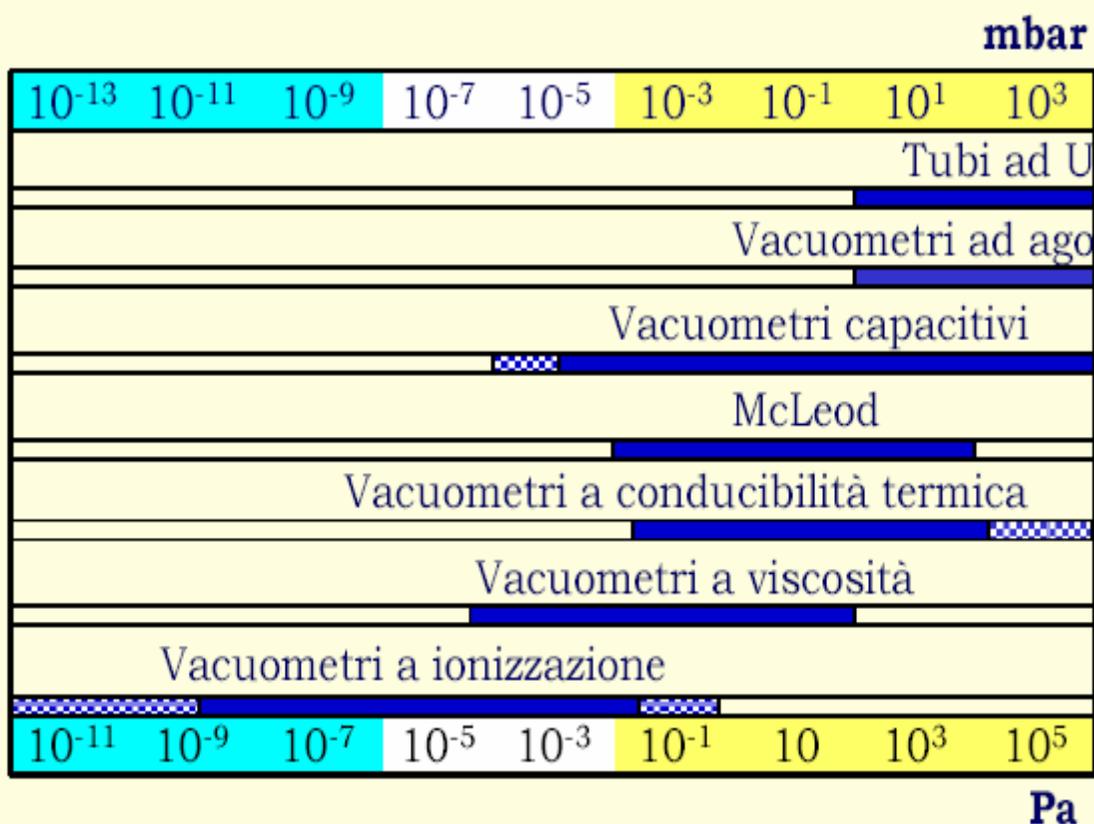
- Esistono decine di metodi e di dispositivi atti a misurare la pressione residua ma soltanto pochi di questi sono largamente utilizzati. Gli strumenti che misurano direttamente la pressione, sono detti genericamente **manometri**.
- Essi possono distinguersi in strumenti atti a misurare il valore assoluto della pressione, **manometri assoluti**, o la differenza di pressione tra due punti o due ambienti specifici, **manometri differenziali**.
- I manometri assoluti che misurano la pressione nell'intorno di quella tipica dell'atmosfera terrestre sono detti **barometri**.
- Gli strumenti che misurano pressioni inferiori a quella atmosferica sono denominati **vacuometri**. Poiché si tratta di coprire un vastissimo intervallo di pressioni che va da  $10^5$  a  $10^{-12}$  Pa, occorre concepire strumenti di natura diversa che siano in grado di coprire questo intervallo di 17 ordini di grandezza sfruttando differenti proprietà dei gas rarefatti.
- Generalmente, per i vacuometri, non serve una elevata accuratezza,  $\pm 10\%$  è sufficiente.
- Alcuni sensori non misurano la pressione direttamente, ma misurano altre proprietà che dipendono a loro volta dalla pressione del gas. La risposta di molti sensori dipende dal tipo di gas.
- Tuttavia nei vacuometri è normalmente richiesta una risposta veloce a causa delle fluttuazioni del sistema sotto esame. Non va comunque trascurato il fatto che la misura dipende dalla posizione del sensore, dato che in genere il sistema non si trova in uno stato di equilibrio termodinamico.

# Classificazione dei vacuometri

<b><i>Vacuometri basati sulla misura di una forza</i></b>	<b><i>Vacuometri a conducibilità termica</i></b>	<b><i>Vacuometri a ionizzazione</i></b>
Manometro a tubo ad U Vacuometro McLeod Vacuometro Bourbon Manometro capacitivo Manometro piezo-resistivo	Pirani Termocoppia	Vacuometri a scarica Vacuometri a catodo caldo Vacuometri a catodo freddo

- Generalmente possiamo affermare che lo strumento di misura risulta tanto più complesso quanto più il gas è rarefatto. I vari tipi di vacuometri possono essere raggruppati sia sulla base dell'intervallo di pressione in cui operano, sia secondo il criterio del principio fisico su cui si basa lo strumento. In tabella riportiamo alcuni vacuometri raggruppati seguendo il secondo criterio.
- Nella prima colonna compaiono alcuni vacuometri che misurano direttamente la pressione (ovvero una forza per unità di superficie), essi sono quindi degli strumenti meccanici che misurano essenzialmente lo spostamento di una superficie.
- Esistono poi dei vacuometri che utilizzano delle proprietà legate ai fenomeni di trasporto, quali ad esempio la conducibilità termica o la viscosità, che in regime molecolare dipendono dalla pressione, al contrario di quanto accade in regime viscoso. Nell'intervallo di pressioni che va da  $10^{-2}$  Pa a  $10^2$  Pa la conducibilità diminuisce linearmente con la pressione.
- Infine esistono dei vacuometri a ionizzazione, che legano la misura della pressione alla misura della carica raccolta da un catodo.

# Intervalli di utilizzo dei vacuometri

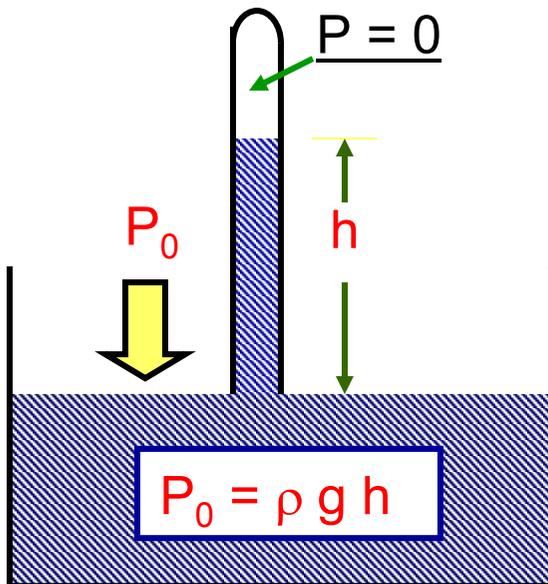


- Nel grafico è mostrato l'intervallo di utilizzo di alcuni vacuometri.
- Nella tabella successiva diamo invece alcuni fattori di conversione tra le diverse unità di misura adottate per la pressione. Ricordiamo che un Torr è pari ad 1 mm di Hg quando la densità del mercurio è uguale a  $13.5955 \text{ g/cm}^3$  e l'accelerazione di gravità  $g$  vale  $9.80655 \text{ m/s}^2$

Fattori di conversione validi a  $0^\circ\text{C}$

	Pa	mbar	torr	atm	mm H <sub>2</sub> O
Pa	1	$10^{-2}$	$7.5 \cdot 10^{-3}$	$9.87 \cdot 10^{-6}$	0.1
mbar	100	1	0.75	$9.87 \cdot 10^{-4}$	10
torr	133	1.33	1	$1.32 \cdot 10^{-3}$	13.3
atm	$1.013 \cdot 10^5$	1013	760	1	$10^4$
mm H <sub>2</sub> O	10	0.1	$7.5 \cdot 10^{-2}$	$10^{-4}$	1

# Barometro di Torricelli e Tubo ad U



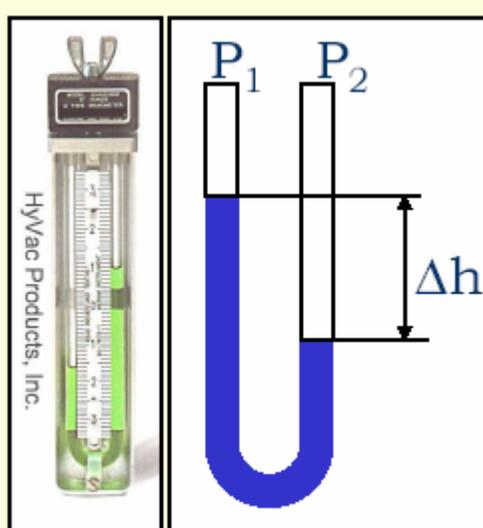
## Barometro di Torricelli

Il barometro più semplice è mostrato in figura. In linea di principio è sufficiente rovesciare un tubo pieno di liquido in modo che la sua apertura risulti immersa nel liquido del contenitore a più grande sezione. L'altezza del liquido nel tubo rovesciato da una misura della pressione  $p_0$  esercitata dal gas sulla superficie del contenitore più grande.

Legge di Stevino:  $P_0 = \rho g h$  ( $\rho$  è la densità del liquido)

Affinché si possa dedurre  $p_0$  dalla misura di  $h$  occorre conoscere  $g$  e  $\rho$ . Si noti che queste quantità non sono costanti: la prima varia con la latitudine mentre la seconda è funzione della temperatura. Inoltre in linea di principio occorre correggere le misure per l'effetto della pressione residua di gas intrappolato nella parte alta del tubo rovesciato.

## Tubo ad U

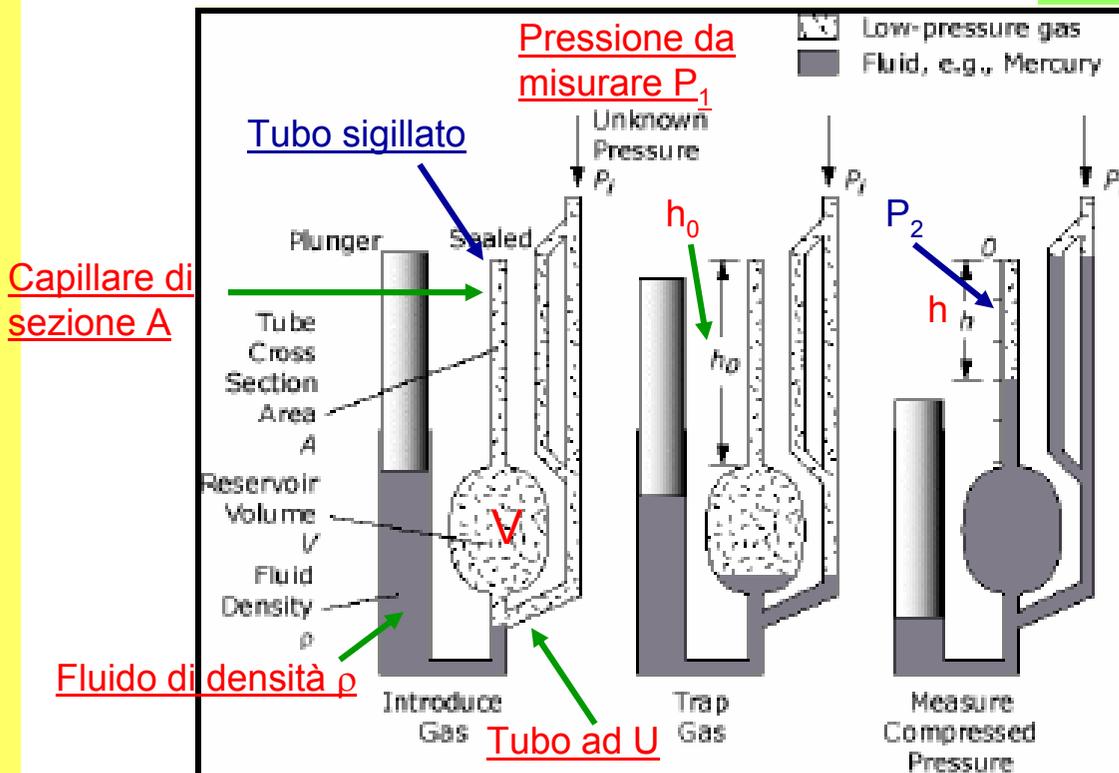


- Classico dispositivo basato sull'idea di Torricelli

$$P_2 - P_1 = \rho g h$$

- Il fluido deve avere elevata tensione superficiale ed una tensione di vapore trascurabile rispetto alla pressione da misurare
- Fragile e soggetto ad instabilità meccaniche

# Vacuometro di McLeod



- Il vacuometro di McLeod permette di fare una misura assoluta della pressione  $P$  utilizzando un tubo ad U particolare, in cui il volume di uno dei due bracci è molto maggiore dell'altro per via di un grosso bulbo di volume  $V$ .
- Inizialmente il gas di cui si vuole misurare la pressione occupa tutto il volume del tubo ad U.
- Successivamente si spinge il liquido di misura, ad esempio mercurio, verso il tubo ad U. Questo si può fare tramite un pistone o con altri mezzi. In questo modo il gas rimane intrappolato nel braccio del tubo ad U che contiene il bulbo. Questo braccio è sigillato ed il gas non può più scappare.
- Si continua a spingere il liquido fino a far raggiungere al liquido nel secondo braccio un livello pari all'estremo superiore del capillare nel primo braccio del tubo ad U.

# Vacuometro di McLeod

- Il rapporto tra il volume del bulbo ed il volume del capillare sovrastante è molto grande, dell'ordine di  $10^5$ . Questo rapporto  $R$  costituisce una sorta di fattore di amplificazione della pressione da misurare  $P_1$ .

$$R = \frac{V}{A \cdot h_0} \approx 10^5$$

Infatti il gas che si trovava inizialmente nel bulbo alla pressione da misurare  $P_1$ , viene ora compresso in un volume molto più piccolo, e quindi la sua pressione deve aumentare in osservanza della legge di Boyle (facciamo l'ipotesi ragionevole che la temperatura non cambi) e raggiunge la pressione  $P_2 \approx R \cdot P_1$ .

- Il gas che si trova nell'altro braccio del tubo ad U, si trova invece sempre alla pressione  $P_1$ , quindi si osserverà una differenza di quota tra i due capillari nei due bracci del tubo ad U. (Il secondo braccio del tubo ad U è costituito da due tubi in parallelo, uno avente la stessa sezione  $A$  del capillare sovrastante il bulbo, e l'altro con una sezione maggiore. La differenza di quota viene valutata nei due capillari aventi la stessa sezione, in modo che eventuali effetti sistematici legati alla dimensione del capillare si compensino).

- Quindi avremo:  $P_2 = P_1 + \rho g h \approx \rho g h$  ( $P_2 \gg P_1$ )

- D'altra parte  $P_2$  e  $P_1$  sono legati dalla legge di Boyle:

$$P_1 \cdot V = P_2 \cdot A \cdot h \Rightarrow P_1 = \frac{P_2 \cdot A \cdot h}{V}$$

(anche qui sfruttiamo l'ipotesi che  $V \gg A \cdot h_0$ ).

Sostituendo nella relazione l'espressione per  $P_2$  abbiamo:

$$P_1 = \frac{\rho \cdot g \cdot A}{V} h^2$$

# Vacuometro di Mcleod

$$P_1 = \frac{\rho \cdot g \cdot A}{V} h^2$$

- Dalla misura della quota  $h$  si risale alla misura della pressione  $P_1$ .
- Si ricava in questo modo una scala quadratica che è molto vantaggiosa, soprattutto per la misura delle basse pressioni.
- L'intervallo di misura di questo vacuometro va tipicamente da  $10^3$  Pa fino a  $10^{-1}$  Pa e la sua accuratezza è dell'ordine del 10%.
- Ha il vantaggio di fare una misura diretta della pressione assoluta del gas, che non dipende dal tipo di gas stesso. Tuttavia, data la macchinosità nell'eseguire la misura, esso viene utilizzato soprattutto come strumento per tarare i vacuometri a misura indiretta.
- Gli svantaggi di questo strumento sono:
  - Non funziona con vapori che condensano nella fase di compressione
  - È estremamente fragile
  - È lento e complicato e quindi non consente misure dinamiche di pressioni che variano molto rapidamente
  - Non può essere interfacciato ad un sistema di lettura elettronico
  - Nel recipiente in cui si vuole misurare la pressione vengono immessi dei vapori di mercurio che potrebbero falsare la misura

# Vacuometri piezoresistivi

- L'elemento sensibile di un vacuometro piezoresistivo è costituito da un piccolo volume pressurizzato a bassa pressione chiuso a tenuta da un diaframma.
- La deformazione del diaframma comprime del materiale piezoresistivo, il quale ha la proprietà di cambiare la propria resistività in funzione dello sforzo meccanico applicato.
- La resistività, o per meglio dire la resistenza, di questo elemento piezoresistivo, viene misurata tramite un ponte di Wheatstone di resistenze.
- L'intervallo di misura di questo strumento va da 1 mbar fino a circa 2000 mbar, può misurare quindi anche pressioni superiori alla pressione atmosferica.
- Ha il vantaggio di avere come grandezza misurabile un segnale elettrico, quindi può essere interfacciato ad uno strumento di misura digitale. Inoltre è molto rapido e può seguire bene le variazioni della pressione da misurare.
- Ha lo svantaggio di richiedere frequenti calibrazioni, per cui non è molto preciso.

# Laboratorio di termodinamica: esperienza 1

## Termometro: misura della costante di tempo $\tau$

### Strumenti a disposizione:

- recipiente con acqua a temperatura ambiente
- thermos con acqua "calda".
- termometro a mercurio con fondo scala di 100 °C
- cronometro con risoluzione temporale di 0.01 s

### Richiami di teoria:

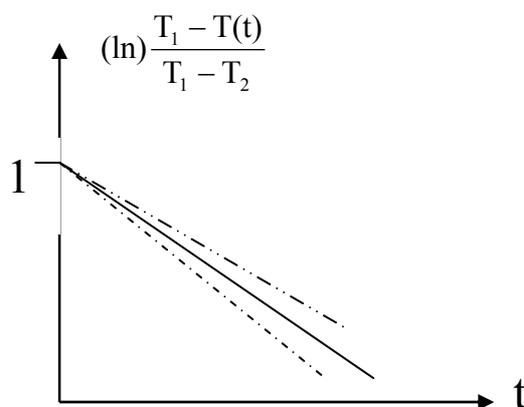
Indichiamo con:

- $T_1$  : temperatura thermos "caldo"
- $T_2$  : temperatura del thermos a temperatura ambiente
- $T(t)$  : temperatura del termometro all'istante t
- $\tau$  : costante di tempo del termometro

La temperatura indicata dal termometro, inizialmente a temperatura  $T_2$ , una volta immerso in un thermos con acqua a temperatura  $T_1$ , varia secondo la legge temporale:

$$\ln \frac{T_1 - T(t)}{T_1 - T_2} = -\frac{t}{\tau}$$

misurando quindi la temperatura del termometro a diversi istanti di tempo e riportando su grafico semilogaritmico il tempo t ed il rapporto tra le temperature, si ricava la costante di tempo del termometro con un procedimento opportuno:



**Organizzate i dati nel modo nel modo seguente:**

$T(t) \pm \Delta T$	$t \pm \Delta t$	$T_1 \pm \Delta T_1$	$T_2 \pm \Delta T_2$	$\frac{T_1 - T(t)}{T_1 - T_2} \pm \Delta()$
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-

- Prendete come istante iniziale quello dell'immersione del termometro nell'acqua calda.
- Ripetere la misura 3÷5 volte (ovvero fare 3÷5 serie di misure).

**Attenzione: assicuratevi che il termometro vada in equilibrio termico quando lo immergete di nuovo nel bagno freddo**

### Procedimento di misura (parte 1- $\tau \sim$ qualche secondo):

Si può decidere di misurare i tempi per ogni dato intervallo di temperatura oppure viceversa. Supponiamo di prefissare le temperature alle quali misurare i tempi.

- 1) Prendete il termometro dal bagno freddo e mettetelo nel bagno caldo ed osservate il fenomeno. Potete in questo modo avere una stima qualitativa del tempo necessario per raggiungere la temperatura finale (dovrebbe impiegare una decina di secondi)
- 2) Prefissate le temperature a cui fare la lettura del termometro (potete fissare 5÷8 punti). E' opportuno che l'intervallo tra due temperature sia maggiore dell'errore di sensibilità del termometro.
- 3) Prendete il termometro dal bagno freddo e mettetelo nel bagno caldo e fate partire il cronometro. Quando il termometro raggiunge la temperatura prefissata fermate il cronometro. Riportate il termometro nel bagno freddo, aspettate che raggiunga l'equilibrio termico e ripetete la misura dei tempi per un'altra temperatura.
- 4) Per le misure più difficili ripetete la misura più volte (riportando sempre il termometro nel bagno freddo) ed assumete la semidispersione delle misure come errore sui tempi.
- 5) Ripetere 3÷5 volte la serie di misure necessarie per riportare i dati sperimentali su grafico semilogaritmico. Fatte attenzione che  $T_1$  e  $T_2$  variano.

### Errori di misura:

- $\Delta T(t), \Delta T_1, \Delta T_2, \Delta t$  : errore di sensibilità dello strumento, a meno che non si siano fatte più misure, nel qual caso si utilizza la deviazione standard dell'insieme
- $\Delta \frac{T_1 - T(t)}{T_1 - T_2}$  : propagazione degli errori statistici

### Analisi dei dati:

- 1) Trovate una prima stima della costante di tempo mediante l'analisi grafica.
- 2) Fate un fit della funzione linearizzata con il metodo dei minimi quadrati. Valutate se l'errore sui tempi è trascurabile rispetto a quello sulle temperature o viceversa, altrimenti usate il metodo con errore sia sulle ascisse che sulle ordinate.
- 3) Stabilite se il punto a  $t=0$  può essere assunto senza errore o meno e controllate l'effetto sul fit.
- 4) Valutate il metodo migliore per combinare i vari insiemi di misure e come migliora l'errore su  $\tau$ . (Potete combinare i singoli punti oppure la misura finale). Se due costanti di tempo differiscono in misura maggiore dell'errore di misura, cosa vuol dire?

### Procedimento di misura (parte 2- $\tau \sim$ qualche decina di secondi):

Aumentiamo ora artificialmente la costante di tempo del termometro. Per fare questo si inserisce un cappuccio di gomma sul bulbo del termometro. Fate tale operazione in acqua a temperatura ambiente in modo che il cappuccio resti pieno d'acqua. In tali condizioni avremo artificialmente cambiato sia la capacità termica che la conducibilità termica e quindi il  $\tau$  del termometro. La misura della nuova costante di tempo del termometro risulterà facilitata rispetto al caso precedente. Per fare ciò ripetete il procedimento di misura della prima parte, facendo una sola serie di misure con molti punti. Non è necessario rimettere ogni volta il termometro nell'acqua fredda.

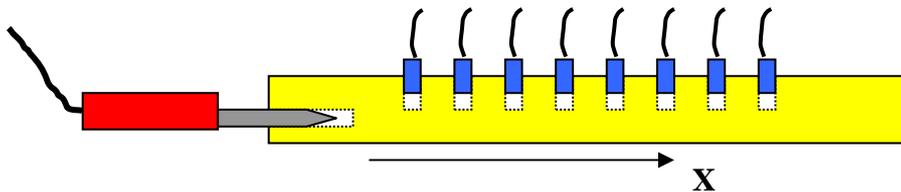
Fate attenzione che l'andamento iniziale si discosta da quello teorico, dato il tempo finito del passaggio di calore attraverso il cappuccio. Prendete come inizio dei tempi quello in cui l'andamento diventa lineare (sul grafico semilogaritmico).

## Laboratorio di termodinamica: esperienza 2

### Conduzione del calore lungo una barra

#### Strumenti a disposizione:

- Barra a sezione quadrata di ottone con una serie di buchi distanziati l'uno dall'altro di  $\approx 5$  cm
- 12 termocoppie rame-costantina da inserire nei buchi della barra
- lettore digitale dei segnali delle termocoppie
- saldatore a punta da 50 W per riscaldare la barra ad una estremità



#### Caso a) : dissipazione di calore dalla superficie laterale della barra

Questa condizione si realizza non mettendo nessuna coibentazione laterale alla barra che prevenga la dispersione dalle pareti laterali della barra.

#### Richiami di teoria:

In queste condizioni l'andamento della temperatura lungo la barra non segue un'andamento lineare, bensì di tipo esponenziale. Per una barra di sezione quadrata di lato  $a$ , si ha il seguente andamento teorico:

$$\frac{T(x) - T_A}{T_2 - T_A} = e^{-2\sqrt{\frac{\eta}{k \cdot a}} x}$$

dove  $\eta$  è la conducibilità termica barra/aria,  $k$  è la conducibilità termica della barra,  $T_A$  è la temperatura ambiente e  $T_2$  è la temperatura per  $x=0$ , ovvero la temperatura misurata dalla prima termocoppia.

In scala semilogaritmica abbiamo:

$$\ln \frac{T(x) - T_A}{T_2 - T_A} = -2\sqrt{\frac{\eta}{k \cdot a}} x$$

#### Procedimento di misura:

Inserire le termocoppie nei fori della barra (lasciare libero il primo buco vicino al saldatore), inserire il saldatore ed aspettare che si raggiunga l'equilibrio termico. Leggere le temperature delle termocoppie

#### Errori di misura:

$\Delta x$  : errore di misura del metro;  $\Delta T$ : errore di sensibilità della termocoppia, propagazione degli errori statistici sulle grandezze derivate.

N.B.  $\sigma_T \cong \frac{\Delta_T}{\sqrt{3}}$  ed analogamente per l'errore sulla posizione della termocoppia.

### Analisi dei dati:

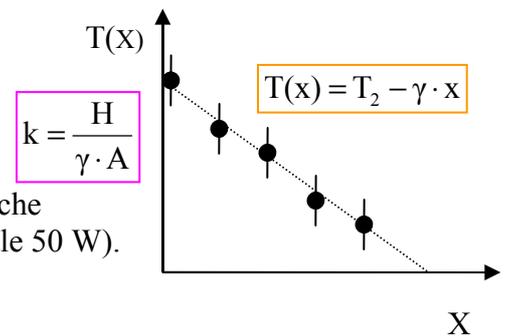
Prendere come origine delle ascisse la posizione della prima termocoppia. Fare un fit lineare con i minimi quadrati per determinare il coefficiente angolare della retta. Tenete presente che per  $x=0$  si ha  $\ln(1)=0$ , quindi la retta da fittare è del tipo  $y=bx$ . Una volta ricavato  $b$ , misurare la sezione della barra, quindi potete ricavare il valore  $\eta/k$  tra la conducibilità barra-aria e la conducibilità  $k$  della barra, che potrà essere ricavata nel punto seguente dell'esperienza.

### Caso b) : nessuna dissipazione di calore dalla superficie laterale della barra

Questa condizione si realizza rivestendo la barra con una guaina di materiale isolante

### Richiami di teoria:

- In regime stazionario il gradiente di temperatura lungo la sbarra è costante:  $dT/dx = \text{costante} = -\gamma$
- Dall'andamento di  $T$  lungo la barra in funzione di  $x$  si ricava  $\gamma$ :
- si può poi ricavare la conducibilità termica della barra, dove  $A$  è la sezione della barra e  $H$  è la quantità di calore che attraversa la barra per unità (nel nostro caso a regime vale 50 W).



### Procedimento di misura:

Rivestire la barra di materiale isolante (senza scottarsi). Leggere le temperature delle termocoppie.

### Errori di misura:

Come nel caso precedente.

### Analisi dei dati:

Prendere come origine delle ascisse la posizione della prima termocoppia. Fare un fit lineare con i minimi quadrati per determinare  $\gamma$ . Ricavate poi la conducibilità termica della barra, assumendo che la quantità di calore che attraversa la barra per unità di tempo sia uguale alla potenza elettrica nominale dissipata dal saldatore. Infine trovate il valore  $\eta$  della conducibilità barra-aria.

# **Laboratorio di termodinamica: esperienza 2 bis**

## **Taratura di una termocoppia**

### **Strumenti a disposizione:**

- Termocoppia rame-costantana
- lettore digitale del segnale delle termocoppia
- Termometro a liquido
- Thermos con acqua calda
- Circuito resistivo per riscaldare l'acqua.

### **Richiami di teoria:**

Il termometro a termocoppia è basato sull'effetto Seebeck. Esso è costituito da due metalli diversi, nel nostro caso rame e costantana (la costantana è una lega 60%Cu-40%Ni), uniti tra di loro per formare due giunzioni. Se le due giunzioni si trovano a due temperature diverse, nel circuito circola corrente, se esso è chiuso, oppure si misura una forza elettromotrice nel punto di apertura del circuito. La f.e.m. è proporzionale alla differenza di temperatura tra le due giunzioni. Se una delle due giunzioni si pone ad una temperatura di riferimento, ad esempio quella del ghiaccio fondente, la f.e.m. sarà soltanto funzione della temperatura dell'altra giunzione, che si metterà in contatto con il corpo di cui si vuole misurare la temperatura.

Per praticità di uso, si lascia la giunzione di riferimento alla temperatura ambiente, e con un circuito di compensazione interno al termometro, si misura la temperatura ambiente e si compensano le sue variazioni rispetto alla temperatura di riferimento di 0 °C.

### **Procedimento di misura:**

Lo scopo della misura è di trovare la relazione tra il segnale misurato dalla termocoppia e la temperatura da misurare. Per fare questo si utilizza un thermos con acqua calda di cui si misura la temperatura con un termometro a liquido.

Riempite il thermos con acqua a temperatura ambiente, immergete il termometro a liquido nel thermos e lasciatelo in immersione. Aspettate che si raggiunga l'equilibrio termico. Ponete nel thermos il resistore. Immergete poi la termocoppia e leggete il valore della f.e.m. generata con l'apposito lettore e la temperatura dell'acqua misurata dal termometro a liquido.

Fate circolare corrente nel resistore in modo da riscaldare l'acqua (provate a valutare per quanto tempo deve circolare la corrente per raggiungere l'aumento di temperatura da voi desiderato).

Arrestate la corrente, aspettate che il termometro a liquido raggiunga l'equilibrio termico, leggete il valore della temperatura ed il valore della tensione della termocoppia.

Ripetete la misura fino a prendere almeno 10 punti sperimentali.



## **Laboratorio di termodinamica: esperienze 3 ÷4**

### **Apparato per lo studio delle leggi sui gas - Macchina termica**

L'apparato dedicato alla verifica delle leggi sui gas, riportato in Figura 1 e 2, consiste in un sistema pistone-cilindro. Il pistone in grafite scorre all'interno del cilindro in pyrex in condizioni di "quasi" assenza di attrito.

E' opportuno precisare che, proprio per questa sua caratteristica, il sistema pistone-cilindro non garantisce una perfetta tenuta e di conseguenza il numero di moli di gas interessate potrebbe non mantenersi costante per un tempo di misura lungo.

L'apparato possiede due connettori a baionetta a bloccaggio rapido che permettono di collegare il cilindro con l'esterno o con un sistema di tubi; ogni connettore ha una valvola di blocco a scatto.

L'apparato può essere collegato a un sensore di bassa pressione (mod. CI-6532) e a un sensore di posizione angolare (mod. CI-6538) per mezzo dei quali è possibile misurare la variazione di pressione esercitata sul pistone e il suo spostamento. Da questa ultima misura, attraverso la conoscenza del diametro del pistone, si può ricavare la variazione di volume nelle varie trasformazioni.

E' possibile effettuare le misure di pressione e di spostamento utilizzando l'interfaccia *Science Workshop 500*. La temperatura del gas viene invece misurata per mezzo di un termometro.

Le misure caratteristiche del sistema sono:

Diametro del pistone:  $\Phi = (32.5 \pm 0.1)$  mm

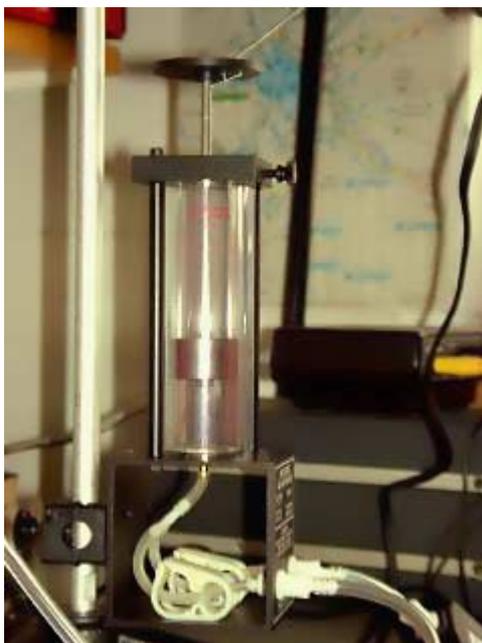
Massa (pistone + piattaforma):  $M = (35.0 \pm 0.6)$  g

L' apparato comprende inoltre:

- 1 camerina di espansione
- 3 configurazioni di tubi
- 2 tappi conici in gomma, con foro singolo o con due fori per l'inserimento del termometro.

La pressione massima sopportabile dal sistema è di 345 kPa.

Passiamo ora alla descrizione di alcune esperienze che è possibile condurre con questo apparato, approssimando il comportamento dell'aria a quello di un gas perfetto.



**Figura 1: Apparato per lo studio delle leggi sui gas.  
Visione d'insieme**



**Figura 2: Apparato per lo studio delle leggi  
sui gas. Il sistema pistone-cilindro**

## Legge di Boyle (trasformazione isoterma)

La legge di Boyle afferma che il prodotto tra la pressione e il volume occupato da  $n$  moli di un gas perfetto, a temperatura costante  $T$  (espressa in  $K$ ), è costante:

$$PV = nRT,$$

dove  $R = 8.31 \text{ J/(moli} \cdot \text{K)}$  rappresenta la costante universale dei gas perfetti.

Per quanto detto nel capitolo precedente, è molto difficile mantenere costante il numero di moli d'aria all'interno del cilindro per variazioni anche piccole di pressione. Di conseguenza i dati sperimentali ottenuti con questo apparato non verificano facilmente la relazione di proporzionalità inversa tra pressione e volume.

Per piccole variazioni di pressione intorno a  $P = P_0 = 1 \text{ atm} = 101.3 \text{ kPa}$  si può però supporre che il numero di moli rimanga costante. Possiamo pertanto sviluppare in serie l'espressione di  $V$ :

$$V = nR(T/P) \cong nR(T/P_0) - nR(T/P_0^2) \cdot (P - P_0) = nR(T/P_0) [ - (P/P_0) + 2 ],$$

da cui otteniamo la relazione lineare che lega la variazione di pressione a quella di volume:

$$\Delta V = - (V_0/P_0) \cdot \Delta P$$

Nell'ultima relazione  $V_0 = nRT/P_0$  corrisponde al volume iniziale del gas.

L'approssimazione fatta in questo modo è comunque confrontabile con quella dovuta alle incertezze sulla determinazione del volume totale occupato dal gas (volume del cilindro + volume dei tubi + volume dei connettori....)

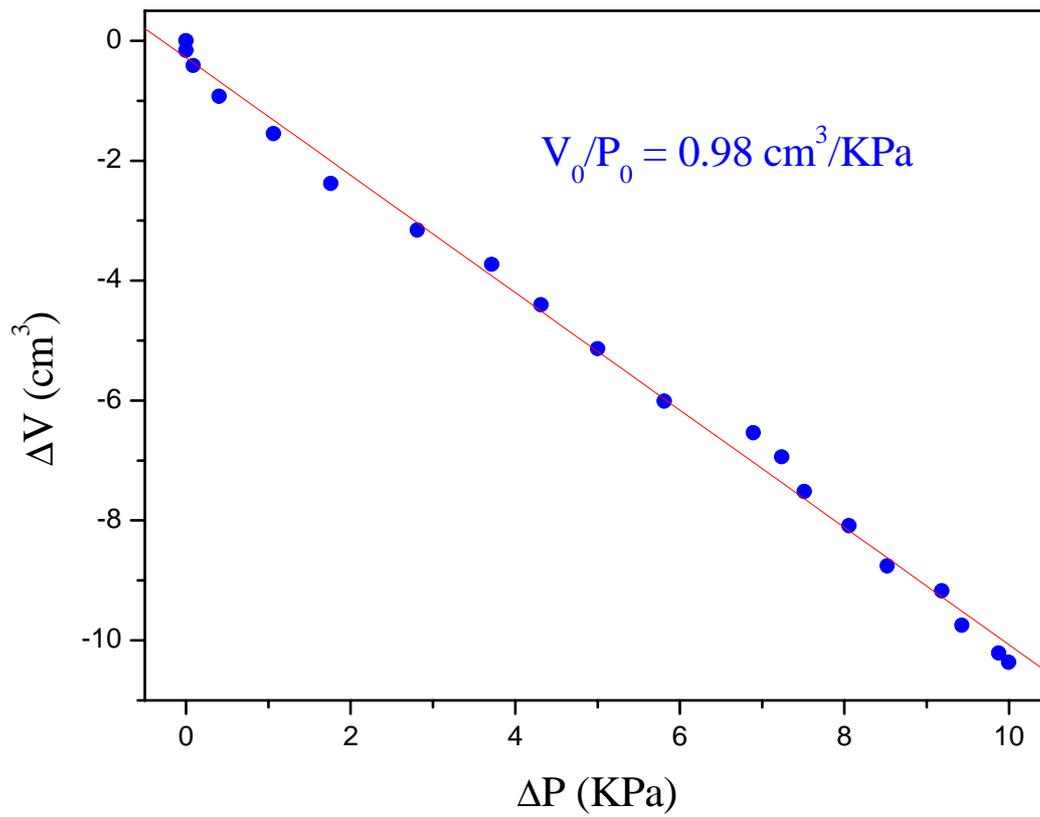
### PREPARAZIONE:

1. Posizionare il cilindro orizzontalmente in modo che la pressione iniziale che agisce sul sistema sia quella atmosferica.
2. Collegare il sensore di pressione a una delle due uscite dell'apparato base e chiudere la valvola del connettore non usato.
3. Collegare il sensore di posizione angolare alla piattaforma del cilindro mediante un filo (c'è un forellino apposito). Il filo sarà teso da una massa modesta (per esempio un piccolo fermaglio metallico è sufficiente per far ruotare la puleggia del sensore).

### PROCEDIMENTO:

1. Esercitare con la mano una leggera variazione della pressione comprimendo o decomprimendo il piatto del pistone collegato al sensore di posizione angolare.
2. Raccogliere per 4-5 secondi i valori di pressione e temperatura mediante l'interfaccia *Science Workshop 500* e lavorando a una frequenza di campionamento 10 Hz. I dati così raccolti, opportunamente trattati si dispongono su una retta nel piano  $P$ - $V$ , dai cui parametri (coefficiente angolare e intercetta), conoscendo  $P_0$ , è possibile conoscere  $V_0$  e quindi, attraverso la misura di  $T$ , ricavare il valore di  $n$  e di  $R$ .

In Figura 3 viene riportato un esempio dell'andamento della variazione di volume in funzione della compressione effettuata sul pistone a temperatura ambiente. Dall'andamento dei dati sperimentali possiamo ricavare il valore di  $R = (8.46 \pm 0.29) \text{ J/(moli} \cdot \text{K)}$ .



**Figura 3: Variazione del volume occupato dal gas in funzione dell'incremento di pressione ( $T =$  costante).**

## Prima legge di Gay-Lussac (trasformazione isobara)

Secondo la prima legge di Gay-Lussac  $n$  moli di un gas perfetto, a pressione  $P$  costante, occupano un volume  $V$  che varia in modo direttamente proporzionale alla sua temperatura assoluta  $T$  (espressa in K):

$V = (nR/P)T$ , da cui:

$$\Delta V = (nR/P)\Delta T.$$

La verifica di questa legge può essere effettuata utilizzando il sistema cilindro-pistone collegato alla camera di espansione piena d'aria. Questa viene immersa all'interno di un thermos pieno d'acqua che viene a sua volta riscaldata da una resistenza percorsa da corrente.

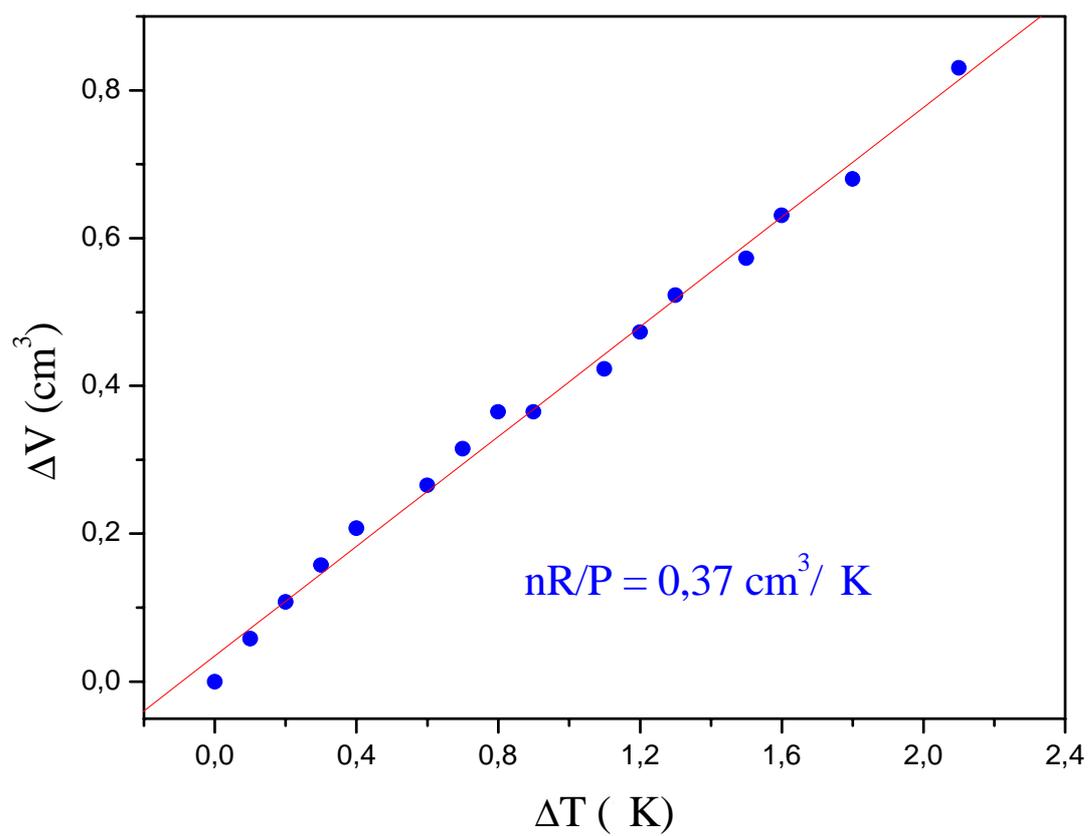
### PREPARAZIONE:

1. Collegare l'apparato base con la camera d'aria utilizzando il pezzo di tubo semplice e il tappo a due buchi.
2. Chiudere la valvola di blocco del connettore libero.
3. Posizionare il cilindro orizzontalmente, in modo che l'unica pressione ad agire sul sistema sia quella atmosferica, costante durante l'esperimento.
4. Inserire il bulbo del termometro nel tappo della camera d'aria.

### PROCEDIMENTO

1. Immergere la camera d'aria nell'acqua contenuta all'interno del thermos.
2. Riscaldare l'acqua per mezzo della resistenza: l'aria espandendosi spinge il pistone; registrare la temperatura e la posizione del pistone mentre l'acqua si scalda. L'acqua può essere portata a ebollizione ma è possibile raccogliere un numero sufficiente di dati sperimentali su un limitato intervallo di temperatura ( $\approx 2 \div 3$  K).
3. Verificare l'andamento lineare della legge e, dal valore del coefficiente angolare, ricavare il valore del prodotto  $nR$ .
4. Conoscendo  $R$ , ricavare il valore di  $n$  e confrontarlo con il valore calcolato dalla stima del volume totale occupato dal gas (volume del cilindro + volume dei tubi + volume dei connettori + camera di espansione).

In Figura 4 vengono mostrati i risultati sperimentali relativi all'andamento di  $\Delta V$  in funzione di  $\Delta T$  a pressione atmosferica.



**Figura 4: Variazione del volume occupato dal gas in funzione dell'incremento di temperatura ( $P = \text{costante}$ ).**

## Seconda legge di Gay-Lussac (trasformazione isocora)

La seconda legge di Gay-Lussac afferma che, se il volume  $V$  occupato da un gas perfetto viene mantenuto costante, la pressione  $P$  varia linearmente con la temperatura assoluta  $T$  (espressa in K):

$P = (nR/V)T$ , da cui:

$$\Delta P = (nR/V)\Delta T.$$

In questo caso non è agevole verificare l'andamento lineare sopra riportato utilizzando il sistema pistone-cilindro dal momento che, come già detto, a causa della non perfetta tenuta del sistema, il valore di  $n$  non rimane costante durante l'esperimento. Si consiglia pertanto di utilizzare la sola camera di espansione che, grazie al tappo in gomma garantisce un'ottima tenuta, collegandola direttamente al sensore di bassa pressione.

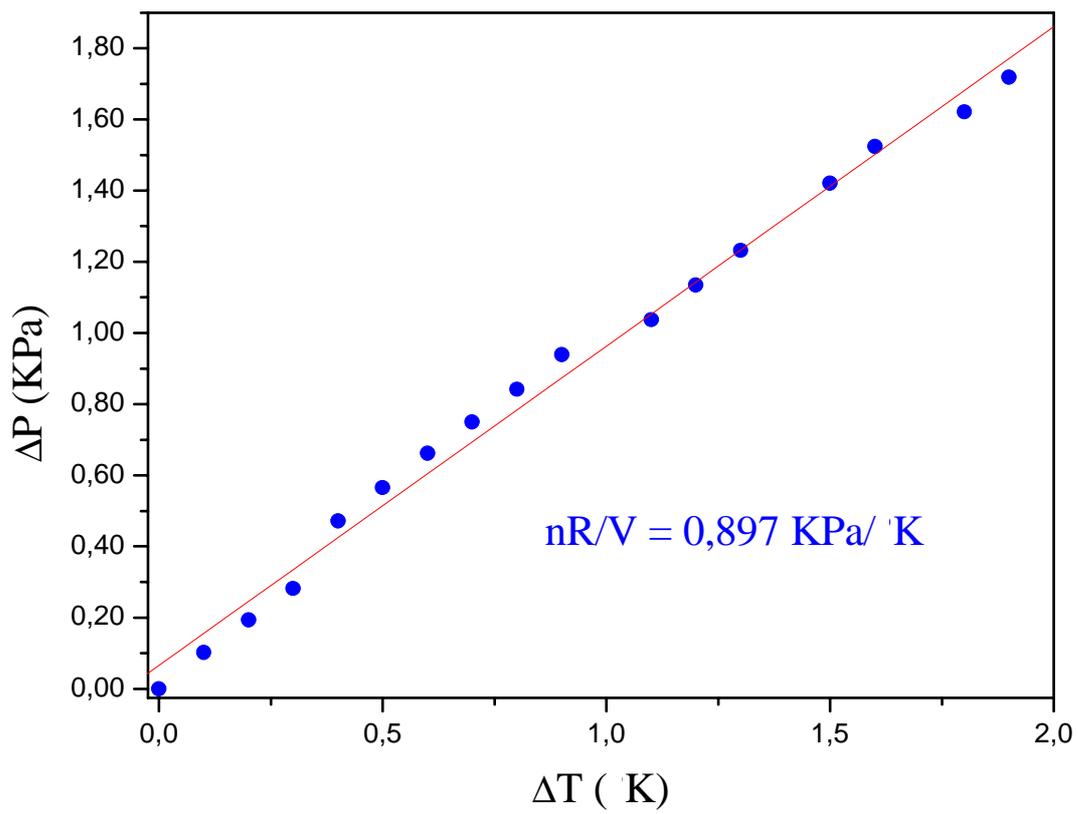
### PREPARAZIONE:

Collegare la camera di espansione al sensore di bassa pressione e inserire il bulbo del termometro nel tappo a due buchi.

### PROCEDIMENTO

1. Immergere la camera d'aria nell'acqua contenuta all'interno del thermos.
2. Immergere la camera di espansione nel thermos pieno d'acqua e attivare il processo di riscaldamento per mezzo della resistenza: l'aria si riscalda e di conseguenza aumenta la pressione all'interno della camera d'aria; registrare pressione e temperatura del gas mentre l'acqua si riscalda. Anche in questo caso è possibile raccogliere un numero sufficiente di dati sperimentali su un limitato intervallo di temperatura.
3. Verificare l'andamento lineare della legge e ricavare il valore del coefficiente angolare (Figura 5).

Conoscendo  $R$  è possibile ricavare il numero di moli  $n$  stimando del volume occupato dall'aria nella camera di espansione. Discutere l'incidenza sul risultato ottenuto delle possibili fonti di errore presenti nella misura del volume.



**Figura 5: Variazione della pressione del gas in funzione dell'incremento di temperatura ( $V = \text{costante}$ ).**

## Trasformazione calore-lavoro: realizzazione di un ciclo termico

Possiamo dare un esempio suggestivo dell'utilizzazione della macchina termica per effettuare una trasformazione calore-lavoro. Sfruttando un ciclo a quattro stadi di compressione e di espansione, il sistema è in grado di sollevare piccole masse trasformando l'energia termica in lavoro meccanico. In particolare possiamo verificare sperimentalmente che il lavoro effettuato per sollevare una massa  $m$  di un tratto verticale  $h$  è uguale al lavoro termodinamico netto prodotto durante un ciclo, valutato misurando l'area racchiusa dal ciclo in un diagramma pressione volume:

$$mgh = \oint_{\text{ciclo}} PdV$$

### PREPARAZIONE

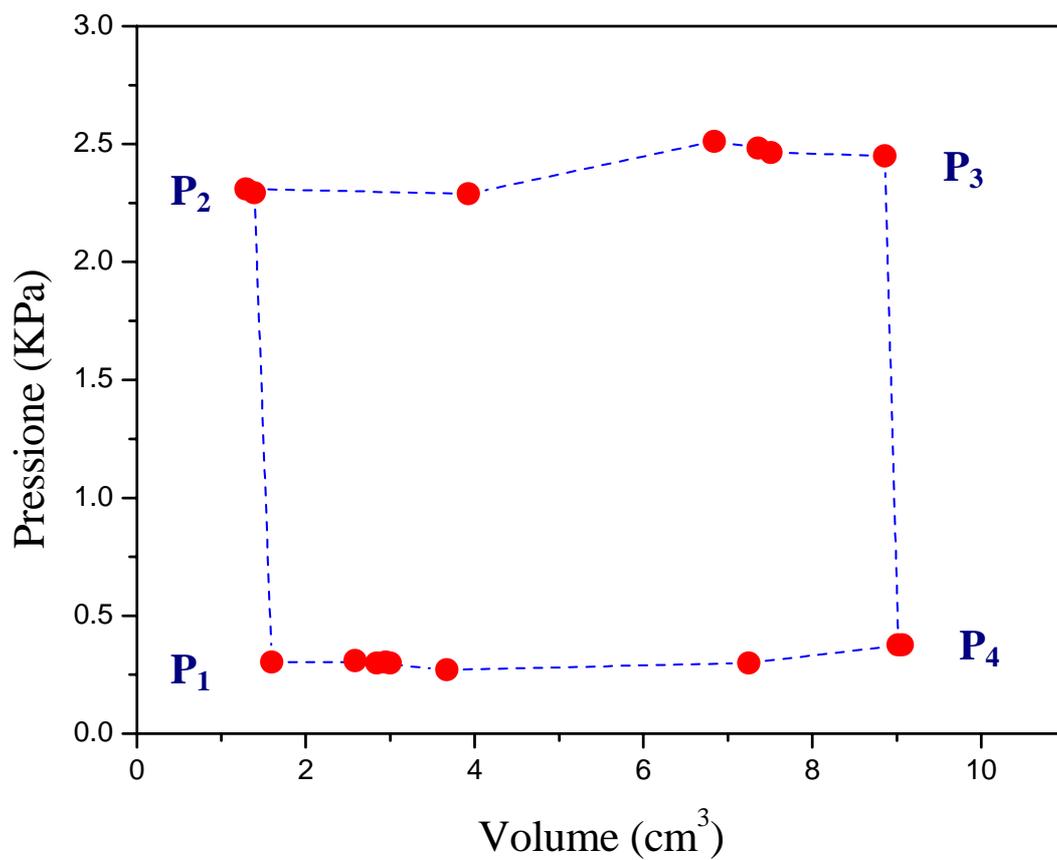
1. Collegare la camera d'aria all'apparato base con un tubo, chiudendola con il tappo a foro singolo.
2. Collegare il connettore libero al sensore di bassa pressione e collegare il piatto del pistone al sensore di posizione angolare. Questo permetterà la rilevazione di pressione e volume mediante l'interfaccia *Science Workshop 500*.
3. Posizionare il pistone a circa  $\frac{1}{4}$  della corsa dal basso.
4. Preparare l'acqua contenuta in due thermos a  $T_1 \geq 0 \text{ }^\circ\text{C}$  (immergendo del ghiaccio all'interno dell'acqua) e a  $T_2 \cong 100 \text{ }^\circ\text{C}$  (portando ad ebollizione l'acqua). Questi costituiranno le sorgenti  $S_1$  e  $S_2$ , necessarie per la realizzazione del ciclo.
5. Immergere la camera d'aria nel calorimetro a temperatura inferiore e attendere che il sistema si stabilizzi.

### PROCEDIMENTO

1. Il sistema si trova in uno stato  $V_1 - P_1$ . Con la camera d'aria immersa nella sorgente  $S_1$  appoggiare la massa sul piatto del pistone: il sistema subisce una compressione che, a causa della velocità con cui avviene, può essere considerata adiabatica e che lo porta allo stato  $V_2 - P_2$ , con  $V_2 < V_1$  e  $P_2 > P_1$ .
2. Spostare la camera a contatto con la sorgente  $S_2$ : l'aria scaldandosi si dilata mentre la pressione rimane costante. Il sistema passa allo stato  $V_3 - P_3$ , con  $V_3 > V_2$  e  $P_3 = P_2$ .
3. Quando il sistema si è stabilizzato rimuovere la massa dal piatto del pistone: il sistema subisce un'espansione adiabatica passando allo stato  $V_4 - P_4$ , con  $V_4 > V_3$  e  $P_4 < P_3$ .
4. Riportare la camera d'aria a contatto con  $S_1$ : il gas si contrae a pressione costante tornando, **se non ci sono perdite**, allo stato iniziale.
5. Riportare su un diagramma  $P$ - $V$  il ciclo così ottenuto e misurare l'area della regione compresa entro i punti  $P_1$ - $V_1$ ,  $P_2$ - $V_2$ ,  $P_3$ - $V_3$ ,  $P_4$ - $V_4$  che corrisponde al lavoro compiuto dal sistema,  $L = mgh$ . È ragionevole approssimare le due trasformazioni adiabatiche unendo i punti  $V_1 - P_1$  e  $V_2 - P_2$ ,  $V_3 - P_3$  e  $V_4 - P_4$  con due segmenti.
6. Confrontare la congruità dei due valori e discutere eventuali discordanze sulla base delle caratteristiche del sistema.

In Figura 6 viene riportato un esempio del ciclo termico ottenuto per spostare una massa  $m = (200 \pm 1) \text{ g}$  di un'altezza  $h \cong 0.9 \text{ cm}$ . L'area racchiusa all'interno della linea chiusa permette di stimare il lavoro compiuto dal sistema,  $L \cong 16.8 * 10^{-3} \text{ J}$ .

**NOTA:** La realizzazione del ciclo termico risente di una serie di approssimazioni che influiscono sulla valutazione di  $L$ . Lo studente è invitato a discutere questo punto.



**Figura 6: Diagramma della trasformazione ciclica ottenuta utilizzando le sorgenti  $S_1$ , a temperatura  $T_1 \cong 5^\circ\text{C}$ , e  $S_2$ , a temperatura  $T_2 \cong 85^\circ\text{C}$ .**

## Laboratorio di Termodinamica: esperienza 5

### Variazione della tensione di vapore saturo dell'acqua con la temperatura

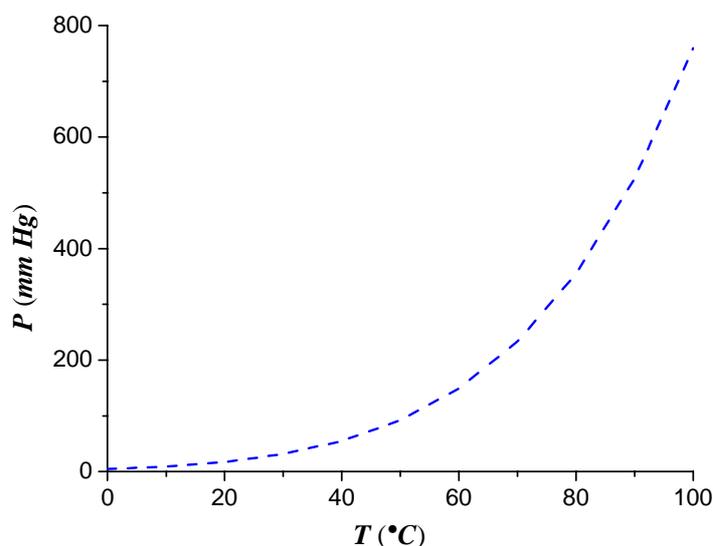
#### PREMESSA

Il passaggio di un liquido allo stato aeriforme, o vaporizzazione, si manifesta come *evaporazione*, quando i vapori si formano lentamente sulla superficie del liquido, o come *ebollizione*, quando il liquido non è completamente degassato e i vapori si formano bruscamente in seno alla fase liquida. Nei liquidi riscaldati a contatto dell'atmosfera l'ebollizione si verifica quando la pressione di vapore saturo eguaglia o supera di poco quella atmosferica. In generale, a pressioni differenti, vale la legge seguente:

**La temperatura di ebollizione di un liquido sotto una certa pressione  $P$  è quella a cui la tensione di vapore saturo uguaglia  $P$ .**

Nella tabella e nel grafico seguenti riportiamo come varia la tensione di vapore saturo nel caso dell'acqua. I dati a temperature  $\leq 0^\circ\text{C}$  sono relativi alla fase metastabile in cui il liquido è sottoraffreddato.

$T(^{\circ}\text{C})$	$P(\text{mm Hg})$
-10	1.947
0	4.579
10	9.205
20	17.51
30	31.71
40	55.13
50	92.30
60	149.2
70	233.5
80	355.1
90	525.8
100	760
140	2710
180	7514
260	35187
360	139880



L'espressione che stabilisce la relazione pressione – temperatura per il passaggio liquido-vapore, ricavata dall'equazione di Clausius-Clapeyron, è la seguente:

$$P = P_0 e^{-\frac{\lambda_{ev} M}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}$$

dove  $\lambda_{ev}$ , assunto indipendente dalla temperatura e uguale a  $539.31 \text{ Kcal/kg}$  nel caso dell'acqua, rappresenta il calore latente di evaporazione,  $M$  è la massa di una mole,  $R = 1.986 \text{ cal/(mole} \cdot \text{K)}$  è la costante universale dei gas e  $P_0, T_0$  rappresentano i valori di pressione e temperatura di un punto nel piano  $P - T$  assunto come riferimento, ad esempio  $P_0$  è la pressione atmosferica e  $T_0$  è la temperatura di ebollizione dell'acqua. In questa espressione la temperatura è espressa in K.

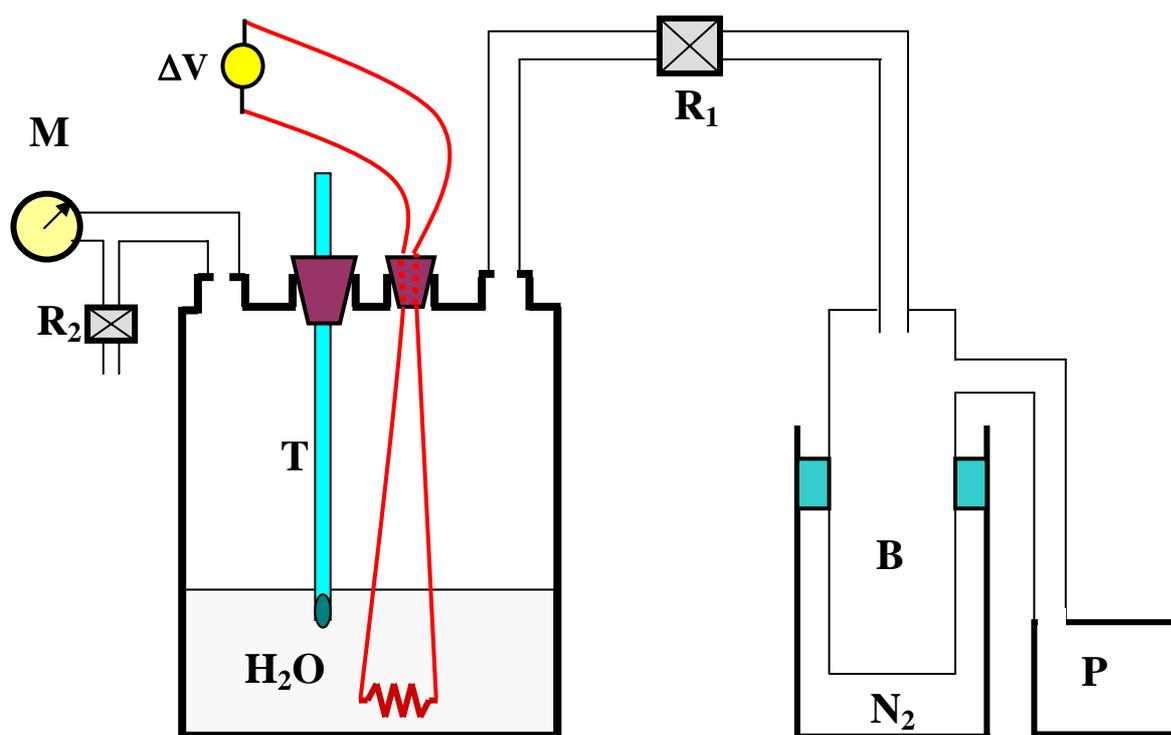
Lo scopo di questa esperienza concerne la ricostruzione della curva di coesistenza liquido – vapore dell'acqua nel piano  $P - T$ .

## DESCRIZIONE DELL'APPARATO SPERIMENTALE

L'apparato utilizzato nell'esperimento è riportato in figura. L'acqua inserita all'interno di un recipiente in pyrex può essere riscaldata da una resistenza collegata con un generatore di tensione ( $\Delta V$ ). Un termometro a mercurio, (**T**) inserito attraverso un tappo conico di gomma all'interno del recipiente, permette di monitorare la temperatura all'interno della camera.

Il recipiente è collegato attraverso un tubo a una pompa rotativa (**P**) che permette di fare il vuoto nel recipiente. La pressione può essere accuratamente variata per mezzo di un rubinetto a spillo (**R<sub>1</sub>**) che regola finemente il passaggio di gas all'interno del tubo di collegamento. Un manometro (**M**) permette di misurare la pressione del vapore sovrastante il liquido. Un rubinetto ausiliario (**R<sub>2</sub>**) collegato al recipiente in pyrex permette, se aperto, di ripristinare la pressione atmosferica all'interno della camera.

Un ruolo importante nella conduzione dell'esperimento è giocato dalla camera in vetro (**B**) immersa in un bagno di azoto liquido ( $N_2$ ,  $T = 77\text{ K}$ ) che funziona come "trappola" dei vapori d'acqua i quali, se non bloccati, contaminerebbero l'olio lubrificante della rotativa riducendone l'efficienza.



## PREPARAZIONE

1. Chiudere  $\mathbf{R}_1$  e mantenere aperto  $\mathbf{R}_2$ . Accendere la pompa rotativa  $\mathbf{P}$ .
2. Accendere il generatore di tensione che permette il passaggio di corrente nella resistenza.
3. Portare l'acqua alla temperatura  $T_0 = 100 \text{ }^\circ\text{C}$  corrispondente al punto di ebollizione alla pressione  $P_0 = 1 \text{ atm}$ .

## PROCEDIMENTO

1. Chiudere  $\mathbf{R}_2$  e disattivare la resistenza. L'acqua comincia a raffreddarsi.
2. Con la rotativa sempre in funzione, e mano a mano che la temperatura scende, regolare finemente il rubinetto a spillo per diminuire la pressione all'interno del recipiente. Per ciascun valore scelto di  $T$ , regolare la pressione in modo da riprodurre la condizione di ebollizione, corrispondente a quella di tensione di vapore saturo per quel valore della temperatura.
3. Ripetere l'operazione per differenti stati di ebollizione  $T - P$ . E' possibile portare a ebollizione il liquido fino a temperatura ambiente, variando opportunamente la pressione.
4. Riportare su una tabella i valori sperimentali  $T, P$  ottenuti e i corrispondenti rapporti  $P/P_0$ , con relativi errori.
5. Riportare su grafico semilogaritmico i valori di  $P/P_0$  in funzione di  $1/T$ . Dal valore del coefficiente angolare, calcolato con il metodo dei minimi quadrati, ricavare il valore sperimentale di  $\lambda_{ev}$ . Assumere per l'acqua  $M = 18 \text{ g}$ . Confrontare i risultati sperimentali con i valori teorici riportati in tabella mediante test del  $\chi^2$ .

## Laboratorio di Termodinamica: esperienza 6

### Misura della velocità di pompaggio efficace di un pompa da vuoto

#### PREMESSA

La misura della velocità di pompaggio di una pompa da vuoto è effettuata misurando il tempo di evacuazione di un recipiente di volume  $V$ . Infatti, nell'ipotesi che il processo d'evacuazione sia isoterma (ipotesi ragionevole dato che la massa dei gas è in genere piccola rispetto alla massa del recipiente e della pompa e gli scambi termici sono abbastanza rapidi), si può scrivere:

$$pV = \text{costante}$$

Questa equazione, derivata rispetto al tempo, porta alla seguente relazione

$$V (dp/dt) + p (dV/dt) = 0$$

che può essere riscritta nella forma:

$$-(V/p) dp = \tau dt$$

essendo per definizione  $\tau = dV/dt$  la velocità di pompaggio della pompa. Integrando l'equazione differenziale sopra scritta su un intervallo di tempo  $(t - t_0)$ , sufficientemente breve in modo da poter considerare  $\tau$  costante, si ottiene:

$$\int_{p_0}^p \frac{dp'}{p'} = -\frac{1}{V} \int_{t_0}^t \tau dt',$$

ovvero

$$p = p_0 \exp(-t/\tau)$$

Qui abbiamo introdotto la costante di tempo caratteristica

$$\tau = V/\tau$$

che  $\tau$  cresce linearmente con il volume  $V$  da vuotare.

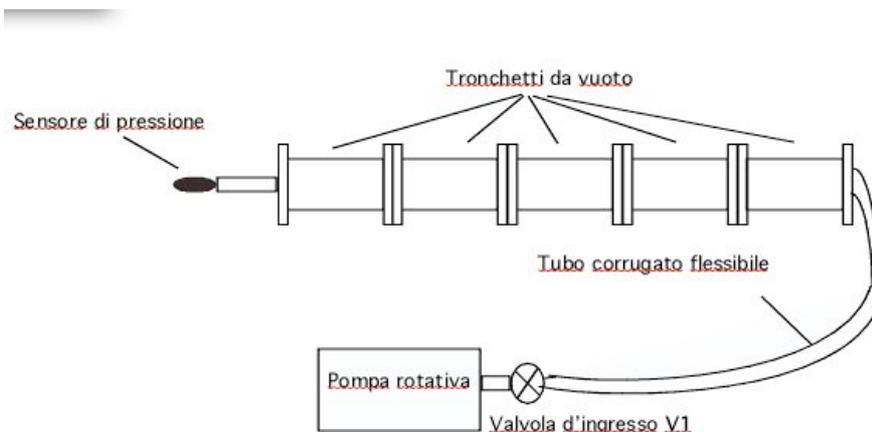
Dedurremo allora  $\tau$  misurando i  $\tau$  relativi ai diversi andamenti di  $p(t)$  ottenuti vuotando contenitori di diverso volume.

#### DESCRIZIONE DELL'APPARATO SPERIMENTALE. PREPARAZIONE

Abbiamo a disposizione il seguente materiale:

- 1) Misuratore assoluto di pressione della Pfeiffer Vacuum. Si tratta di un sensore di tipo piezoresistivo APR 250 che viene letto tramite una unità di trasmissione dati DPG 101. Il materiale piezo-resistivo ha la proprietà che, se sottoposto a sforzo meccanico, cambia la sua resistività elettrica. Un piccolo volume pressurizzato a bassa pressione è chiuso a tenuta da un diaframma; su di esso è depositato il materiale piezo-resistivo in modo da formare un ponte di Wheatstone di resistenze. Il display digitale dello strumento riporta la misura della pressione assoluta sul sensore in millibar (mbar). Questo strumento è molto sensibile e poco preciso. Quindi, ai fini della misura della pressione assoluta, il display a cinque cifre è ridondante, visto che dovremo associare un errore di misura di  $\pm 1$  mbar. Tale sistema di misura è molto sensibile e poco preciso. Esso è generalmente affetto da un errore di calibrazione della pressione assoluta che a pressione atmosferica può essere valutato attorno a 5 mbar.
- 2) Cronometro digitale.
- 3) Pompa da vuoto Leybold. Si tratta di una pompa rotativa monostadio dotata di *gas ballast*. Durante tutta l'esperienza si eviti accuratamente di toccare il *gas ballast*, perchè questa azione può determinare un cambiamento significativo del valore di  $\tau$ .
- 4) n.1 valvola da vuoto  $V_1$ , tipo NW 16 ad apertura controllata. Essa è posta all'ingresso del volume da vuotare ed è attaccata all'estremità del tubo corrugato da vuoto connesso alla pompa.

- 5) una conduttanza controllata posta in serie al tubo corrugato ed al volume da vuotare
- 6) ciascun banco è dotato di 5 tronchetti cilindrici di acciaio inox, le cui dimensioni possono variare da banco a banco. Soltanto uno dei banchi è dotato di tronchetti di ugual volume: diametro  $D=110.0 \pm 0.3$  mm, lunghezza  $L=250.0 \pm 0.1$  mm. Gli altri banchi hanno tronchetti tutti dello stesso diametro,  $D=100 \pm 0.3$  mm, ma di diversa lunghezza,  $L=250.0 \pm 0.1$  mm oppure  $L=100.0 \pm 0.1$  mm.
- 7) n.4 O-ring montati su anelli di centraggio d' alluminio. Questi O-ring si utilizzano quando si montano insieme più moduli; essi garantiscono la tenuta da vuoto. I relativi anelli di centraggio allontanano di  $\sim 2.0$  mm un tronchetto dal successivo. È opportuno tener conto di questa lunghezza aggiuntiva quando si calcola il volume del recipiente da vuotare.
- 8) n.2 flange di acciaio inox, munite di O-ring ed utilizzate per la chiusura degli estremi del contenitore



## PROCEDIMENTO

1. Montare il primo tronchetto con le due flange di chiusura. Ad una flange è connesso il tubo da vuoto corrugato connesso a sua volta alla pompa. Sull'altra flange è montato il sensore di pressione.
2. Assicurarsi che il sensore sia in funzione e misuri la pressione atmosferica.
3. Aperta la valvola  $V_1$  si fa partire il cronometro. Si misuri l'andamento di  $p$  in funzione del tempo: si suggerisce di prendere un dato ogni 10 s. Nel limite di tempo disponibile si ripeta l'operazione più volte così da avere più di una serie di dati per l'andamento  $p(t)$ .
4. Si elaborino i dati riportandoli in un grafico semilogaritmico: si controlli di aver ottenuto un buon andamento esponenziale. Avendo più andamenti si deduca il  $\tau$  come media della pendenza delle rette ottenute nel grafico semilogaritmico.
5. Si aumenti il volume da pompare accoppiando un secondo modulo al primo. Il volume è quasi raddoppiato. Si misuri di nuovo  $p(t)$  e si ricavi il nuovo valore di  $\tau$ .
6. Si proceda quindi montando progressivamente gli altri tronchetti. Ad ogni nuovo incremento di volume si misuri  $\tau$ .
7. Riportare su un grafico a scala lineare i valori di  $\tau$  in funzione di  $V$ . Applicando il metodo dei minimi quadrati, si calcoli la retta di regressione e si deduca dal coefficiente angolare il valore sperimentale di  $\tau$ .
8. Si noti che la retta di regressione ottenuta interseca l'asse delle  $V$  in punto diverso dall'origine del sistema di riferimento scelto. Il valore di  $V_0$  corrispondente è una misura di quella parte di volume evacuato che non è stata inclusa nella valutazione numerica di  $V$  basata soltanto sulle dimensioni interne dei tronchetti.