

Calore e temperatura

§ 8.1 Sistemi termodinamici

I sistemi costituiti da un gran numero di particelle possono essere studiati sia da un punto di vista microscopico che da un punto di vista macroscopico. Nel primo caso si segue l'evoluzione nel tempo di ogni singola particella del sistema: ciò richiede però la soluzione di un gran numero di equazioni accoppiate. Nel secondo invece si rinuncia alla conoscenza dell'evoluzione di ogni particella, ma ci si limita a studiare l'evoluzione del sistema nel suo insieme, considerando solo quelle variabili che sono misurabili macroscopicamente.

Un *sistema termodinamico* è una porzione di materia che occupa una zona definita di spazio separata da “pareti” dall'ambiente esterno (il resto dell'Universo). Tali pareti vanno intese in senso lato: solitamente sono pareti fisiche, come quelle di un contenitore, ma possono anche essere ideali: ad esempio, il Sole è certamente un sistema termodinamico, che si estende fin dove arriva la sua influenza; dove questa cessa (ben oltre l'ultimo pianeta) si ha la separazione con il resto dell'Universo, separazione che come si capisce bene è solo ideale. Quindi in generale le “pareti” delimitano la zona di influenza del sistema.

Lo stato di un sistema termodinamico è completamente descritto da un insieme di variabili di stato, le *variabili termodinamiche*. Esse possono essere qualsiasi variabile atta a descrivere completamente lo stato del sistema. Per i gas tipicamente si usano la pressione p , il volume V e la temperatura T . Quando i valori di queste variabili sono costanti nel tempo si dice che il sistema è in equilibrio, se almeno una di esse sta variando si dice invece che il sistema sta subendo una trasformazione.

Le variabili termodinamiche in realtà non sono indipendenti, ma sono legate fra loro

da una relazione detta *equazione di stato*; per i gas essa sarà un'equazione del tipo

$$f(p, V, T) = 0$$

§ 8.2 I gas perfetti

I gas perfetti sono una utile idealizzazione dei gas reali: privi di attrito, possono essere compressi in qualsiasi volume per quanto piccolo e restano allo stato gassoso a qualunque temperatura. I gas reali ovviamente non hanno queste caratteristiche; tuttavia i gas reali si comportano praticamente come i gas perfetti quando sono a basse pressioni e alte temperature (cioè quando si possono trascurare il volume delle molecole che li costituiscono e le loro interazioni reciproche).

Sperimentalmente si verifica che i gas perfetti seguono le seguenti leggi

– *Legge di Avogadro*: una mole di gas perfetto alla pressione $p_0 = 1$ atm e alla temperatura $T_0 = 0$ °C occupa sempre un volume $V_0 = 22.4$ litri

– *Legge di Boyle*: quando un gas viene compresso o espanso mantenendo costante la sua temperatura, pressione e volume sono inversamente proporzionali

$$pV = \text{cost} \qquad \text{a } T \text{ costante}$$

– *Leggi di Guy-Lussac*: quando un gas è compresso o espanso a volume costante, la pressione è direttamente proporzionale alla temperatura; quando un gas è compresso o espanso a pressione costante, il volume è direttamente proporzionale alla temperatura

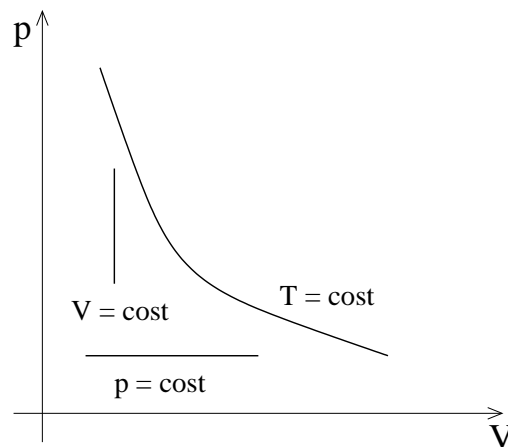
$$p = p_0 \alpha T \qquad \text{a } V \text{ costante}$$

$$V = V_0 \alpha T \qquad \text{a } p \text{ costante}$$

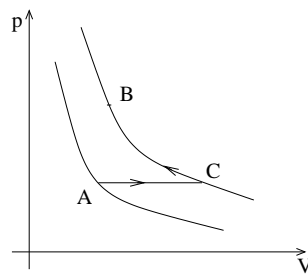
dove α è una costante pari a $\alpha = 1/273.15$ °K .

Le trasformazioni a temperatura costante sono dette *isoterme*, le trasformazioni a volume costante sono dette *isocore* e quelle a pressione costante sono dette *isobare*. Queste trasformazioni andrebbero rappresentate in uno spazio tridimensionale $p - V - T$; tuttavia risulta graficamente più comprensibile una rappresentazione bidimensionale su due soli

assi, e solitamente si usano pressione e volume (*piano di Clapeyron*). Su tali assi una trasformazione isobara è rappresentata da un segmento orizzontale (p rimane costante), una trasformazione isocora da un segmento verticale (V rimane costante), e una trasformazione isoterma da un ramo di iperbole equilatera (di equazione $pV = K$, dove la costante K dipende dalla temperatura)



Da queste leggi valide per trasformazioni particolari è possibile dedurre una legge più generale. Si supponga infatti di voler far passare una mole di gas perfetto da uno stato iniziale A , caratterizzato da una pressione p_0 , un volume V_0 ed una temperatura T_0 , ad uno stato finale B con pressione p , volume V e temperatura T . Per farlo si può seguire per esempio una trasformazione isobara fino allo stato C , caratterizzato dalla stessa pressione di A e dalla stessa temperatura di B , e poi una trasformazione isoterma fino allo stato B



Lungo l'isobara si ha

$$V_C = V_0 \alpha T$$

mentre lungo l'isoterma

$$pV = p_C V_C = p_0 V_C = p_0 V_0 \alpha T$$

Ora se come stato iniziale si prende un gas nelle condizioni standard, in base alla legge di Avogadro il prodotto $p_0 V_0 \alpha$ è una costante R , che prende il nome di *costante dei gas perfetti*: l'equazione diventa allora

$$pV = RT$$

Se invece di una mole di gas se ne hanno n , questa relazione assume la sua forma più generale

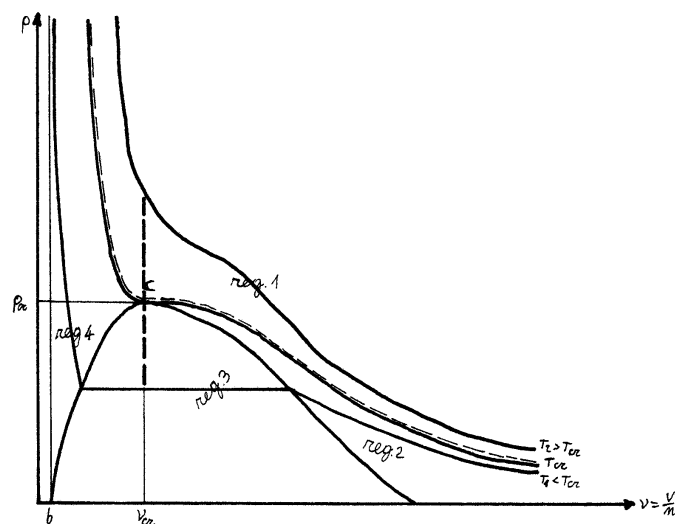
$$pV = nRT$$

detta *legge di stato dei gas perfetti*.

8.2.1 I gas reali

I gas reali seguono la legge dei gas perfetti solo in modo approssimato e solo in condizioni di alta temperatura e bassa pressione, laddove il volume delle molecole che lo costituiscono e le interazioni reciproche possono essere trascurati.

Se si fa compiere una trasformazione isoterma ad un gas reale ad una temperatura sufficientemente alta, esso segue abbastanza fedelmente un ramo di iperbole, come vuole la legge dei gas perfetti. All'abbassarsi della temperatura però l'isoterma di un gas reale si distorce allontanandosi sempre più dalla forma iperbolica. Per un particolare valore della temperatura (detto *temperatura critica*, variabile per ciascun gas) l'isoterma presenta un flesso a tangente orizzontale in un punto detto *punto critico*

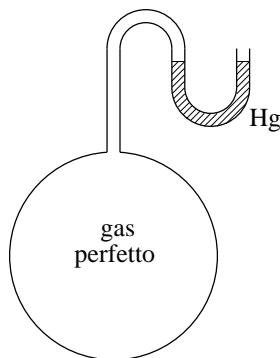


Per temperature più basse le isoterme presentano dei tratti orizzontali, in cui coincidono con le isobare. Comprimendolo lungo una tale isoterma, il gas ad un certo punto inizia a trasformarsi in liquido: in questo stato la pressione rimane costante perché comprimendo ulteriormente il gas invece di aumentare la pressione si ha che una frazione ulteriore del gas si liquefa. In questo intervallo quindi si ha compresenza di gas e liquido (*vapor saturo*). Alla fine tutto il gas diventa liquido, e a questo punto l'isoterma è praticamente verticale: infatti un liquido è di fatto incompressibile, e quindi per ottenere piccole diminuzioni del volume occorrono enormi pressioni.

§ 8.3 Misura della temperatura

Della temperatura si ha una percezione sensitiva ben nota: il tatto o l'osservazione di vari fenomeni fisici portano ad una definizione intuitiva della temperatura. Come ogni altra grandezza fisica però anche la temperatura necessita di una rigorosa definizione attraverso un processo di misura. Per farlo è sufficiente considerare un sistema che abbia una qualche caratteristica misurabile il cui valore dipenda dalla temperatura.

Uno degli strumenti possibili è dato da una quantità di gas perfetto racchiuso in un volume fisso del quale si possa misurare la pressione ad esempio con un manometro a mercurio: si verifica infatti che la pressione dipende dalla temperatura



Si abbiano due sistemi; si metta a contatto il volume di gas col primo di essi e si misuri lo spostamento della colonnina di mercurio, cioè la sua pressione; poi si metta a contatto il volume di gas con il secondo sistema e si misuri la pressione. Se i due valori ottenuti sono uguali, si dirà che i due sistemi sono alla stessa temperatura; altrimenti si dirà a temperatura superiore quel sistema che provoca lo spostamento maggiore della colonnina

di mercurio, ovvero la pressione maggiore. Si ha così un modo per confrontare fra loro le temperatura. E' poi sufficiente scegliere una serie di sistemi campione (almeno due), assegnare loro dei valori convenzionali di temperatura e infine costruire una scala di temperature suddividendo gli intervalli in parti uguali. Per esempio, se si scelgono come sistemi campione il ghiaccio fondente e l'acqua in ebollizione*, si assegnano loro i valori di 0 gradi e 100 gradi, e infine si suddivide tale intervallo in 100 parti uguali, si ha la usuale scala Celsius delle temperature.

Nella pratica si usano molti altri tipi di termometro, nei quali si sfrutta una qualche proprietà dipendente dalla temperatura e facilmente misurabile. Per esempio, nei comuni termometri a mercurio o ad alcool, è il volume della sostanza termometrica che si espande o si contrae a seconda della temperatura. Un altro tipo di termometro abbastanza comune impiega la differente dilatazione di due metalli diversi uniti insieme (*lamina bimetallica*): col calore la loro dilatazione è diversa e la lamina si piega da un lato. I termometri elettrici invece misurano la variazione della resistenza elettrica con la temperatura.

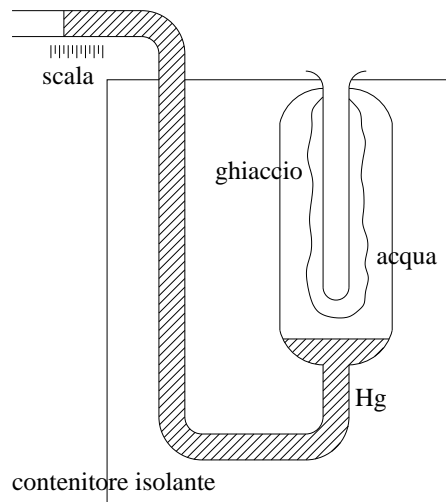
§ 8.4 Il calore

Anche del calore si ha un concetto intuitivo molto comune. Un tempo si pensava al calore come ad un fluido (*fluido calorifico*) in grado di passare dai corpi più caldi ai corpi più freddi; oggi questa rappresentazione è stata abbandonata perché non rispondente ai dati sperimentali.

Per poter definire la quantità di calore occorre un metodo per misurarla. Gli apparecchi utilizzati per misurare gli scambi di calore sono detti *calorimetri*, e uno dei più precisi è il *calorimetro di Bunsen*: esso è costituito da una provetta di vetro, in cui avvengono gli scambi di calore, immersa in un bulbo contenente dell'acqua e, in fondo, del mercurio, il quale risale in un tubicino fino ad una scala graduata. Il tutto è immerso in un apposito contenitore per impedire le influenze dell'ambiente esterno sulle misure

Il bulbo è immerso in acqua, e intorno ad esso una parte viene fatta trasformare in ghiaccio.

* Solitamente si scelgono sistemi che stanno cambiando fase, giacché in tal modo la loro temperatura rimane costante.



Dopodiché si immerge un corpo nella provetta: se esso è più caldo del ghiaccio, cede del calore con l'effetto di scioglierne una parte ritrasformandola in acqua; e poiché l'acqua occupa un volume minore, parte del mercurio viene richiamato, e la sua superficie libera si sposta lungo la scala graduata verso l'interno. Viceversa se il corpo immerso è più freddo, assorbe del calore con l'effetto di congelare un po' dell'acqua trasformandola in ghiaccio; e siccome il ghiaccio occupa un volume maggiore, il mercurio viene spinto verso l'esterno, e la sua superficie libera si sposta lungo la scala verso l'esterno.

Immergendo un corpo nel calorimetro, si misura lo spostamento del mercurio. Immergendone un secondo, si misura lo spostamento corrispondente. Per definizione, se i due spostamenti sono uguali si dirà che gli scambi di calore sono uguali; se invece gli spostamenti sono diversi, lo scambio di calore maggiore sarà quello che ha provocato lo spostamento maggiore. E' poi sufficiente scegliere un particolare scambio di calore come unità di misura; il SI definisce l'unità di misura, la *caloria*, come la quantità di calore necessaria a far passare dalla temperatura di $14.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ alla temperatura di $15.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ un grammo di acqua distillata.

Si noti che in questo modo in realtà vengono definiti gli scambi di calore e non il contenuto di calore di un corpo: quest'ultimo concetto infatti non ha significato fisico. Per definizione lo scambio di calore è positivo, $\Delta Q > 0$, se il corpo assorbe calore, ed è negativo, $\Delta Q < 0$, se il corpo cede calore.

8.4.1 Capacità termica

Se un corpo assorbe o cede una quantità di calore ΔQ e la sua temperatura varia (aumenta nel primo caso, diminuisce nel secondo) di un ΔT , si definisce *capacità termica* il rapporto

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

ovvero la capacità termica è la quantità di calore necessaria a variare di un grado la temperatura del corpo. Se poi il corpo è omogeneo, si può definire una capacità termica per unità di massa, che prende nome di *calore specifico*

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

La capacità termica e il calore specifico in realtà dipendono dalla temperatura alla quale lo scambio di calore avviene, per cui sono più correttamente definiti come

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad \text{e} \quad c = \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{dT}$$

dove con δQ si intende uno scambio di calore infinitesimo. Ecco perché nel definire la caloria si specifica pure la temperatura alla quale lo scambio di calore avviene.

Per i gas capacità termica e calore specifico dipendono non solo dalla temperatura ma anche dal tipo di trasformazione cui sono sottoposti*: si hanno quindi infiniti calori specifici. Si suole però sceglierne due in particolare, il calore specifico a volume costante (cioè quando lo scambio di calore avviene lungo una isocora), C_V , ed il calore specifico a pressione costante (quando lo scambio di calore avviene lungo una isobara), C_p .

8.4.2 Trasformazioni adiabatiche

Un tipo di trasformazioni particolarmente importanti sono quelle che avvengono senza scambi di calore: una tale trasformazione è detta *adiabatica*. Per essa quindi è $\Delta Q = 0$. Nel caso dei gas perfetti si può dimostrare che l'equazione di una trasformazione adiabatica è data da

$$pV^\gamma = \text{cost}$$

* A rigore anche per solidi e liquidi, ma la dipendenza è talmente piccola da essere trascurabile.

simile all'isoterma, ma il volume è elevato ad una potenza γ , che si dimostra essere uguale a

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} > 1$$

infatti è sempre $C_p > C_V$.

§ 8.5 Trasmissione del calore

Il calore può trasmettersi da un corpo ad un altro in tre modi diversi: per conduzione, per convezione e per irraggiamento.

Nella *conduzione* la trasmissione del calore avviene senza movimento (macroscopico) di materia. E' il tipico modo di trasmissione del calore nei solidi. La conduzione può essere interna, quando avviene fra parti di uno stesso corpo, ed esterna, quando avviene alla superficie di separazione fra due corpi.

Nella *convezione* la trasmissione di calore avviene invece mediante movimento (macroscopico) di materia. E' il tipico modo di trasmissione di calore nei liquidi e nei gas: infatti differenze di calore in porzioni diverse di materia generano differenze di pressione, che in fluidi e gas ne provocano il moto. Si pensi ad esempio all'acqua che si scalda in una pentola oppure ai movimenti di masse d'aria calda e fredda nell'atmosfera.

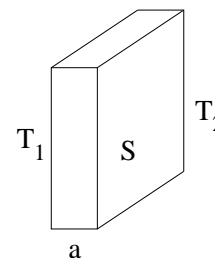
Nell'*irraggiamento* la trasmissione di calore avviene anche in assenza di materia. In questo caso sono onde elettromagnetiche che trasmettono il calore: è ciò che avviene ad esempio nel Sistema solare, giacché l'energia emessa da Sole arriva fino alla Terra per irraggiamento.

Si consideri una parete omogenea di superficie S e spessore a , i cui lati sono mantenuti a temperature diverse T_1 e T_2 , con $T_1 > T_2$. La quantità di calore che viene trasmessa dalla parete in un tempo Δt (quindi per conduzione interna)

è data da

$$\Delta Q = -K_{int} S \frac{\Delta T}{a} \Delta t$$

ovvero la quantità di calore trasmessa è direttamente proporzionale alla superficie, alla differenza di temperatura e al



tempo, e inversamente proporzionale allo spessore della parete. Questa espressione è nota come *legge di Newton*. Il fattore di proporzionalità K_{int} dipende dal materiale di cui è costituita la parete. Se poi le condizioni non sono costanti nel tempo, conviene riscrivere questa legge in forma infinitesima come

$$\delta Q = -K_{int} S \frac{dT}{dx} dt$$

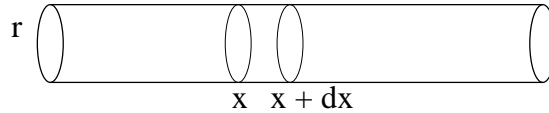
Data una superficie S di separazione fra un corpo a temperatura T_1 e l'ambiente esterno a temperatura T_2 inferiore, la quantità di calore dispersa per conduzione esterna in un tempo dt è pari a

$$\delta Q = K_{est} S (T_1 - T_2) dt$$

dove il fattore di proporzionalità K_{est} dipende dalle caratteristiche del materiale e della superficie di separazione.

8.5.1 Caso della sbarra non isolata

si consideri una sbarra non isolata dall'ambiente; sia cilindrica (per semplicità di calcolo) con raggio di base r , costituita di materiale omogeneo. Una sua estremità sia mantenuta a temperatura T_1 costante, e sia T_a la temperatura ambientale



Si vuole conoscere l'andamento della temperatura lungo la sbarra. Si consideri allora un elemento della sbarra compreso fra x e $x + dx$, se x è la distanza misurata a partire dall'estremità mantenuta alla temperatura più alta. La quantità di calore che entra nel volumetto considerato dalla parete a x deve essere pari alla quantità che esce dalla parete a $x + dx$ più la quantità di calore che esce dalla superficie laterale

$$\delta Q_x = \delta Q_{x+dx} + \delta Q_l$$

ovvero, tenendo conto della legge di Newton

$$-K_{int} \pi r^2 \left(\frac{dT}{dx} \right)_x dt = -K_{int} \pi r^2 \left(\frac{dT}{dx} \right)_{x+dx} dt + K_{est} 2\pi r dx (T - T_a) dt$$

da cui

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_{x+dx} - \left(\frac{dT}{dx}\right)_x = \frac{K_{est}}{K_{int}} \frac{2}{r} (T - T_a) dx = a^2 (T - T_a) dx$$

dove a^2 racchiude i termini costanti. Ora però il primo membro è la differenza di una funzione calcolata nei punti x e $x + dx$ e quindi non è nient'altro che il differenziale di tale funzione: allora rimane

$$\frac{d^2T}{dx^2} dx = a^2 (T - T_a) dx$$

ovvero

$$\frac{d^2T}{dx^2} = \frac{d^2(T - T_a)}{dx^2} = a^2 (T - T_a)$$

Questa equazione differenziale ha soluzione del tipo $T - T_a = Ae^{ax} + Be^{-ax}$, e considerando le condizioni al contorno $x = 0 \Rightarrow T = T_1$ e $x \rightarrow \infty \Rightarrow T = T_a$, si ricava la soluzione

$$T = T_a + (T_1 - T_a)e^{-ax}$$

pertanto la temperatura lungo la sbarra non isolata decresce esponenzialmente con la distanza dalla sorgente di calore.

Se la sbarra fosse isolata, con un procedimento analogo e tenendo conto che in questo caso $\delta Q_l = 0$, si troverebbe che la temperatura decresce linearmente con la distanza.

