

Temperatura e Calore

1) Definizione di temperatura

Abbiamo visto, usando il modello cinetico, che un gas ideale di densità ρ chiuso in un recipiente esercita sulle pareti del recipiente una pressione:

$$p = \frac{1}{3} \rho \overline{v^2}$$

Detto V il volume del recipiente, m la massa della singola molecola del gas ed N il numero totale di esse nel volume V , segue:

$$pV = V \frac{1}{3} \rho \overline{v^2} \quad \text{con } V\rho = \text{massa totale del gas in } V = mN.$$

Ricordando che per un gas $N = nN_A$ con n numero di moli e N_A il *numero di Avogadro* ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) abbiamo:

$$pV = V \frac{1}{3} \rho \overline{v^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2} \rho V = \frac{1}{3} \overline{v^2} mN = \frac{1}{3} \overline{v^2} mnN_A = \frac{2}{3} nN_A \left(\frac{1}{2} m \overline{v^2} \right) \Rightarrow$$

$$1.1 \quad pV = \frac{2}{3} nN_A \left(\frac{1}{2} m \overline{v^2} \right)$$

La 1.1 rende evidente che il prodotto pV è direttamente proporzionale all'energia cinetica media \overline{K} posseduta dalle molecole di gas:

$$1.2 \quad \overline{K} = \frac{1}{2} m \overline{v^2}.$$

Sperimentalmente era noto, grazie ai lavori di Boyle-Mariotte (1676) e Gay-Lussac (1802), che per tutti i gas in un ampissimo intervallo di pressioni valeva la relazione detta *equazione di stato dei gas ideali*:

$$1.3 \quad pV = nRT = nK_B N_A T$$

con R una costante detta *costante universale dei gas* ($R = 8,314472 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e T una grandezza empirica, definita dal suo processo di misura, detta *temperatura*, che caratterizza lo stato del gas. Un'unità di misura storica per la temperatura è il *grado assoluto* o *Kelvin* (indicato con K) che sarà definito in seguito (par 6). La costante R

può essere espressa in termini di N_A introducendo un'altra costante k_B detta *costante di Boltzmann* ($k_B = 1,3806505 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$): $R = N_A k_B$.

Le relazioni 1.1 e 1.3 diventano equivalenti se si pone:

$$1.4 \quad T_{ass} = \frac{2}{3k_B} \left(\frac{1}{2} m \overline{v^2} \right) = \frac{2}{3k_B} \bar{K}$$

La 1.4 è la definizione di *temperatura assoluta*. Si vede che **la temperatura assoluta è una grandezza proporzionale all'energia cinetica media posseduta dalle molecole del gas**. Segue dalla 4.1, che T_{ass} è sempre positiva: $T_{ass} \geq 0$ e in particolare il suo valore minimo $T_{ass} = 0$ è detto lo *zero assoluto*.

Vista la sua definizione, T_{ass} dovrebbe essere misurata in J . Il motivo per cui è ancora oggi misurata in K è solo storico: quando si è compreso la natura cinetica della temperatura si era già imposto, nelle scienze e nella tecnica, l'uso del K .

L'interpretazione precedente di temperatura è generalizzabile a qualsiasi oggetto. Le molecole di un corpo sono continuamente in moto⁺, detto *moto di agitazione termica*, e **la temperatura è sempre proporzionale all'energia cinetica media da esse possedute**. (+ il moto è casuale per gas ideali, mentre per gli altri materiali si ha un moto di oscillazione dei componenti microscopici intorno alle loro posizioni di equilibrio)

2) Energia Interna

Per energia interna U_{Int} di un corpo si **intende l'energia totale necessaria per creare e tenere insieme il corpo** escludendo l'energia associata a un suo eventuale moto per azione di forze esterne e alla sua interazione con in mondo esterno. Per meglio cogliere il significato di questa grandezza, la discutiamo prima per un gas ideale e quindi per un corpo qualsiasi.

2.1) Energia Interna di un gas ideale

Tramite la relazione 1.4 l'energia cinetica media di una molecola \bar{K} (rel. 1.2) può essere scritta in funzione della temperatura T_{ass} :

$$\bar{K} = \frac{3k_B}{2} T_{ass}$$

Essendo N il numero totale di molecole di gas nel volume V , nel nostro modello di gas ideale con molecole non interagenti e trascurando l'effetto della forza peso l'energia totale del gas è:

$$E_{Tot} = N\bar{K} = nN_A\bar{K} = nN_A \frac{3k_B}{2} T_{ass} = \frac{3}{2} nN_A k_B T_{ass} = \frac{3}{2} nRT_{ass}.$$

Un gas ideale alla temperatura T_{ass} possiede un'energia associata al moto delle molecole che lo compongono. Essendo l'unica forma di energia nel caso di un gas ideale, essa coincide con l'*energia interna* U_{Int} :

$$2.1 \quad E_{Tot} = U_{Int} = \frac{3}{2} nRT_{ass}$$

La relazione 2.1 mostra che per un gas ideale l'energia interna dipende solo dalla temperatura e che allo zero assoluto $U_{Int} = 0$. Vedremo in seguito che queste affermazioni sono vere per un qualsiasi gas ideale mentre la relazione 2.1 vale solo per gas ideali monoatomici.

2.1) Energia Interna di un corpo.

Per un corpo fatto da molecole interagenti, come un liquido o un solido, l'energia interna ha invece, sempre trascurando l'effetto della forza peso, due componenti: energia cinetica ed energia potenziale. L'energia cinetica K_{tot} è dovuta al moto delle particelle del sistema (traslazioni, rotazioni, vibrazioni \equiv moto di agitazione termica) e determina la T_{ass} del sistema, mentre l'energia potenziale U_{Pot} ha due contributi, uno associato con i costituenti del corpo U_{Cos} , l'altro con le interazioni che tengono insieme il corpo U_{Leg} . Se non ci sono reazioni chimiche e/o nucleari, come nei casi che qui affronteremo, i costituenti del corpo non cambiano e pertanto $U_{Cos} = cost$, mentre U_{Leg} ci aspettiamo che possa variare con la configurazione (o stato) S del sistema.

Formalmente, per un corpo isolato:

$$E_{Tot} = U_{Int} = cost \quad \text{con}$$

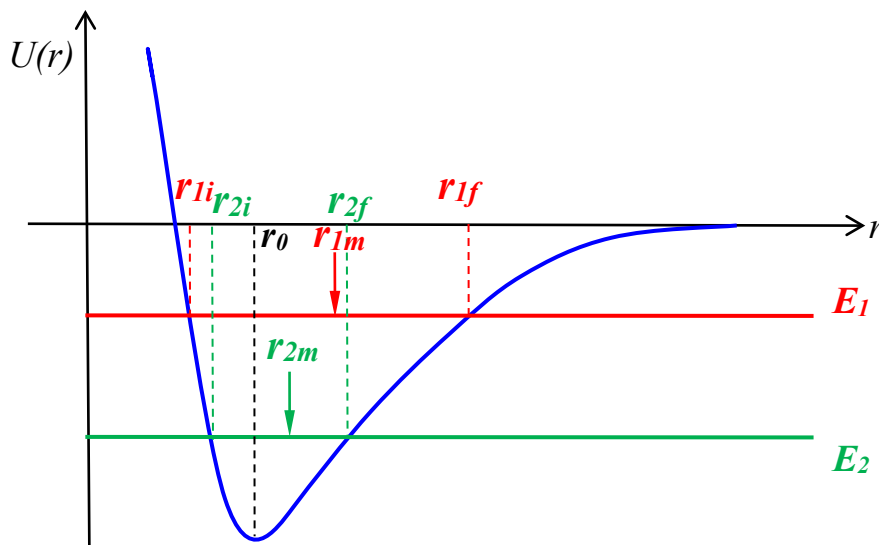
$$2.2 \quad U_{Int} = K_{Tot}(T_{ass}) + U_{Leg}(S) + U_{Cos} = cost$$

Torneremo sulla 2.2, ma è evidente che ad una qualsiasi T_{ass} , la somma dell'energia potenziale e dell'energia cinetica rimane costante in un sistema isolato. Nella fisica classica, l'energia cinetica si annulla a $T_{ass} = 0$ ed allora $U_{Int} = U_{Pot}$ ovvero l'energia interna è puramente energia potenziale.

3) La dilatazione termica.

Da quanto detto, consegue che le singole molecole di una sostanza a temperatura T_{ass} , a causa del moto di agitazione termica, hanno un'energia media direttamente proporzionale a T_{ass} ; ossia via via maggiore con il crescere della temperatura.

Ricordando l'andamento del potenziale di interazione fra due molecole $U(r)$, dove r è la distanza fra esse, e assumendo due diverse temperature della sostanza, T_1 e T_2 con $T_1 > T_2$, si ottiene per le molecole della sostanza il grafico in fig. 1 dove E_1 e E_2 sono le energie medie rispettivamente a T_1 e T_2 ($E_1 > E_2$).



La molecola a temperatura T_1 può muoversi rispetto alla molecola in $r = 0$, fra r_{1i} e r_{1f} e quindi si troverà a una distanza media r_{1m} da essa; la molecola a temperatura T_2 può muoversi invece fra r_{2i} e r_{2f} e si troverà invece a una distanza media r_{2m} .

A causa dell'andamento asimmetrico di $U(r)$ intorno al punto di equilibrio (r_0) risulta $r_{1m} > r_{2m}$ ossia la distanza media fra le molecole aumenta con la temperatura e quindi **i corpi aumentano di volume V (si dilatano) con la temperatura**. Sperimentalmente si trova che;

3.1 $\Delta V \propto \Delta T$

Il fenomeno è detto **dilatazione termica**. Questo è vero per tutte le sostanze, anche se per alcune può essere più evidente che per altre; ad esempio le dilatazioni dei gas sono molto maggiori che le dilatazioni dei liquidi e dei solidi.

Più in dettaglio, si trova sperimentalmente che la variazione in lunghezza (*dilatazione lineare*) $\Delta \ell$ di un qualsiasi solido è data dalla relazione:

$$\Delta \ell = \alpha \ell_0 (T - T_0) \quad \text{con } \ell_0 \text{ la lunghezza a temperatura } T_0$$

$$\Rightarrow \ell(T) = \ell_0 [1 + \alpha (T - T_0)]$$

mentre la variazione di volume (*dilatazione volumetrica*) per tutti i materiali, a pressione costante, è data dalla relazione:

$$\Delta V = \beta V_0 (T - T_0) \quad \text{con } V_0 \text{ il volume a temperatura } T_0$$

$$\Rightarrow V(T) = V_0 [1 + \beta (T - T_0)];$$

α e β (in K^{-1}) sono detti rispettivamente *coefficienti di dilatazione lineare e volumetrica*. Nella tabella sono dati i valori dei coefficienti per alcuni materiali a 273 K (ovvero a 20°C, vedi par. 5). Si nota che per i solidi è $\beta = 3\alpha$ e che le dilatazioni sono maggiori nei gas e nei liquidi rispetto ai solidi. Si sottolinea che le relazioni precedenti sono accurate solo se $\Delta \ell$ e ΔV sono piccoli rispetto ad ℓ_0 e V_0 rispettivamente.

Materiali	α (in K^{-1})	β (in K^{-1})
Alluminio	$25 \cdot 10^{-6}$	$75 \cdot 10^{-6}$
Acciaio	$12 \cdot 10^{-6}$	$36 \cdot 10^{-6}$
Vetro	$9 \cdot 10^{-6}$	$27 \cdot 10^{-6}$
Cemento/mattoni	$\sim 12 \cdot 10^{-6}$	$\sim 36 \cdot 10^{-6}$
Mercurio		$180 \cdot 10^{-6}$
Alcol etilico		$1100 \cdot 10^{-6}$
Benzina		$950 \cdot 10^{-6}$
Aria (gas) a pres. atm.		$3400 \cdot 10^{-6}$

4) La misura della temperatura e il principio zero della termodinamica

La definizione di T_{ass} (rel. 1.4) suggerisce che la misura della temperatura di un corpo coincide con la misura dell'energia cinetica media posseduta dalle sue molecole nel moto di agitazione termica. È evidente che operativamente la misura diretta dell'energia cinetica media è impossibile; dobbiamo quindi trovare un metodo alternativo (indiretto) per misurare la temperatura di un corpo. Non è detto a priori che ciò che misuriamo coincida con T_{ass} , pertanto continuiamo ora parlando genericamente di temperatura misurata T e vedremo in seguito come questa è legata alla T_{ass} .

La relazione 3.1 ne suggerisce un metodo: detto V_0 il volume di una sostanza a una temperatura T_0 , la variazione $\Delta T = T - T_0$ della sua temperatura può essere determinata misurando la conseguente variazione di volume: $T = T_0 + \Delta T$ con $\Delta T \propto \Delta V$.

Si consideri ad esempio (fig. 2) un liquido (in blu) in un'ampolla di vetro con una canna molto lunga, prima a temperatura T_0 , poi a T

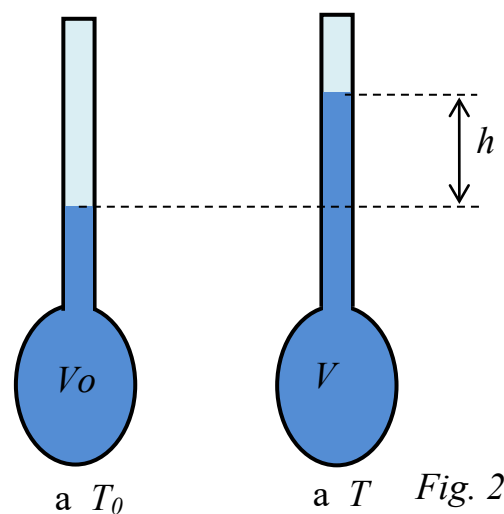


Fig. 2

con $T > T_0$. Trascurando la dilatazione del vetro rispetto a quella del liquido abbiamo:

$$T = T_0 + \Delta T \quad \text{con} \quad \Delta T \propto \Delta V \propto h.$$

Si può determinare T misurando h e conoscendo V_0 a T_0 ossia con questo metodo T può solo essere misurato rispetto a una temperatura di riferimento T_0 .

In effetti, questo metodo può essere generalizzato e la temperatura di un corpo può essere misurata tramite la variazione una qualsiasi proprietà C di una qualsiasi sostanza che dipenda linearmente con la temperatura:

$$C = C(T) \Rightarrow T = T_0 + \Delta T \quad \text{con} \quad \Delta T \propto \Delta C.$$

La sostanza e la proprietà usate saranno dette rispettivamente *sostanza termometrica* e *proprietà termometrica*.

Per poter procedere, dobbiamo puntualizzare alcune osservazioni sperimentali:

- a) Due corpi, inizialmente a temperature diverse ma a contatto fra loro in modo che possano interagire, dopo un tempo sufficientemente lungo, si troveranno alla stessa temperatura. Quando ciò avviene diremo che essi hanno raggiunto *l'equilibrio termico* ovvero **due corpi in equilibrio termico hanno la stessa temperatura**.
- b) **Se i corpi A e B sono entrambi in equilibrio termico con un terzo corpo C , allora lo sono anche fra loro**. (Questo non è ovvio: ad esempio se A e B conoscono C , non sempre A e B si conoscono.) Sebbene ciò sia sperimentalmente provato, quest'affermazione non può essere dimostrata ed è nota come *principio zero della termodinamica*.
- c) Ci sono alcuni fenomeni (vedi par. 6) che avvengono sempre alla stessa temperatura, come la fusione del ghiaccio in una miscela acqua-ghiaccio, l'ebollizione dell'acqua a pressione atmosferica ed altri. Le corrispondenti temperature possono essere usate come temperature di riferimento.

5) I termometri

Gli strumenti che si basano sul concetto di equilibrio termico e sul metodo $\Delta T \propto \Delta C$ per la misura della temperatura sono detti **termometri**. Essi in genere differiscono fra loro per la *sostanza termometrica* e la *proprietà termometrica* usate e per la temperatura di riferimento T_0 .

a) Cenni ai termometri a liquido

Si usa un bulbo di vetro con canna molto lunga e sottile piena di liquido, generalmente alcol etilico o mercurio e si usa la proprietà $\Delta T \propto \Delta V$, trascurando la dilatazione del vetro.

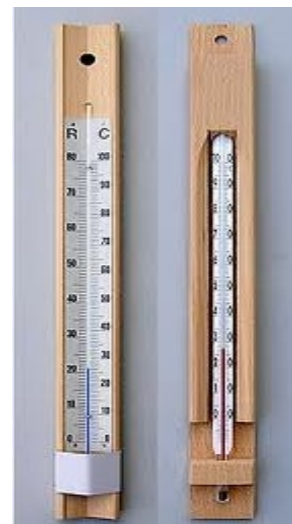
Per tarare il termometro, il bulbo è posto prima in equilibrio termico con una miscela di acqua e ghiaccio, a cui è assegnato un valore arbitrario di temperatura, e poi in equilibrio termico con acqua in ebollizione a pressione atmosferica, a cui è assegnato un diverso valore arbitrario di temperatura e si misura la corrispondente variazione di volume ΔV . La scelta dei valori dati alle temperature di riferimento determina le corrispondenti **Scale di temperatura**.

In fig. 3 sono descritte schematicamente due delle scale più frequentemente usate: *la Scala Celsius* e *la Scala Fahrenheit*.

Il **grado Celsius** ($^{\circ}C$) è definito come quell'intervallo di temperatura a cui corrisponde un aumento di volume del liquido pari a un centesimo dell'aumento di volume fra la temperatura del punto di fusione del ghiaccio e quella del punto di ebollizione dell'acqua. Esso viene usato anche all'esterno dell'intervallo di definizione. Una diversa convenzione è fatta per il grado **Fahrenheit** ($^{\circ}F$) (vedi fig. 3). Le formule di conversione sono:

$$T(^{\circ}C) = \frac{5}{9}[T(^{\circ}F) - 32] \qquad T(^{\circ}F) = \frac{9}{5}T(^{\circ}C) + 32.$$

Purtroppo, poiché liquidi diversi non si espandono esattamente allo stesso modo, **termometri a liquido che usano sostanze termometriche diverse non saranno mai in perfetto accordo fra loro**. Di conseguenza essi vanno tarati rispetto a un termometro standard di riferimento.



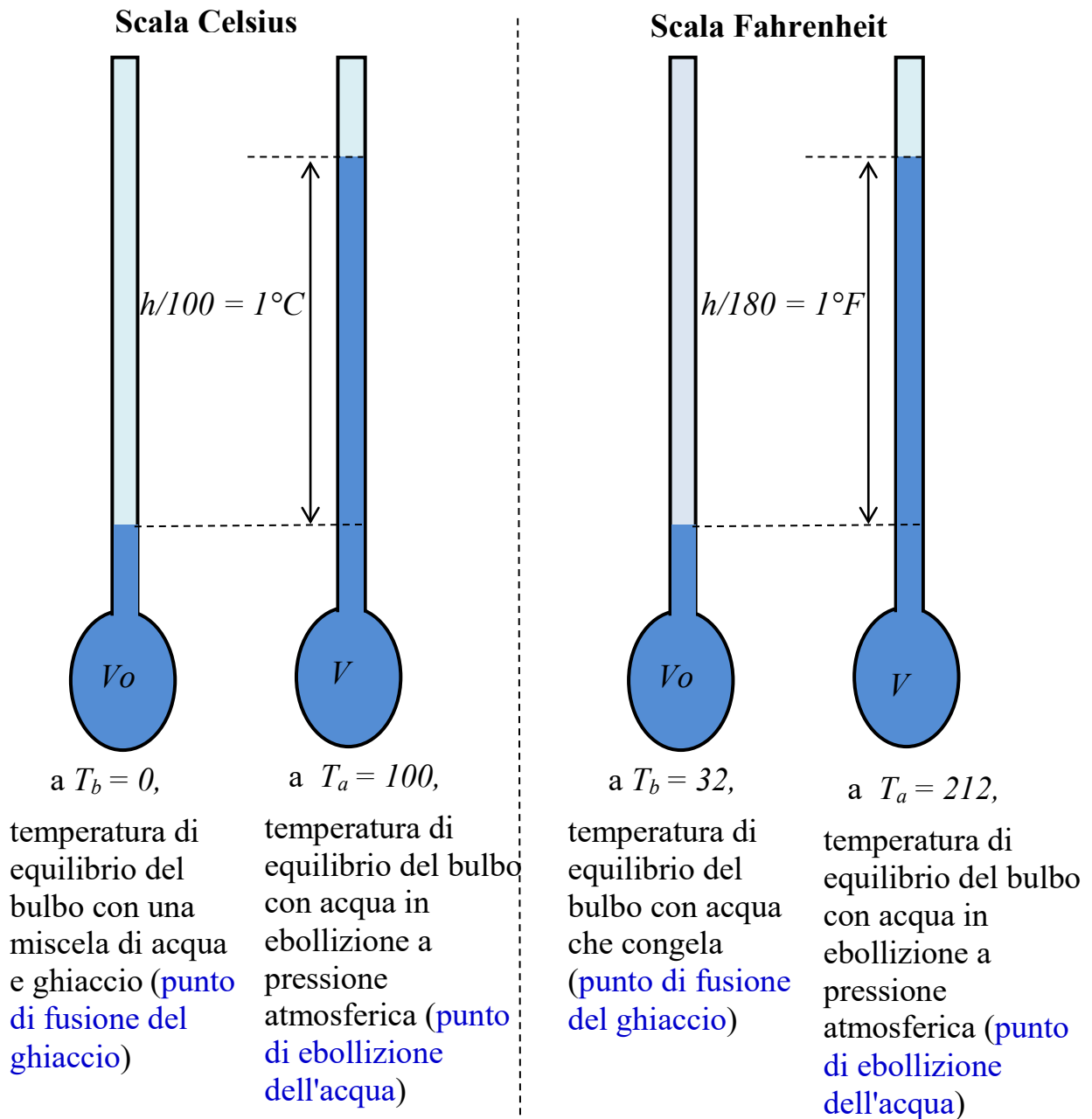


Fig. 3

b) Cenni ai termometri a gas a volume costante.

Questi termometri, in opportune condizioni di lavoro, sono i termometri standard di riferimento. Si basano sulla proprietà dei gas ideali (rel. 1.3) per cui;

a $V = \text{cost} \Rightarrow \Delta T \propto \Delta p$

e usano come temperatura di riferimento quella del **punto triplo dell'acqua** (T_3).

Il termometro è schematizzato in fig. 4: Il bulbo che contiene il gas è portato prima all'equilibrio termico a T_3 poi in equilibrio termico con la sostanza di cui si vuole determinare la temperatura T_x . Il tubo di connessione viene alzato o abbassato al fine di mantenere costante il volume del gas e il dislivello h che ne consegue permette il calcolo della corrispondente pressione. Si ha

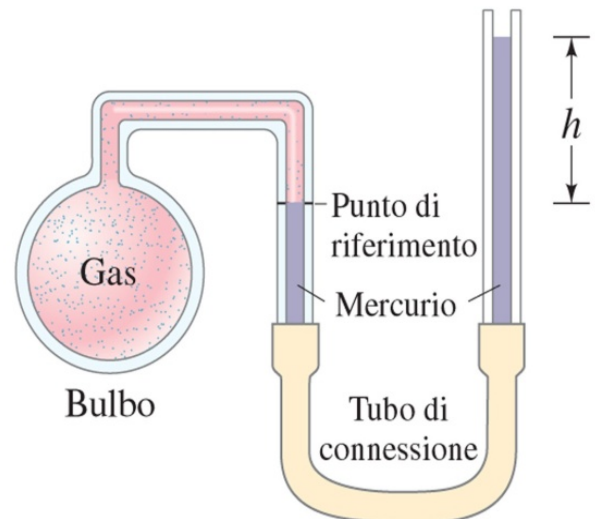


Fig. 4

$$T_3 = Cp_3 \text{ e } T_x = Cp_x \Rightarrow T_x = T_3 \left(\frac{p_x}{p_3} \right)$$

Anche in questo caso la misura di T_x dipende dal tipo e dalla quantità (ovvero da p_3) del gas usato; ma si verifica sperimentalmente che usando una quantità di gas sempre più piccola ($p_3 \rightarrow 0$) le misure di T_x convergono a uno stesso valore, indipendentemente dal tipo di gas usato come mostrato in fig. 5 dove è riportata la temperatura misurata avendo il bulbo del termometro in equilibrio termico con acqua al punto di ebollizione, in funzione di p_3 per gas diversi.

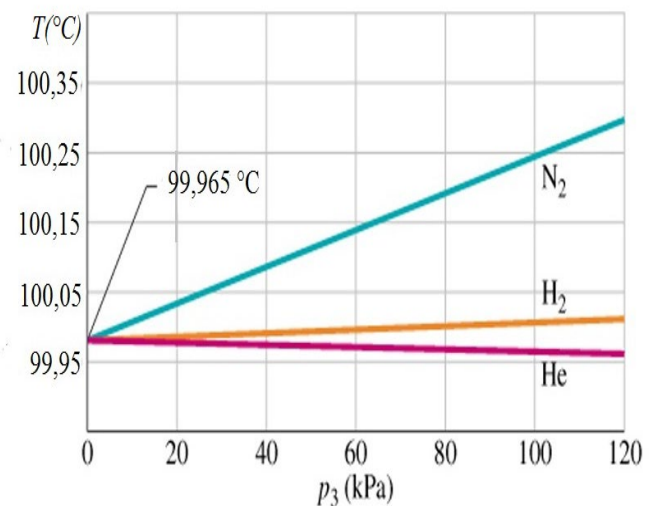


Fig. 5

Formalmente, la misura di T_x è quindi data da:

$$5.1 \quad T_x = T_3 \left(\lim_{p_3 \rightarrow 0} \frac{p_x}{p_3} \right)$$

La temperatura definita tramite la 5.1, essendo indipendente dalla sostanza termometrica, è la *temperatura standard di riferimento*.

c) Cenni ai termometri elettronici

I termometri oggi più diffusi sono quelli elettronici. Essi si basano sulla proprietà della resistenza elettrica R di un conduttore di variare linearmente con la temperatura: $\Delta R \propto \Delta T$. La legge di Ohm impone che, a differenza di potenziale costante, $\Delta R \propto I / \Delta I$ (con I corrente elettrica) e quindi $\Delta T \propto I / \Delta I$. La misura di T è riportata alla misura di una corrente I . Tali strumenti sono sempre tarati con il termometro standard a gas a volume costante.



6) La scala assoluta o di Kelvin

Abbiamo già detto che la definizione della temperatura assoluta T_{ass} (rel. 1.4) implica che il suo valore minimo sia 0, pertanto non può essere misurata in $^{\circ}\text{C}$ o in $^{\circ}\text{F}$ perché queste scale di temperatura non prevedono un valore limite inferiore. Al contrario, la temperatura definita tramite la 5.1 può essere solo positiva ($T_x \geq 0$) poiché le pressioni sono sempre positive.

L'equazione di stato dei gas ideali in funzione della T_{ass} (rel. 1.3) mostra che, se agiamo a $V = \text{cost}$, la pressione p del gas diminuisce con la temperatura, con $p \rightarrow 0$ se $T_{ass} \rightarrow 0$. Purtroppo sperimentalmente la temperatura di un gas non può essere diminuita indefinitamente, perché a una certa temperatura il gas diviene liquido (per esempio l'ossigeno diventa liquido a -183°C) e quindi l'affermazione precedente può essere verificata sperimentalmente solo fino a certe temperature e estrapolata per $T \rightarrow 0$.

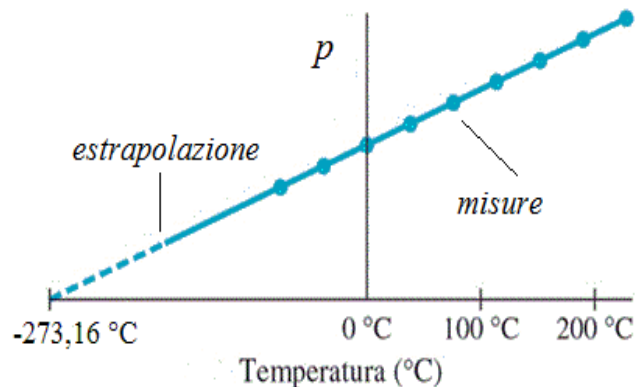


Fig. 6

Si trova che l'andamento di p in funzione di T , per $T \rightarrow 0$, è simile per tutti gas e per qualunque gas a $V = \text{cost}$, $p \sim 0$ quando $T \sim -273,16^{\circ}\text{C}$ (vedi fig. 5).

Dato che le pressioni non possono essere negative, ciò suggerisce che tale valore di temperatura è il più basso possibile, solo asintoticamente raggiungibile in natura. Tale valore deve corrispondere a: $T_{ass} = 0$ ovvero allo **zero assoluto**.

La 5.1 può dare l'andamento sperimentale di fig. 6, se si pone $T_3 = 273,16 \text{ }^\circ\text{C}$; questo definisce una nuova scala di temperature, detta **scala Kelvin** che coincide con la scala della temperatura assoluta:

$$5.2 \quad T_{ass} = 273,16 \cdot \left(\lim_{p_3 \rightarrow 0} \frac{p_x}{p_3} \right) \quad \text{temperatura assoluta o Kelvin}$$

Il grado Kelvin (K) è pari a $1/273,16$ della differenza di temperatura fra il punto triplo dell'acqua e lo zero assoluto e quindi coincidente con un grado $^\circ\text{C}$:

$$\Delta T = 1 \text{ }^\circ\text{C} = 1 \text{ K.}$$

Le formule di conversione sono

$$T(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273,16 \quad T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273,16$$

7) Definizione di Calore

Immaginiamo di avere due corpi A e B, rispettivamente a temperatura iniziale T_A^i e T_B^i , con $T_A^i > T_B^i$, posti in un contenitore isolato in modo che essi possano interagire fra loro ma non con il resto del mondo. Abbiamo detto che dopo un certo tempo essi raggiungono l'equilibrio termico (vedi fig. 7) ovvero avranno la stessa temperatura $T^f = T_A^f = T_B^f$ con $T_A^i > T^f > T_B^i$.

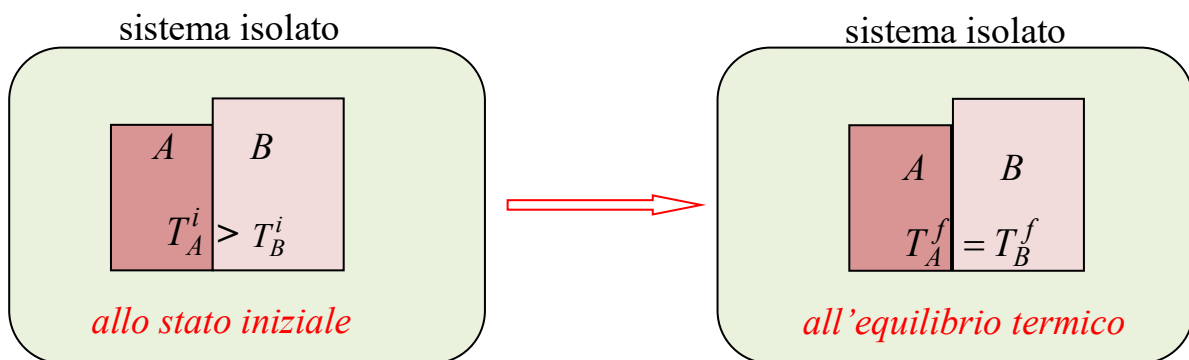


Fig. 7

Ricordando il significato di temperatura come misura dell'energia associata al moto di agitazione termica, il raggiungimento dell'equilibrio termico è ovvio: se i corpi si trovano a temperature diverse, ovvero ad energie diverse, **si scambiano energia** tra loro finché l'energia media, ossia la temperatura, non diventa la medesima nei due

corpi. Ricordando che una configurazione è in equilibrio stabile se ha un minimo relativo di contenuto energetico, segue che l'energia passa dal più corpo caldo, la cui temperatura diminuirà, al corpo meno caldo, la cui temperatura aumenterà.

Prima della corretta interpretazione di temperatura, ovvero fino al XIX secolo, si pensava che i corpi fossero pervasi da un fluido, il *fluido calorico*, che conferiva al corpo una certa temperatura e la variazione di temperatura era pensata come uno scorrimento del fluido, analogo a quello dei liquidi in vasi comunicanti. Di conseguenza il *calore* era definito come la quantità di fluido scambiato nel raggiungimento dell'equilibrio termico e veniva misurato (in caloria = *cal*) in funzione della sua capacità di variare la temperatura di un corpo:

1 cal = la quantità di calore necessaria a portare la temperatura di un grammo di acqua distillata, sottoposta alla pressione di 1 atm, da 14,5 °C a 15,5 °C.

Questa teoria, data la sua incapacità di spiegare il calore generato nei fenomeni con attrito, fu confutata già da B. Thomson nel 1798; mentre un passo significativo nella comprensione della natura del calore è dovuto a P. Joule nel 1850 il quale dimostrò che ogni qualvolta un lavoro meccanico W (ovvero una energia, misurato in J) veniva trasformato interamente in calore Q (misurato in *cal*), manifestando un aumento della temperatura del sistema, risultava sempre:

$$\frac{Q}{W} = 4,186 \quad \Rightarrow \quad 1 \text{ cal} = 4,186 \text{ J}$$

Ciò è possibile solo se lavoro e calore sono la stessa cosa, ma misurate con unità di misura differenti.

Nonostante il concetto di calore oggi non sia indispensabile in quanto è un modo diverso di chiamare il lavoro (ovvero l'energia), si continua a parlare di *calore* definendolo come *la quantità di energia che viene scambiata fra due corpi a causa della differenza di temperatura fra essi esistente*. Da questa definizione di calore, segue che un corpo ad una certa temperatura possiede energia, e non calore, mentre l'energia da esso scambiata è detta calore.

In seguito si userà la convenzione che il calore acquisito Q_{ass} dal corpo è positivo ($Q_{ass} > 0$), mentre il calore ceduto Q_{ced} dal corpo è negativo ($Q_{ced} < 0$).

Si dice che i due oggetti sono in *contatto termico* se tra essi può essere scambiato calore.

8) Capacità termica.

Abbiamo già detto che un corpo, scambiando calore Q con l'ambiente o con altri corpi, varia la sua temperatura di ΔT ; si osserva sperimentalmente che $\Delta T \propto Q$. Si definisce la *capacità termica* C di un corpo:

$$8.1 \quad C = \frac{Q}{\Delta T} \quad (\text{in } JK^{-1}).$$

Essa esprime la facilità con cui è possibile variare la temperatura di un corpo: a parità di Q , se C è piccola (grande) si ottengono ΔT grandi (piccole). Dato un corpo, è evidente che C sarà determinata oltre che dalla sostanza con cui esso è realizzato anche dalla sua quantità (ovvero dalla massa m del corpo) per cui è molto più utile riferire la capacità termica all'unità di massa; essa è detta *capacità termica specifica* c , e risulta dipendere solo da tipo di sostanza:

$$8.2 \quad c = \frac{C}{m} = \frac{Q}{m\Delta T} \quad (\text{in } JKg^{-1}K^{-1}).$$

Si è visto (par. 3) che a una variazione di ΔT corrisponde, operando a pressione costante, una variazione di volume ΔV . Per i solidi e per i liquidi, ΔV è molto piccola e si può assumere che gli scambi di calore Q avvengono sempre a $V = \text{cost}$; non così per i gas che si espandono facilmente. Per questi bisognerà distinguere il caso in cui lo scambio di calore Q avviene a pressione costante (e si parlerà di *capacità termica specifica a pressione costante*, c_p) o a volume costante (e si parlerà di *capacità termica specifica a volume costante*, c_v). Si trova che $c_p > c_v$, come sarà dimostrato in seguito. Alcuni valori di c sono dati in tabella.

Sostanza	c ($JKg^{-1}K^{-1}$)
Alluminio	900
Rame	390
Acciaio	450
Piombo	130
Legno	1700
Ghiaccio(-5°C)	2100
Acqua (15°C)	4190
Alcol etilico	2400

In effetti, quanto su detto è valido fintanto che la quantità Q di calore scambiato dal corpo è piccola. Se Q è grande potremmo osservare i cosiddetti *passaggi di stato o transizioni di fase*, ossia potremmo vedere una sostanza *solida divenire liquida*, una sostanza *liquida divenire gassosa* o viceversa (vedi fig. 8).

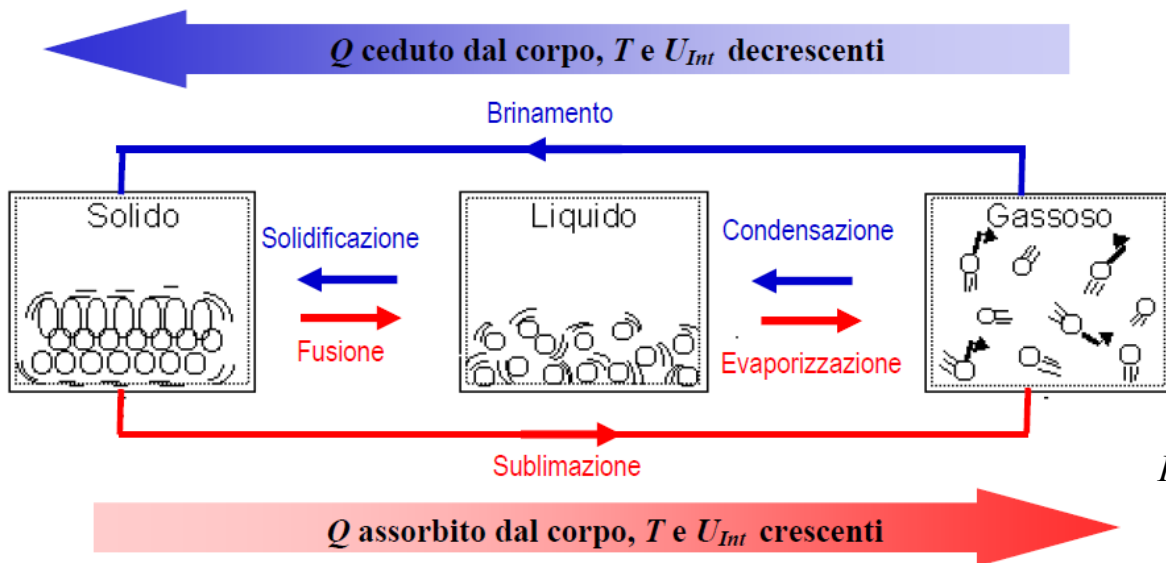


Fig. 8

Si osserva sperimentalmente che durante i passaggi di stato, nel periodo in cui coesistono entrambi le fasi, la temperatura del corpo non aumenta anche se al sistema viene fornito o sottratto calore Q : $T_{trans} = cost$ (vedi fig. 9), con T_{trans} diversa per transizione e per sostanza.

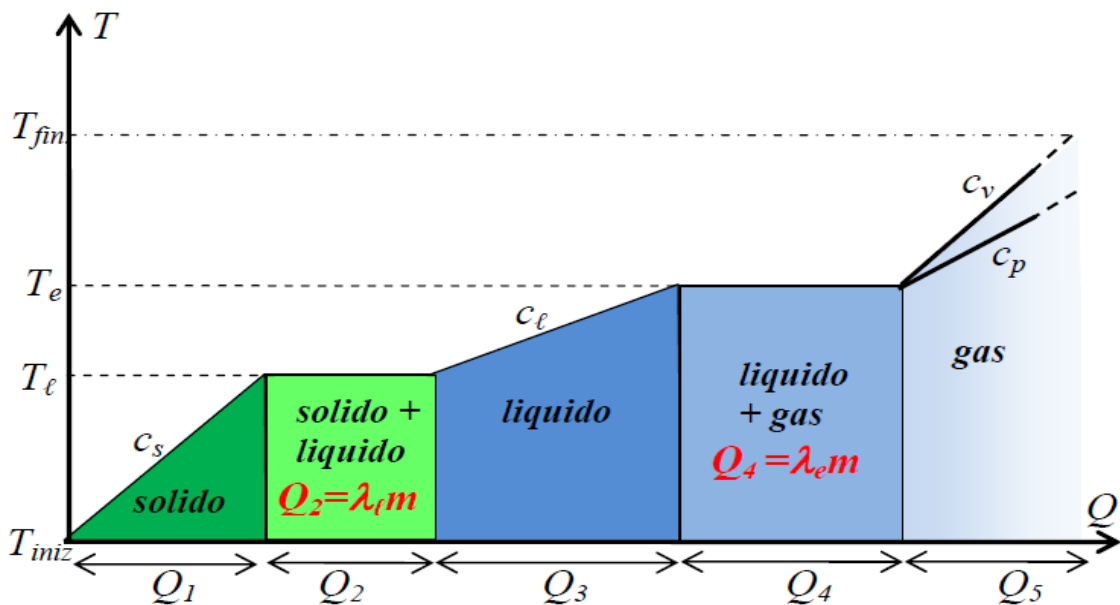


Fig 9

$$c_s = \frac{Q_1}{m(T_l - T_{iniz})}; \quad c_l = \frac{Q_3}{m(T_e - T_l)}; \quad c_p = \frac{Q_5}{m(T_{fin} - T_e)} \quad c_s \neq c_l \neq c_v \neq c_p$$

Durante una transizione di fase di un corpo isolato, dovendosi conservare l'energia, dobbiamo assumere che il calore Q scambiato (dal corpo) va a variare $U_{Int.}$; poiché $T_{trans} = cost$, abbiamo che $K_{Tot} = cost$ e quindi la rel. 2.2 suggerisce che deve variare U_{Leg} . Ricordando che per un sistema legato (come appunto il corpo) U_{Leg} è negativa, ovvero è tanto più negativa quanto più è intensa l'interazione che lo lega, segue:

Q assorbito $\Rightarrow \Delta U_{Leg} > 0 \Rightarrow \Delta |U_{Leg}| < 0 \Rightarrow$ interazioni più deboli \Rightarrow da solido a liquido;

Q ceduto $\Rightarrow \Delta U_{Leg} < 0 \Rightarrow \Delta |U_{Leg}| > 0 \Rightarrow$ interazioni più intense \Rightarrow da liquido a solido.

(Analogamente per la transizione liquido-gas, gas-liquido).

Il calore necessario al cambiamento di stato di una massa m è dato da:

8.3 $Q = \lambda_i m$ $i =$ fusione, vaporizzazione, sublimazione, ecc

dove λ (in J/kg) è una costante caratteristica della sostanza e della specifica transizione di fase denominata **calore latente** della relativa transizione di fase. Alcuni valori sono dati in tabella.

Sostanza	Punto di fusione (°C)	λ di fusione (J/kg)	Punto di evaporizzazione (°C)	λ di evaporizzazione (J/kg)
Ossigeno	-219	$0.14 \cdot 10^5$	-183	$2.1 \cdot 10^5$
Alcol etilico	-114	$1.4 \cdot 10^5$	78	$8.5 \cdot 10^5$
Acqua	0	$3.3 \cdot 10^5$	100	$22.6 \cdot 10^5$
Argento	327	$0.25 \cdot 10^5$	1750	$8.7 \cdot 10^5$

9) Scambio di calore e raggiungimento dell'equilibrio.

Dalle definizioni di equilibrio termico e di calore, possiamo dire che i corpi in contatto termico si scambiano calore per raggiungere l'equilibrio termico, rispettando ovviamente la conservazione dell'energia. Chiariamo questo con due esempi:

- a) Una quantità m di acqua a temperatura T_1 è versata in una tazza di capacità termica C inizialmente a temperatura T_2 con $T_2 < T_1$. Assumendo il sistema isolato, esso si porta una temperatura di equilibrio T_e con l'acqua che cede calore alla tazza.

– calore ceduto dall'acqua: $Q_a = mc_a(T_e - T_1)$ ($Q_a < 0$)

– calore assorbito dalla tazza: $Q_t = C(T_e - T_2)$ ($Q_t > 0$)

Per la conservazione dell'energia $Q_a + Q_t = 0 \Rightarrow$

$$mc_a(T_e - T_1) + C(T_e - T_2) = 0 \Rightarrow T_e = \frac{mc_a T_1 + C T_2}{mc_a + C}.$$

Se assumiamo $m = 0.2 \text{ kg}$, $T_2 = 25^\circ\text{C}$ e $T_1 = 80^\circ\text{C}$ otteniamo $T_e = 75^\circ\text{C}$.

b) Una massa m di ghiaccio a $T_2 < 0^\circ\text{C}$ è posta in una massa M di acqua inizialmente a temperatura $T_1 > 0^\circ\text{C}$. Assumendo il sistema isolato, esso si porta a una temperatura di equilibrio T_e con la massa d'acqua M che deve cedere calore per riscaldare il ghiaccio fino a 0°C , per farlo fondere e quindi eventualmente per riscaldare la corrispondente massa m di acqua.

- calore ceduto dalla massa d'acqua M : $Q_a = M c_a (T_e - T_1)$ ($Q_a < 0$)
- calore assorbito dal ghiaccio nella fase di riscaldamento da T_2 a 0°C :
 $Q_1 = m c_g (0 - T_2) = m c_g |T_2|$, ($Q_1 > 0$)
- calore assorbito dal ghiaccio per fondere: $Q_2 = m \lambda_F$, ($Q_2 > 0$)
- calore assorbito dalla massa d'acqua m , eventualmente ottenuta dalla totale fusione del ghiaccio, nella fase di riscaldamento da 0°C a T_e :
 $Q_3 = m c_a (T_e - 0)$, ($Q_3 > 0$).

Per la conservazione dell'energia $Q_a + Q_1 + Q_2 + Q_3 = 0 \Rightarrow$

$$M c_a (T_e - T_1) + m c_g |T_2| + m \lambda_F + m c_a (T_e - 0) = 0 \Rightarrow$$

$$T_e = \frac{M c_a T_1 - m c_g |T_2| - m \lambda_F}{c_a (M + m)}.$$

Se assumiamo $M = 2 \text{ kg}$, $m = 0.1 \text{ kg}$, $T_2 = -10^\circ\text{C}$ e $T_1 = 25^\circ\text{C}$ otteniamo:

$$Q_1 = 2100 \text{ J}, Q_2 = 33300 \text{ J e } T_e = 19.8^\circ\text{C}.$$

Se invece, con gli stessi valori di M , T_2 e T_1 , assumiamo $m = 1 \text{ kg}$ otteniamo con formule precedenti: $Q_1 = 21000 \text{ J}$, $Q_2 = 333000 \text{ J}$ e $T_e = -11.3^\circ\text{C}$. Quest'ultimo è ovviamente un risultato non accettabile e lo otteniamo perché il calore Q_a che la massa d'acqua M può cedere non è sufficiente in questo caso per tutto il processo su descritto; infatti la massa d'acqua M al limite può portarsi a 0°C e quindi $Q_a = M c_a (0 - T_1) = -210000 \text{ J}$ che non è sufficiente a sciogliere tutto il ghiaccio essendo $|Q_a| < Q_1 + Q_2$. La situazione di equilibrio è in questo caso una miscela di acqua-ghiaccio.