

Unità Didattica N° 15

Termometria e calorimetria

- 1) Introduzione al concetto di temperatura ; postulato zero della termodinamica; equilibrio termico
- 2) Misura della temperatura mediante il termometro a liquido
- 3) Scale termometriche
 - 3a) Termometro a gas perfetto
 - 3b) Termometro a massima
 - 3c) Termometro a minima
 - 3d) Termometro a massima e a minima
- 4) Dilatazione termica dei solidi
- 5) Dilatazione termica dei liquidi
- 6) Dilatazione termica dell'acqua
- 7) Definizione di quantità di calore
- 8) Capacità termica e calore specifico di un corpo
- 9) Definizione operativa di quantità di calore : calorimetro di Bunsen
- 10) Calorimetro delle mescolanze
- 11) Propagazione del calore

Temperatura

La **temperatura** è la grandezza fisica che rende oggettiva la sensazione di **caldo** e **freddo** che si prova toccando i corpi , cioè la **temperatura** di un corpo rappresenta una misura quantitativa di una quantità macroscopica legata alla nostra sensazione di caldo e di freddo .

Una qualsiasi proprietà fisica di un corpo che vari al variare della sua temperatura può essere scelta come **grandezza termometrica** ed utilizzata per definire e misurare la temperatura .

Si osserva che tutti i corpi , siano essi solidi , liquidi o aeriformi , variano di volume quando varia la loro temperatura . Possiamo , pertanto , associare ad ogni valore del volume di un corpo un valore della temperatura di quel corpo . Per rendere **operativa** la definizione di temperatura di un corpo sono necessarie due osservazioni sperimentali :

- 1) i corpi messi a contatto raggiungono uno **stato di equilibrio termico** caratterizzato dal restare il loro volume costante nel tempo
- 2) se due corpi sono in equilibrio termico separatamente con un terzo corpo , essi sono in equilibrio termico fra loro (**principio zero della termodinamica**) .

Queste osservazioni sperimentali permettono di scegliere un corpo di riferimento (**termometro**) ed associare in modo convenzionale , ai diversi valori che assume il suo volume , diversi valore della temperatura .

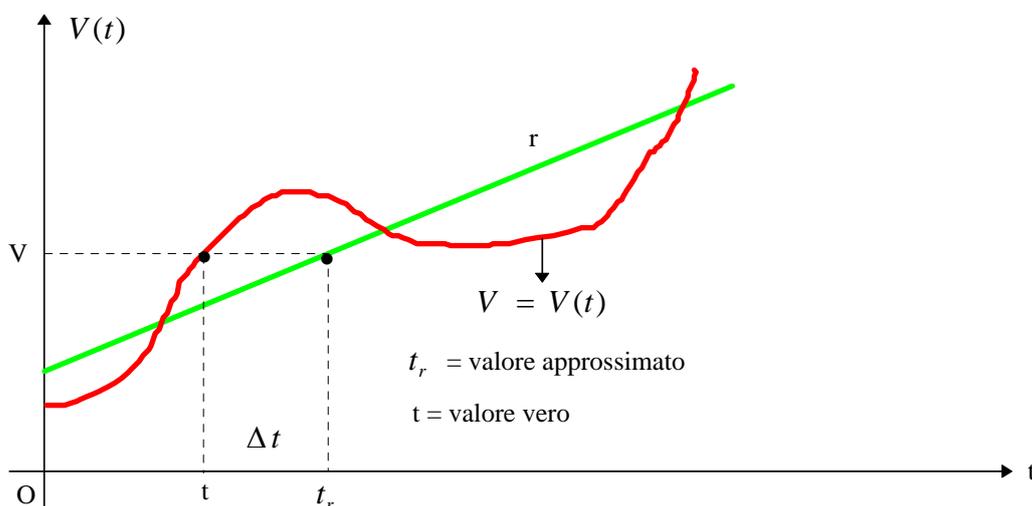
Il termometro strumento che misura la temperatura di un corpo

Abbiamo detto che il concetto di **temperatura** è un **concetto primitivo** che trae la sua origine dalla caratteristica **sensazione termica** che si avverte quando si toccano i corpi . Ad un corpo che dà la sensazione di **caldo** si attribuisce un **livello termico** ossia una **temperatura** maggiore di quella di un corpo che suscita una sensazione di **freddo** . In generale si dice che due corpi hanno **temperature differenti** quando generano in noi sensazioni termiche diverse . Se vogliamo però che la temperatura assuma il ruolo di **vera e propria grandezza fisica** , dobbiamo cercare il modo di misurarla , cioè di definirla quantitativamente , e la **possibilità di misurare tale grandezza deve essere legata ad un fenomeno oggettivo e non ad una sensazione soggettiva** .

Poiché l'esperienza ci insegna che **la variazione della temperatura di un corpo è legata alla variazione del volume di tale corpo**, si è pensato di servirsi di questa variazione di volume per esprimere la misura della temperatura di un corpo.

L'osservazione ci porta ad ammettere che il volume V di un corpo sia funzione $V(t)$ della sua temperatura t ; ma non avendo ancora ben definito la temperatura non possiamo né conoscere né determinare tale legge di dipendenza $V(t)$, che, pertanto, per noi è incognita. Allora faremo una energica semplificazione ammettendo che la funzione $V(t)$ sia particolarmente semplice, cioè supporremo che sia una funzione lineare della temperatura. Questo significa sostituire l'andamento vero della $V(t)$ con una retta che si adatti quanto più è possibile all'andamento vero.

Ciò porta ad un errore $\Delta t = |t_r - t|$ sulla variabile indipendente t (temperatura) se questa viene valutata dalla misura di V , come mostra la figura.



L'errore Δt commesso sarà tanto più grande quanto più la funzione $V(t)$ vera è complicata e si discosta dalla retta r che rappresenta il grafico della funzione che approssima $V(t)$. Vorrà dire che a posteriori, dalle conseguenze che otterremo, potremo verificare se la semplificazione lineare è ammissibile. Avendo assunto che il grafico della funzione $V(t)$ sia una retta avremo:

$$V = mt + n \quad [1]$$

Ma per misurare la temperatura t di un corpo mediante la misura del suo volume V bisogna conoscere i valori di m ed n che per noi non sono noti. I valori di m ed n si calcolano assegnando arbitrariamente due valori alla temperatura t , ad esempio i valori t_0 e t_1 .

t_0 potrebbe essere la **temperatura di fusione** del ghiaccio (cioè la temperatura di equilibrio fra stato solido e stato liquido dell'acqua) a pressione atmosferica normale.

t_1 potrebbe essere la temperatura di ebollizione dell'acqua (cioè la temperatura di equilibrio fra stato liquido e stato aeriforme dell'acqua) a pressione atmosferica costante . A t_o e t_1 si attribuiscono valori numerici arbitrari . . Nella scala **Celsius** si pone arbitrariamente $t_o = 0$ e $t_1 = 100$.

$$V(t_o) = mt_o + n , n = V(t_o) - mt_o , V(t_1) = mt_1 + n , n = V(t_1) - mt_1$$

$$V(t_1) - V(t_o) = m(t_1 - t_o) \quad m = \frac{V(t_1) - V(t_o)}{t_1 - t_o}$$

$$n = V(t_o) - mt_o = V(t_o) - \frac{V(t_1) - V(t_o)}{t_1 - t_o} \cdot t_o = \frac{t_1 V(t_o) - t_o V(t_1)}{t_1 - t_o}$$

$$V(t) = mt + n = \frac{V(t_1) - V(t_o)}{t_1 - t_o} \cdot t + V(t_o) - \frac{V(t_1) - V(t_o)}{t_1 - t_o} \cdot t_o$$

$$V(t) - V(t_o) = \frac{V(t_1) - V(t_o)}{t_1 - t_o} (t - t_o) \quad t - t_o = \frac{V(t) - V(t_o)}{V(t_1) - V(t_o)} (t_1 - t_o)$$

Nella **scala Celsius** si pone : $t_o = 0$, $t_1 = 100$, $V(t_o) = V(0) = V_o$, $V(t_1) = V(100) = V_{100}$

$$t = \frac{V(t) - V(t_o)}{V(100) - V_o} \cdot 100^\circ C \quad [2]$$

Noto il volume $V(t)$ del corpo in esame , possiamo calcolare la sua temperatura **t** mediante la formula [2] .

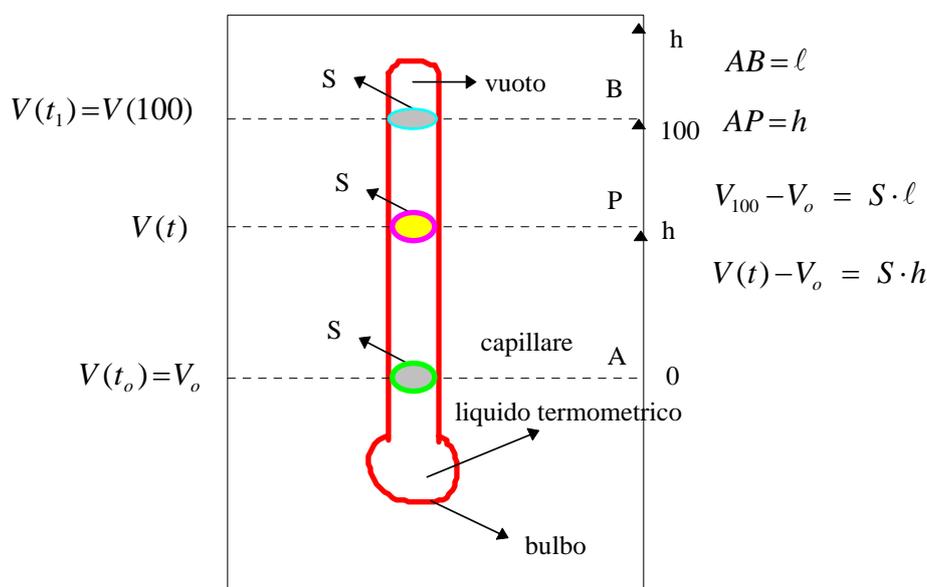
Un **termometro** consta essenzialmente di un bulbo pieno di un liquido , detto **liquido termometrico** (di solito **mercurio**) e di un capillare a sezione costante ad esso connesso e chiuso all'altra estremità dopo avere fatto in esso il vuoto .

Si mette il termometro a contatto con **ghiaccio fondente alla pressione di 1atm** ⁽³⁾ e si aspetta che il mercurio del termometro **raggiunga l'equilibrio termico col ghiaccio fondente** . In corrispondenza del **menisco** del mercurio si segna **0** . Poi si mette il termometro a contatto coi vapori di acqua bollente alla pressione di 1atm e ad equilibrio raggiunto si segna 1000 in corrispondenza del **menisco** del mercurio del termometro .

In questo caso la [2] diventa : $t = \frac{S \cdot h}{S \cdot \ell} \cdot 100 = \frac{h}{\ell} \cdot 100 \quad t = \frac{100h}{\ell}^\circ C$

⁽³⁾ **ghiaccio fondente** è una miscela di acqua allo stato solido e di acqua allo stato liquido tali che il rapporto tra le due masse sia costante

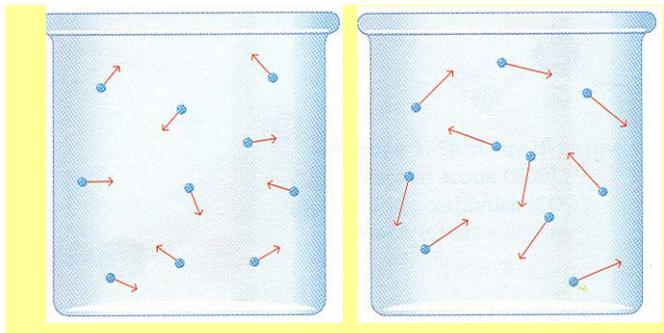
$t = 1^{\circ}C \Rightarrow h = \frac{1}{100}$ cioè il **grado Celsius** è definito come l'intervallo di temperatura che produce una variazione dell'altezza del mercurio presente nel capillare pari ad $\frac{1}{100}$ di quella che si produce quando il mercurio passa dalla temperatura del ghiaccio fondente (posta convenzionalmente uguale a $0^{\circ}C$) a quella dei vapori di acqua bollente (posta convenzionalmente uguale a $100^{\circ}C$) alla pressione di una atmosfera.



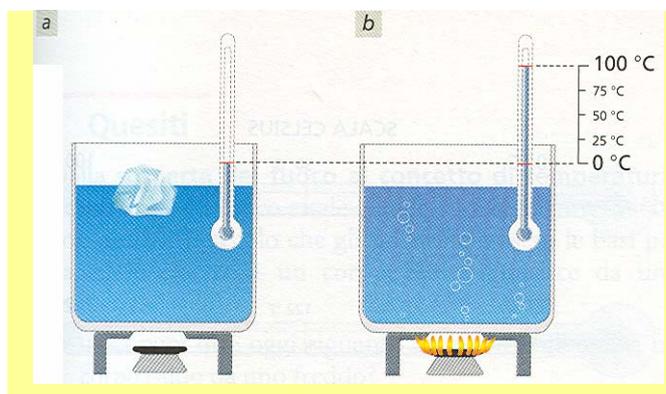
- ℓ = **lunghezza del capillare** tra il livello termico 0 ed il livello termico 100
- h = **lunghezza della colonna di mercurio** tra il livello termico 0 ed il livello termico t
- $V = mt + n$ Questa scelta lascia indeterminati i valori di m ed n . I valori di m ed n si determinano attribuendo a t due valori arbitrari: t_0 (**temperatura del ghiaccio fondente**) e t_1 (**temperatura di ebollizione**).
- L'uso del termometro come strumento che misura la temperatura di un corpo si basa sul **principio zero della termodinamica**
- In base alle cose dette, abbiamo introdotto **operativamente** la temperatura di un corpo in quanto abbiamo associato, mediante un procedimento ben definito e riproducibile, un numero alla **sensazione di caldo e di freddo**.
- Come vedremo in seguito con la teoria cinetica della materia, ciò che chiamiamo **temperatura di un corpo** è la manifestazione macroscopica del moto microscopico delle sue molecole.

Sembrebbe allora naturale identificare la grandezza temperatura di un corpo con l'energia cinetica media delle sue molecole e misurare la temperatura in joule . In realtà , si definisce **temperatura di un corpo la grandezza fisica direttamente proporzionale all'energia cinetica media del moto casuale di traslazione delle molecole del corpo .**

- L'agitazione termica è una proprietà di ogni sostanza .
- L'aumento della temperatura di un corpo corrisponde all'aumento della velocità di traslazione delle sue molecole .

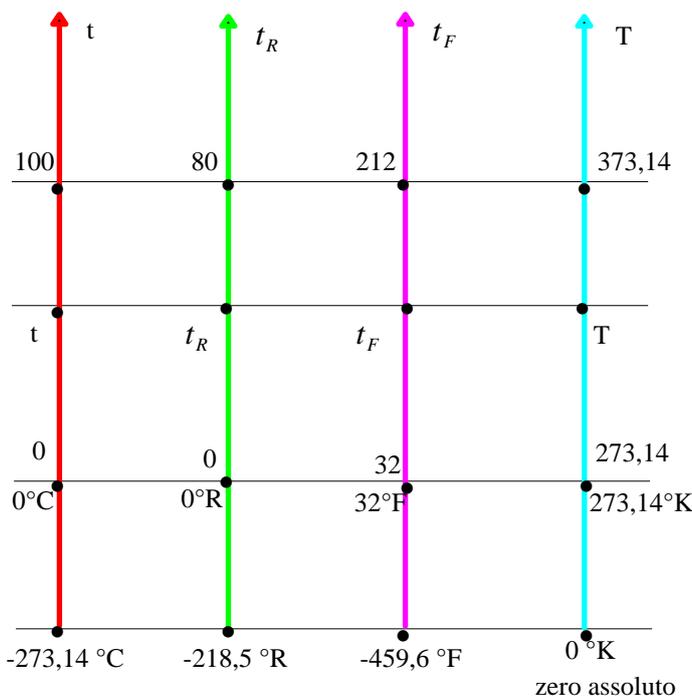


- a)** Lo **zero della scala Celsius** corrisponde alla temperatura del ghiaccio fondente
- b)** Alla temperatura dell'acqua in ebollizione si attribuisce il **valore 100°C**



Scale termometriche

- a) La scala termometrica più diffusa nei termometri è quella **centigrada** ($^{\circ}C$) o a grandezza centesimale. In essa si segna $^{\circ}C$ alla **temperatura del ghiaccio fondente** e $100^{\circ}C$ ai **vapori dell'acqua distillata in ebollizione alla pressione di 760 mm di Hg**. L'intervallo va diviso in 100 parti uguali (**gradi Celsius**). Le temperature inferiori a $0^{\circ}C$ sono computate come negative
- b) La **scala Reamur** ($^{\circ}R$) in cui si ha $0^{\circ}R$ alla **temperatura del ghiaccio fondente** ed $80^{\circ}R$ alla **temperatura di ebollizione dell'acqua**. L'uso di questa scala va scomparendo.
- c) La **scala Fahrenheit** ($^{\circ}F$, 1714) in cui si ha $32^{\circ}F$ alla **temperatura del ghiaccio fondente** e $212^{\circ}F$ alla **temperatura di ebollizione dell'acqua**. L'intervallo va diviso in 180 parti uguali
- d) La **scala assoluta** ($^{\circ}K$) è stata introdotta da Lord Kelvin e segna $273,14^{\circ}K$ alla temperatura del ghiaccio fondente e $373,14^{\circ}K$ alla temperatura di ebollizione dell'acqua: $^{\circ}K = ^{\circ}C + 273,14$



Questa scala viene introdotta per ragioni teoriche ed ha una importanza notevole nella scienza pura. Poiché $-273,14^{\circ}C$ è la più bassa temperatura possibile, nella scala assoluta non hanno mai temperature negative. t è la misura della temperatura nella scala **Celsius, Reamur, Fahrenheit** (meglio t, t_R, t_F). T è la misura della temperatura nella scala assoluta.

Le relazioni che intercorrono tra le diverse scale termometriche sono le seguenti:

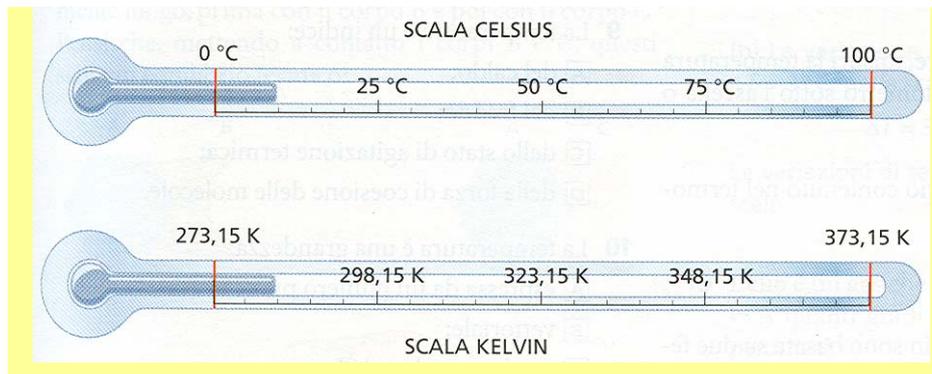
$$t:100=t_R:80 = (t_F - 32):180$$

$$T = t + 273$$

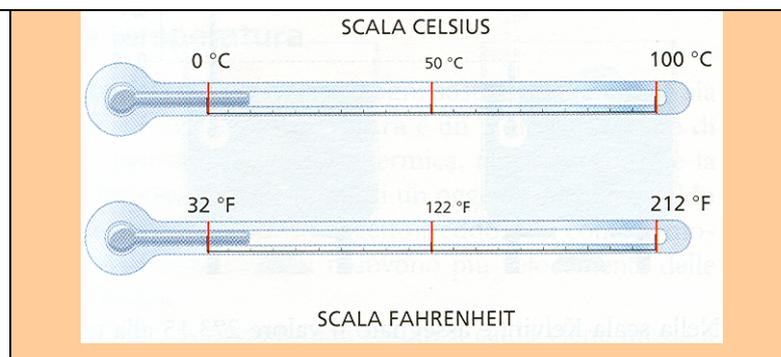
$$t = T - 273$$

$$t:100=t_R:80 \quad t = 1^{\circ}C \quad \Rightarrow \quad t_R = \frac{80}{100^{\circ}C} \cdot 1^{\circ}C = \frac{4}{5}^{\circ}R$$

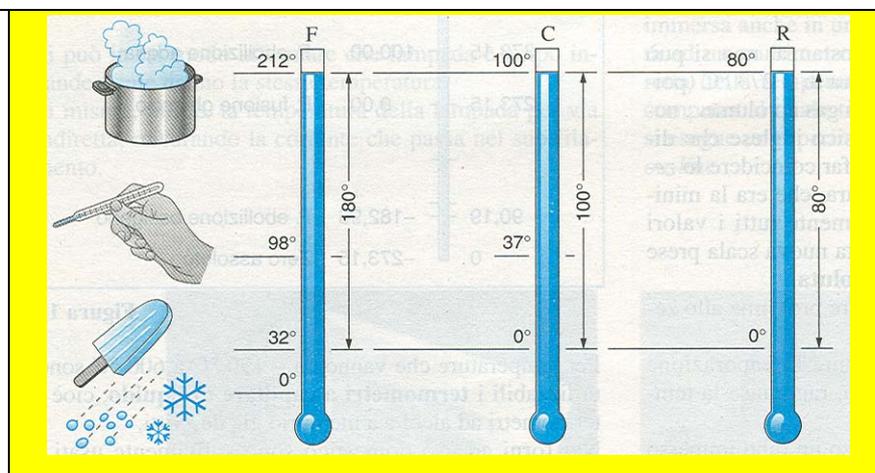
**Confronto fra la scala Celsius e la scala Kelvin .
L'intervallo fra la temperatura dell'acqua bollente e quella del ghiaccio fondente è divisa in 100 parti uguali in entrambe le scale .**



Confronto fra la scala Celsius e la scala Fahrenheit



**Confronto fra le scale Celsius , Fahrenheit , Réamur .
Attualmente la scala Fahrenheit è usata negli USA ed in alcuni paesi anglosassoni .**



Termometro a gas perfetto

La notevole proprietà dei gas perfetti di avere un coefficiente di dilatazione termica indipendente dalla natura del gas, sommata al fatto che esiste una perfetta linearità tra variazioni di temperatura e variazioni di volume o di pressione, suggerisce l'idea che la sostanza termometrica ideale è proprio costituita da un gas perfetto (cioè un gas reale sufficientemente rarefatto). Ciò premesso è ovvio che, in linea di principio, si possono realizzare **due tipi di termometro a gas**: uno a **volume costante** e l'altro a **pressione costante**. Nel primo caso il volume **V** del gas è mantenuto costante e la variazione di pressione è proporzionale alla variazione di temperatura. Nel secondo caso si mantiene costante la pressione **p** del gas e la misura della temperatura è data dalla sola variazione del volume. Teoricamente parlando, i due metodi sono **equivalenti**, ma il primo è più comodo e per questo motivo è l'unico usato.

Il principio di funzionamento di un termometro a gas a volume costante è sintetizzato nello schema della figura. Per effettuare una misura di temperatura, l'altezza del mercurio contenuto nel tubo posto alla sinistra del tubo ad **U** viene sempre mantenuta ad un livello prefissato **O**, per assicurare un volume di gas costante nel bulbo **B**. Un termometro a gas a volume costante è costituito da un bulbo **B** di vetro, quarzo o platino riempito di **idrogeno** o **elio** o **azoto**.

Il bulbo **B** viene posto nell'ambiente **A** di cui vogliamo misurare la temperatura ed è collegato, mediante il capillare **C**, ad un tubo ad **U** contenente mercurio il quale, a sua volta, è collegato con un serbatoio **R** pure pieno di mercurio. Il ramo di destra del tubo ad **U** ed il serbatoio **R** comunicano con l'atmosfera.

La formula $t = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{p_t - p_o}{p_o}$ ci consente di calcolare la **temperatura** di un qualsiasi corpo.

Essa proviene dalla seconda legge di Volta e Gay-Lussac detta anche legge di Charless o delle isovolumiche: $p = p_o(1 + \beta t)$ $V = \text{costante}$ $p = p_o + p_o\beta t$ $p - p_o = p_o\beta t$

Si immerge dapprima **B** nel ghiaccio fondente. Il mercurio, raggiunto l'equilibrio termico, assumerà una posizione di equilibrio. Allora, manovrando il serbatoio **R**, si farà in modo che il mercurio del ramo di sinistra raggiunga il livello 0 della scala **S**.

Il dislivello fra i due rami del tubo ad **U** ci permette di calcolare la pressione p_o a 0°C utilizzando la legge di Stevino:

$$p = p_{atm} + \rho g h$$

dove ρ è la **massa volumica** del mercurio e g è l'accelerazione di gravità del luogo dove si trova il termometro.

Si immerge poi il bulbo **B** in **A** ; il mercurio si sposterà nuovamente e raggiunto l'equilibrio termico si manovrerà ancora **R** in modo che nel ramo di sinistra il livello del mercurio coincida con lo 0 della scala . **Il volume del gas è rimasto costante** . Si legge di nuovo il dislivello **h** fra i due rami del tubo ad **U** e in tal modo si conosce p_t , cioè il valore della pressione del gas alla temperatura **t** da misurare . Se il gas contenuto nel bulbo **B** è perfetto allora la temperatura del corpo può essere calcolata utilizzando la seguente formula :

$$t = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{p_t - p_o}{p_o}$$

In realtà bisogna eseguire alcune correzioni che tengano conto della variazione del volume del bulbo **B** e delle deviazioni del gas reale presente nel bulbo rispetto alla legge del gas perfetto .

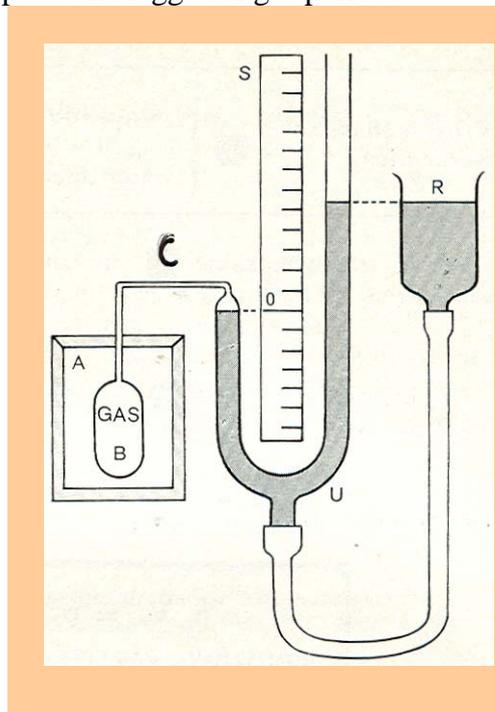
In figura è mostrato lo schema del **termometro a gas a**

volume costante . La legge dei gas perfetti ci dice che , quando il volume di un gas si mantiene costante , la sua pressione è direttamente proporzionale alla temperatura assoluta **T** .

Questo ci consente di affermare che la temperatura assoluta può essere ricavata attraverso la misura di una pressione .

Il termometro a gas è di uso poco pratico in quanto la parte sensibile di esso è un bulbo **B** di grandi dimensioni pieno di gas (idrogeno,azoto,elio) .

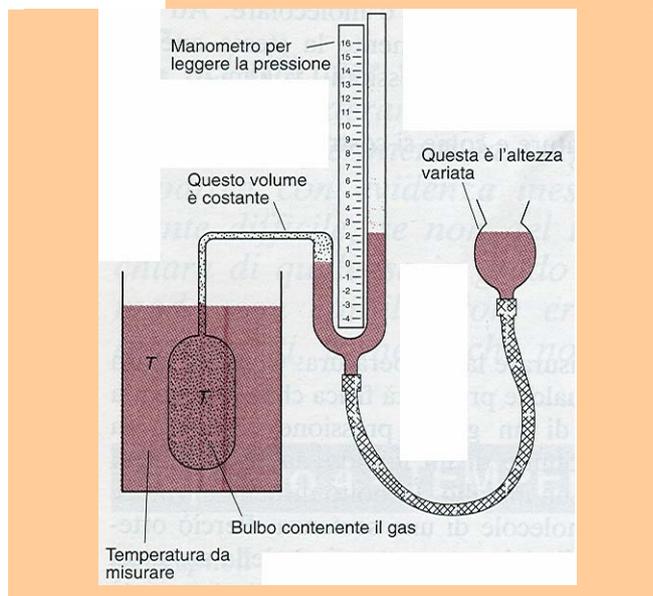
Per questo motivo si impiegano nelle misure usuali di temperatura dei termometri più semplici , come il comune **termometro a mercurio** . Essi sono tutti tarati con un termometro campione a gas a volume costante .



Un termometro a gas a volume costante

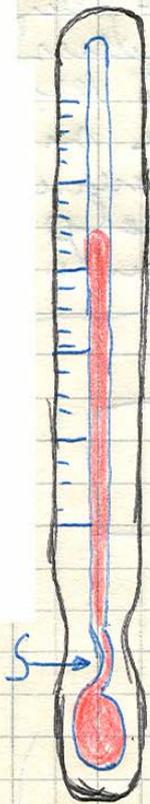
Alzando o abbassando il bulbo a destra si può **mantenere costante il volume del gas** contenuto nel bulbo di sinistra .

Per misurare la pressione a volume costante si usa il manometro . Poiché risulta $p \cdot V = nRT$, la **temperatura assoluta è direttamente proporzionale alla pressione** .



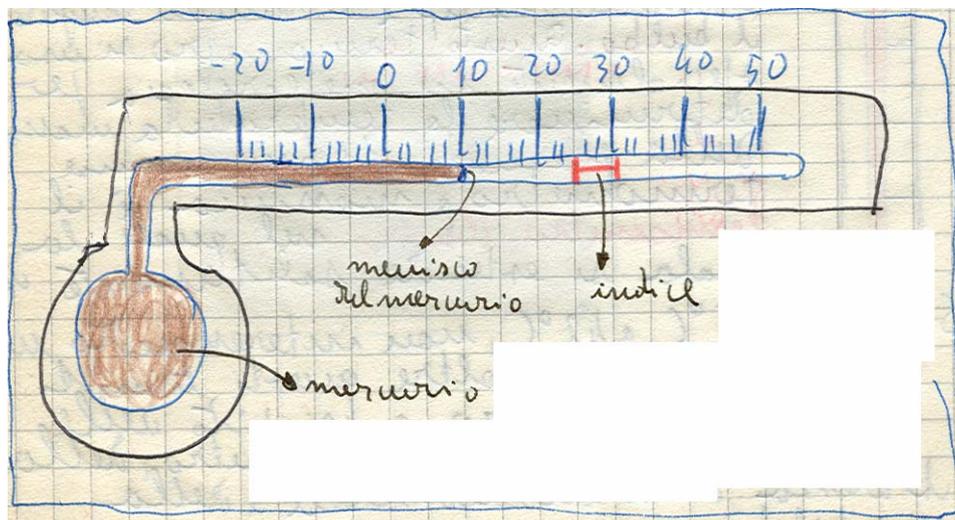
Termometro a massima

Il termometro a massima serve a rilevare la temperatura più elevata raggiunta da un ambiente in un certo intervallo di tempo. Una **strutturatura S** posta tra il bulbo ed il capillare permette l'uscita del mercurio dal bulbo durante il riscaldamento (dilatazione del mercurio), ma produce la rottura della colonna di mercurio (che non può ritornare nel bulbo) allarguando il mercurio, raggiunta la temperatura massima, comincia a contrarsi col successivo raffreddamento. La lettura si fa osservando



la posizione raggiunta dal menisco del mercurio nel capillare. Per riportare il termometro nelle condizioni da servire per una nuova osservazione, si danno delle piccole scosse mantenendo il bulbo rivolto verso il basso, finché il mercurio del cannello riempie di nuovo completamente il bulbo. Questo termometro si usa specialmente in meteorologia per determinare la temperatura massima della giornata. Il più comune termometro a massima è il **termometro minimo** nel quale la scala si estende solitamente da 35°C a 42°C , non interessando una estensione oltre questi limiti che andrebbe a scapito delle dimensioni del termometro, della chiarezza della suddivisione e della sensibilità.

Un altro tipo di **termometro** a massima viene realizzato con un comune termometro a mercurio nel cui tubo capillare (o mettere in posizione orizzontale), al di sopra del menisco del mercurio, viene introdotto un cilindretto di ferro smaltato a forma di gancio T che può scorrere con minimo attrito. Quando il mercurio si dilata a causa dell'aumento della temperatura, il cilindretto viene spinto, mentre rimane fermo nella posizione che occupa se, invece, il mercurio si contrae per raffreddamento. La temperatura massima raggiunta in un certo intervallo di tempo si legge sulla scala in corrispondenza dell'estremo del cilindretto ripulito verso il mercurio. Affittata la lettura si riporta il cilindretto a contatto col mercurio mediante alcuni calpetti o spazzole dall'esterno mediante una calamita.

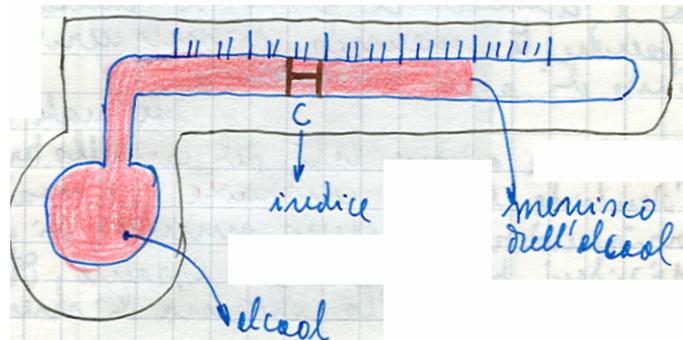


Termometro a massima

Termometro a minima

Il termometro a minima serve a rilevare la temperatura più bassa raggiunta da un ambiente in un certo intervallo di tempo.
 Il termometro a minima è un termometro ad alcool e porta nel tubo capillare un indice costituito da un cilindretto di ferro smaltato a forma di goccia T. Quando aumenta la temperatura l'alcool passa attraverso gli interstizi esistenti tra l'indice e il camello lasciando l'indice al suo posto. Quando invece la temperatura diminuisce l'alcool il menisco dell'alcool, ritirandosi, trascina con sé l'indice (a causa della tensione superficiale). La temperatura minimo si legge osservando la posizione dell'estremità dell'indice affasta al bulbo. Il termometro va conservato in posizione orizzontale.

Termometro a Minima



Termometro a minima

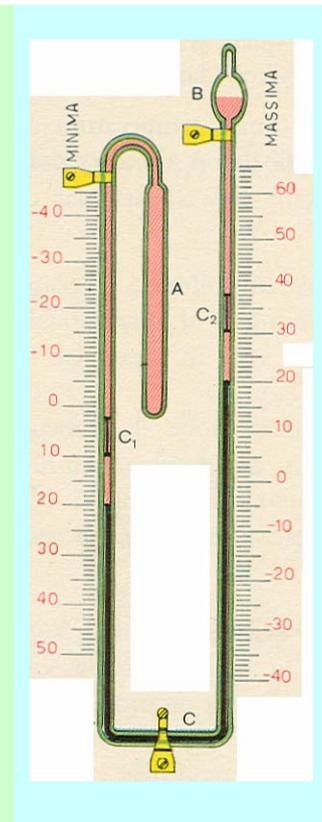
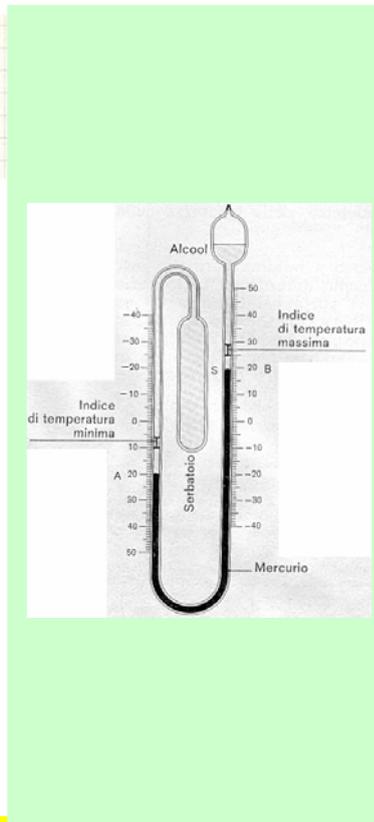
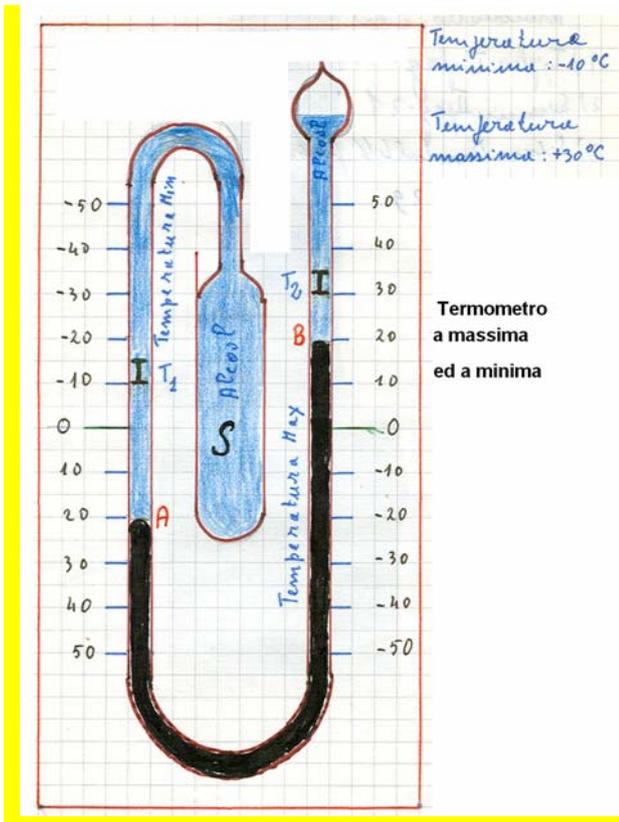
Termometro a massima ed a minima

Il termometro a massima e a minima, detto termometro di **SIX**, è un termometro che ci dà indicazioni sulla temperatura massima e minima raggiunta in un certo intervallo di tempo da un iso ambiente nel quale è immerso. Questi strumenti vengono usati nelle stazioni meteorologiche.

Esso è un **termometro ad alcool**, il cui capillare, più volte piegato, è interrotto da una colonna di mercurio che ai suoi estremi spinge due cilindretti di ferro smaltato a forma di gaffo **T**, entrambi immergati in alcool, destinati ad indicare rispettivamente la **temperatura massima** e quella **minima** durante un certo intervallo di tempo.

Una colonna riferita ai cilindretti fino a contatto del corrispondente menisco di mercurio all'inizio di ogni esperienza. Le scale dei due rami della temperatura ai due lati del capillare termometrico sono identiche e sono costruite in modo da fare corrispondere lo stesso numero di gradi alle posizioni prese, ed equi istante, delle due estremità **A** e **B** della colonna di mercurio.

Se la **temperatura dell'ambiente diminuisce**, l'alcool contenuto nel serbatoio **S** si contrae e l'estremità **A** del mercurio sposta l'indice di ferro **T₁** verso l'alto. Se la **temperatura dell'ambiente aumenta** l'alcool del serbatoio **S** si dilata senza spostare **T₁** mentre, l'estremità **A** del mercurio si abbassa e l'estremità **B** del mercurio si innalza spingendo l'indice **T₂** verso l'alto.



Termometro a massima e minima . Questo ingegnoso dispositivo , ancora oggi comunemente usato, fu inventato dall'inglese **James Six** verso la fine del Settecento .

Dilatazione termica dei corpi

La **dilatazione termica** di un corpo consiste nella **variazione di volume** che subisce il corpo quando varia la sua temperatura . Su questo principio si basano i termometri ed abbiamo visto pure come sia possibile rendersi indipendenti dalle caratteristiche di dilatazione della sostanza termometrica o utilizzando direttamente un termometro a gas , oppure tarando con questi tutti i termometri che si intendono utilizzare . In questo si dispone di **un'unica scala di temperatura** .

A questa ci riferiremo d'ora in avanti , senza tenere più conto della sostanza termometrica usata per misurare le temperature , con l'ormai tacita intesa che un qualsiasi termometro sia stato tarato con un termometro a gas .

Dilatazione termica nei solidi

Consideriamo solidi aventi una dimensione di gran lunga predominante rispetto alle altre due , come accade nelle sbarre molto allungate o in fili di piccola sezione . Si parla in questo caso di **dilatazione lineare** . Si misura la lunghezza ℓ_o a $0^\circ C$ di una sbarra sottile del materiale in studio ; si misura poi l'allungamento $\ell_t - \ell_o$ prodotto quando la sbarra si è portata alla temperatura t .

$$\lambda = \frac{\ell_t - \ell_o}{\ell_o t} = \text{allungamento termico relativo medio tra } 0^\circ C \text{ e } t^\circ C =$$

$$= \text{coefficiente di dilatazione lineare}$$

Ogni sostanza chimicamente ben definita ha un proprio coefficiente di dilatazione lineare . In realtà ogni coefficiente λ varia leggermente con la temperatura . Noto λ è possibile ricavare ℓ_t :

$$\ell_t = \ell_o(1 + \lambda t)$$

$$1 + \lambda t = \text{binomio di dilatazione lineare}$$

Dilatazione superficiale

Consideriamo corpi per i quali una dimensione sia trascurabile rispetto alle altre due . Consideriamo una lastra metallica di lato ℓ_o alla temperatura di $0^\circ C$. Sia S_t l'area della lastra alla temperatura t .

$$S_t = \ell_t^2 = [\ell_o(1 + \lambda t)]^2 = \ell_o^2(1 + 2\lambda t + \lambda^2 t^2)$$

ma $\lambda^2 t^2$ è trascurabile rispetto a $2\lambda t$, ponendo $\mu = 2\lambda$ abbiamo :

$$S_t = S_o(1 + \mu t)$$

$$\mu = \text{coefficiente di dilatazione superficiale} \quad 1 + \mu t = \text{binomio di dilatazione superficiale}$$

Dilatazione cubica

In questo caso consideriamo un solido isotropo avente la forma di un cubo .

$$V_t = \ell_t^3 = [\ell_o(1 + \lambda t)]^3 = \ell_o^3(1 + 3\lambda t + 3\lambda^2 t^2 + \lambda^3 t^3)$$

essendo $3\lambda^2 t^2$ e $\lambda^3 t^3$ trascurabili rispetto a $3\lambda t$ abbiamo : $V_t = V_o(1 + \alpha t)$ $\alpha = 3\lambda$

α = **coefficiente di dilatazione cubica** $1 + \alpha t$ = **binomio di dilatazione cubica**

Dilatazione termica dei liquidi

Anche i **liquidi** variano il loro volume quando variano la loro temperatura . La dilatazione dei liquidi è di più difficile valutazione sperimentale a causa della contemporanea dilatazione del recipiente che contiene il liquido in esame .

Per osservare sperimentalmente la dilatazione termica di un liquido di solito si uso il **dilatometro** .

Si verifica sperimentalmente che la dilatazione termica dei liquidi è simile a quella di dilatazione cubica dei solidi .

$$V_t = V_o(1 + kt)$$

k è il **coefficiente di dilatazione del liquido** che , in generale , si può ritenere costante per qualsiasi aumento di temperatura compreso tra $0^\circ C$ e $50^\circ C$. k è sempre piccolo ma è maggiore del coefficiente di dilatazione dei solidi , cioè : **i liquidi dilatano meglio dei solidi** .

Per osservare sperimentalmente la dilatazione di un liquido si usa il **dilatometro** che , nella forma più semplice, è costituito da un grosso bulbo **R** che termina in un capillare di sezione costante , graduato ad esempio in $10^{-6} m^3$. Versiamo il liquido in esame nel dilatometro e facciamo in modo che il suo livello libero arrivi ad un determinato segno **A** della graduazione .

Se riscaldiamo il liquido contenuto nel dilatometro notiamo che la superficie libera del liquido scende nel cannello fino ad un livello minimo B per poi riportarsi nuovamente al livello **A** superandolo e portandosi ad un livello **C** . Il fenomeno può essere interpretato in base alle seguenti considerazioni . Il **dilatometro** , essendo a diretto contatto con la sorgente di calore **F** (che può essere una fiamma qualsiasi oppure un altro recipiente contenente acqua calda a temperatura costante **t**) si riscalda prima del liquido e subisce una certa dilatazione offrendo al liquido un volume maggiore per cui il livello libero del liquido si abbassa .

Succeivamente anche il liquido si riscalda e , dilatandosi meglio dei solidi , raggiunge il livello **A** per poi superarlo fino a portarsi al livello **C** . Se lo sperimentatore osserva il fenomeno soltanto nelle fasi iniziale e finale , nota che il livello del liquido , inizialmente in **A** , si trova alla fine in **C** . Egli potrebbe pensare che il liquido abbia subito una dilatazione pari al volume compreso tra i livelli **A** e **C** .Questa è soltanto la **dilatazione apparente** (d_a oppure $(\Delta V)_{app}$) del liquido .

La **dilatazione reale** o **vera** o **assoluta** [d_v , $(\Delta V)_{reale}$] si ottiene aggiungendo alla **dilatazione apparente** la **dilatazione** (cubica) **del recipiente** [d_r , $(\Delta V)_{rec}$] quest'ultima espressa dal volume compreso tra i livelli A e B .

$$d_v = d_a + d_r \quad \text{cioè:} \quad (\Delta V)_{reale} = (\Delta V)_{app} + (\Delta V)_{rec}$$

La dilatazione vera di un liquido è uguale alla somma della dilatazione apparente e di quella del recipiente .

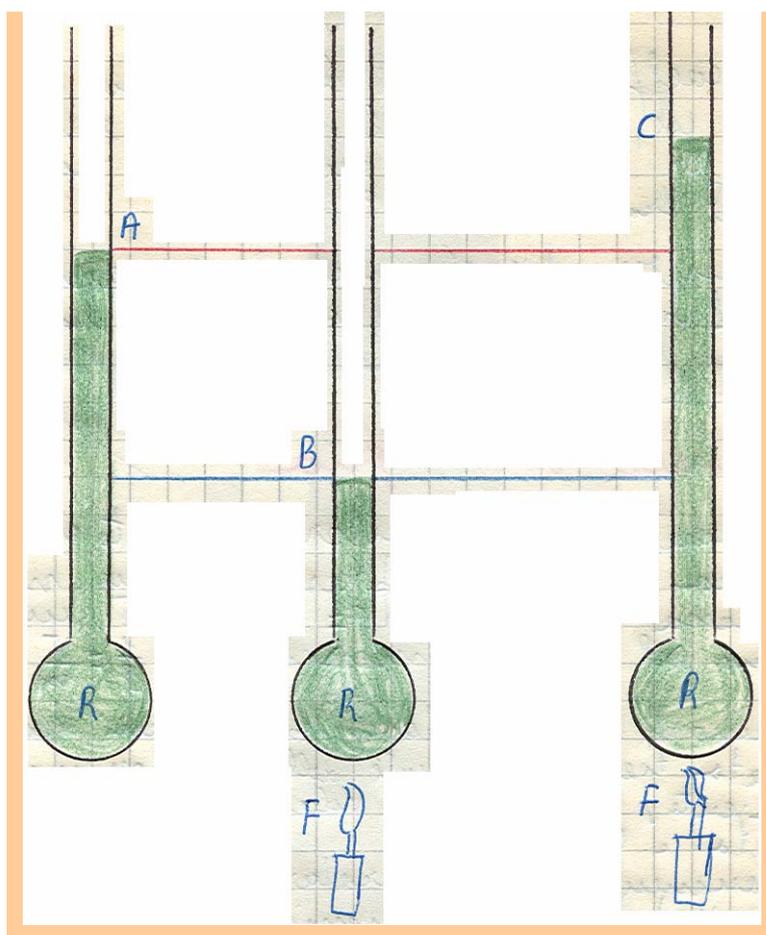
$$d_r = V_A - V_B = \text{dilatazione del recipiente}$$

$$d_a = V_C - V_A = \text{dilatazione apparente}$$

$$d_v = V_{fL} - V_{iL} = \text{volume finale del liquido} - \text{volume iniziale del liquido}$$

$$d_v = V_{fL} - V_{iL} = (V_C - V_A) + (V_A - V_B) = V_C - V_B$$

$$= \text{dilatazione vera}$$



Dilatazione termica dell'acqua

Interessante è il comportamento anomalo dell'acqua, che a 4°C presenta un **minimo** del suo volume massico $V_m = \frac{1}{\rho} = \frac{V}{m}$ ed un **massimo** della sua

massa volumica $\rho = \frac{m}{V}$.

Supponiamo che un dilatometro (la cui scala graduata tiene conto anche della dilatazione del recipiente) contenga un volume V_0 di acqua distillata a 0°C .

Se aumentiamo la temperatura il volume (la massa volumica) dell' H_2O **diminuisce** (**aumenta**) fino a raggiungere il valore **minimo** (**massimo**) a 4°C .

Al di sopra di tale temperatura la dilatazione dell'acqua diventa regolare, cioè il volume (la massa volumica) **aumenta** (**diminuisce**).

A circa 8°C il volume (la massa volumica)

torso ed essere uguale a V_0 (ρ_0).

Una simile dilatazione al variare di ρ non si riscontra per nessun altro liquido; si osserva in sostanze gommate ed in alcuni solidi cristallini, entro limitati intervalli di temperatura.

In ragione del comportamento anomalo dell'acqua risiede nella struttura essenzialmente poco imperfetta del reticolo del ghiaccio (acqua allo stato solido). Nel passaggio dalla fase solida a quella liquida l'acqua diminuisce di volume perché le molecole dell'acqua allo stato liquido hanno la possibilità di riempire i larghi interstizi del reticolo cristallino (acqua allo stato solido) esistendo fra una molecola e l'altra.

Fra 0°C e 4°C si hanno due effetti:

- 1) la disgregazione della struttura del reticolo cristallino del ghiaccio che tende a fare diminuire il volume
 - 2) l'aumento della velocità media delle molecole che tende ad aumentare il volume.
- Fra 0°C e 4°C predomina l'effetto della disgregazione della struttura cristallina ed il volume diminuisce. Al di sopra di 4°C prevale l'aumento delle velocità molecolari ed il volume aumenta.

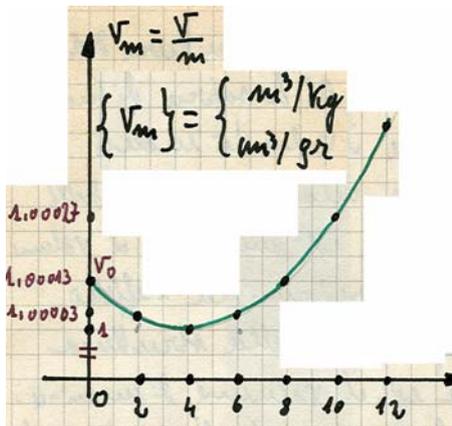
Osservazione N° 1

La massa volumica dell'acqua distillata a 4°C ed alla pressione atmosferica è

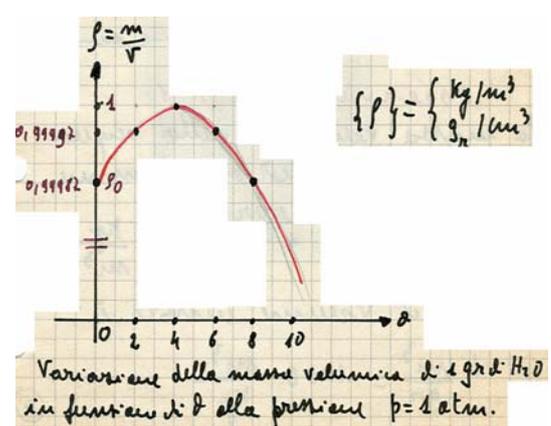
$$1 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3} = 1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

mentre il volume specifico è:

$$1 \frac{\text{m}^3}{\text{gr}} = 1000 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$



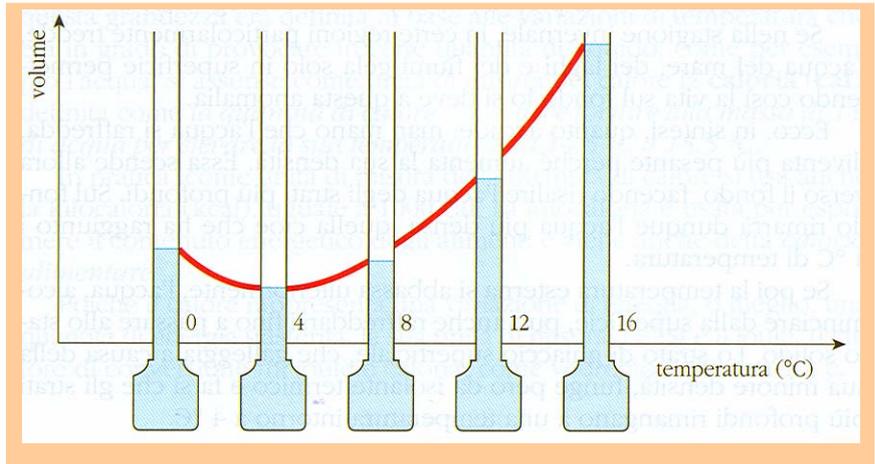
Variazione del volume di 1 grammo di H₂O distillata in funzione di θ alla pressione $p = 1 \text{ atm}$



Variazione della massa volumica di 1 gr di H₂O in funzione di θ alla pressione $p = 1 \text{ atm}$.

Comportamento anomalo della dilatazione termica dell'acqua.

Riscaldando una certa quantità di acqua a partire dalla temperatura di 0°C, il volume, invece di aumentare, diminuisce fino a raggiungere il valore minimo a 4°C.



Osservazione N° 2

Questo comportamento anomalo dell'acqua è provvidenziale per la sopravvivenza di alcune specie di animali acquatici e di alcune piante. D'inverno i laghi ed i mari solidificano alla superficie dove l'acqua si trova alla temperatura di 0°C. Lo strato superficiale di ghiaccio,

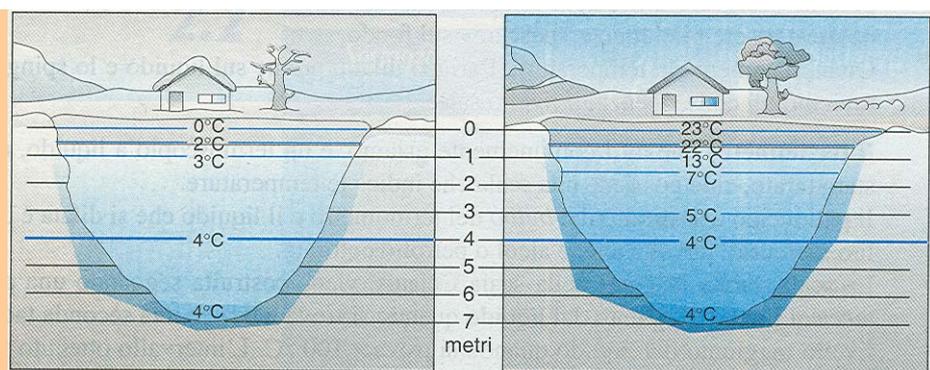
avendo massa volumica minore di quella dell'acqua sottostante, galleggia.

Quattro, lo strato superficiale di ghiaccio che si è formato è un cattivo conduttore del calore. Il abbassamento di temperatura e la conseguente solidificazione dell'acqua soltanto. In definitiva la temperatura degli strati d'acqua inferiori va crescendo

con la profondità fino a 4°C , creando un ambiente biologicamente adatto alla conservazione della flora e della fauna acquatica.

Questa circostanza fa sì che, nei mari e nei laghi del Nord, solo la superficie possa congelare, mentre in profondità troviamo strati acqua liquida ad una temperatura accettabile per la sopravvivenza delle specie acquatiche.

La figura mette in evidenza la stratificazione dell'acqua di un lago nel periodo invernale e nel periodo estivo.



Definizione di quantità di calore

Vedremo che a livello atomico o molecolare la **temperatura di un gas** ⁽¹⁾ è una misura dell'**energia cinetica media** dei moti casuali di traslazione delle molecole del gas . Più alta è la temperatura assoluta del gas , maggiore è l'energia cinetica media delle molecole del gas . La temperatura di un gas è indipendente dalla quantità di gas presente . Quando misuriamo la temperatura in gradi kelvin dell' **elio** (He) , noi misuriamo l'energia cinetica media dei moti casuali di traslazione degli atomi di elio e niente più .

Che cosa intendiamo , allora , per **calore** e come distinguiamo il **concetto di calore** da quello di **temperatura** ? Per rispondere a questa domanda dobbiamo chiarire in primo luogo cosa intendiamo per **energia termica** di un corpo ad una certa temperatura **T** . Per **energia termica** intendiamo la somma di tutte le energie meccaniche associate ai moti casuali degli atomi e delle molecole del corpo . L' **energia termica** dipende dalla temperatura ma dipende anche dal numero di atomi (e molecole) presenti . Se ogni gruppo di atomi ha una energia cinetica media determinata dalla temperatura assoluta **T** , allora più atomi sono presenti e più grande è l' **energia termica** totale del corpo , anche se **T** rimane costante .

Per sistemi più complessi vi sono dei nuovi tipi di moto che forniscono contributi aggiuntivi all' **energia termica** anche con i medesimi valori della temperatura assoluta ed il medesimo numero di molecole . Così in un campione di azoto una molecola di azoto N_2 può ruotare nello spazio come una trottola , oppure i due atomi di azoto **N** possono vibrare avanti e indietro come se fossero collegati da una molla . Pertanto , mentre la **temperatura** dipende solamente dall'energia cinetica media di traslazione delle molecole del gas , l' **energia termica** dipende non solo dalla temperatura ma anche dal numero e dal tipo di atomi e molecole che costituiscono il gas .

Definizione : Definiamo **energia termica** ^(1C) di un corpo la somma di tutte le energie meccaniche associate ai moti casuali degli atomi e delle molecole del corpo .

Che cosa è allora il **calore** ? Il termine **calore** è generalmente riservato al **trasferimento** di energia termica da un corpo ad un altro .

Definizione : **Definiamo calore di un corpo l'energia termica che viene scambiata fra il corpo e l'ambiente esterno solamente come conseguenza di una differenza di temperatura .**

⁽¹⁾ e più in generale di un corpo

^(1C) Qualche autore chiama l'energia termica di un corpo **energia interna** del corpo

L'energia termica e il calore sono lo stesso tipo di grandezza fisica così come l'energia meccanica ed il lavoro lo sono in meccanica . Così come usiamo il termine **lavoro** per intendere il trasferimento di energia meccanica da una parte all'altra di un sistema , così pure usiamo il termine **calore** per il trasferimento di energia termica da una parte all'altra di un sistema . Questa distinzione diverrà importante quando discuteremo il **primo principio della termodinamica** .

Concludendo possiamo affermare che il **calore è l'energia che fluisce da un corpo ad un altro a causa della differenza di temperatura esistente fra i due corpi** .

Capacità termica e calore specifico di un corpo

Caso dei solidi e dei liquidi

Si suppone sempre che i liquidi e i solidi subiscano variazioni di temperatura a **pressione costante** , che non avvengano in essi cambiamenti di stato o reazioni chimiche . Allora ΔQ (**calore fornito o sottratto dall'esterno al corpo**) è funzione solo della temperatura iniziale t e finale $t_1 = t + \Delta t$.

Le esperienze calorimetriche mostrano che , per qualunque corpo , e per piccoli intervalli di temperature (*) la quantità di calore ΔQ somministrata o sottratta al corpo è proporzionale all'aumento (diminuzione) di temperatura $t_1 - t = \Delta t$ che ne è prodotto :

$$\Delta Q = C_p \cdot \Delta t$$

La costante di proporzionalità $C_p = \frac{\Delta Q}{\Delta t}$ dicesi **capacità termica media** (a **pressione costante**) del corpo tra le temperature t e $t_1 = t + \Delta t$.

$$\{C_p\} = \frac{\{Q\}}{\{t\}} = \frac{Kcal}{^\circ K} \quad \text{oppure} \quad \{C_p\} = \frac{cal}{^\circ C}$$

Nel **sistema internazionale S.I.** abbiamo : $\{C_p\} = \frac{J}{^\circ K}$

(*) Ordinariamente di alcune decine di celsius

Se $\Delta t \rightarrow 0$, cioè $t_1 \rightarrow t$ abbiamo : $C_p = \left(\frac{dQ}{dt} \right)_{p=\text{costante}}$ che è la **capacità termica vera** del

corpo alla temperatura t e rappresenta (con ottima approssimazione) la quantità di calore che occorre fornire al corpo alla temperatura t , riferita all'aumento di temperatura intorno a t che ne risulta ; si ritrova così la definizione elementare di capacità termica . Se il corpo è omogeneo , la **capacità termica** è proporzionale alla massa m di esso :

$$C_p = c_p \cdot m \quad \text{e quindi :} \quad \Delta Q = m \cdot c_p \cdot \Delta t$$

Il rapporto : $c_p = \frac{\Delta Q}{m \cdot \Delta t}$ è il **calore specifico** medio a pressione costante del corpo tra t e

$$t_1 = t + \Delta t .$$

$$\{C_p\} = \frac{\{Q\}}{\{m\} \cdot \{t\}} = \frac{Kcal}{Kg \cdot ^\circ K} \quad \text{oppure} \quad \{C_p\} = \frac{cal}{g_r \cdot ^\circ C}$$

Nel **sistema internazionale S.I.** abbiamo : $\{C_p\} = \frac{J}{Kg \cdot ^\circ K}$

Se $\Delta t \rightarrow 0$, cioè se $t_1 \rightarrow t$ abbiamo : $c_p = \frac{1}{m} \cdot \left(\frac{dQ}{dt} \right)_{p=\text{costante}}$ che è la **calore specifico vero** del

corpo a pressione costante ed alla temperatura t .

In particolare per l'acqua , in base alla definizione di caloria , abbiamo :

$$c_{p,H_2O} = 1 \cdot \frac{cal}{g_r \cdot ^\circ C} = 1 \cdot \frac{kcal}{kg \cdot ^\circ K}$$

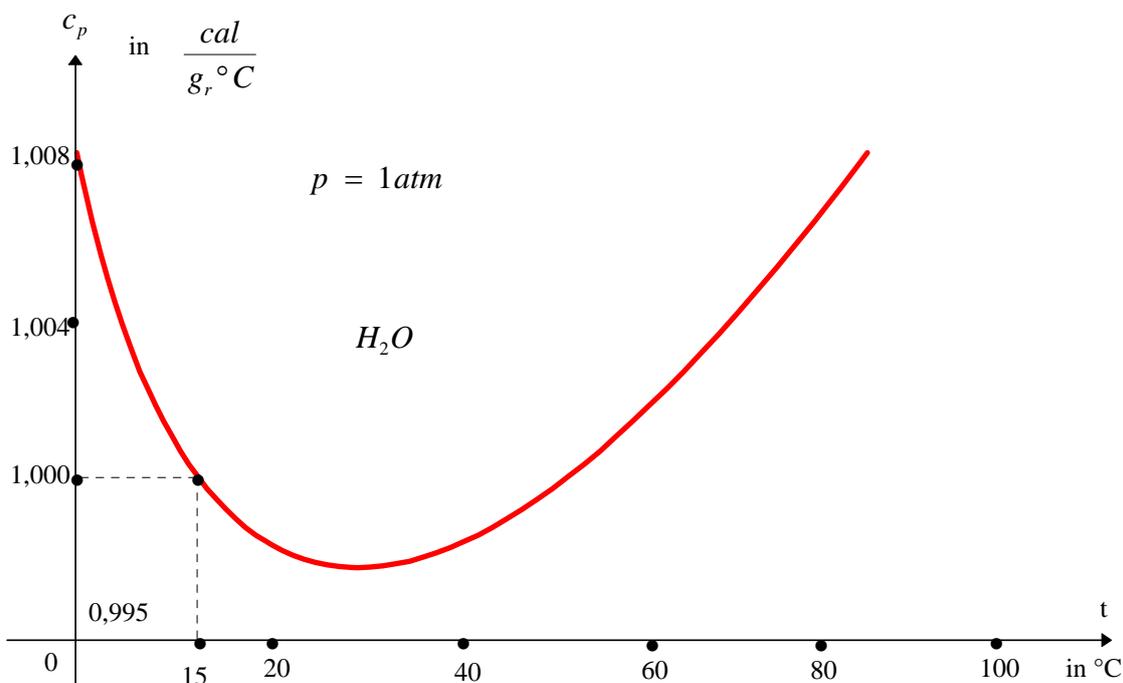
che è il calore specifico dell'acqua intorno ai $15^\circ C$ ed approssimativamente alle altre temperature non troppo discoste da $15^\circ C$.

Infatti , tenendo presente che per portare $1kg$ di acqua distillata dalla temperatura di $14,5^\circ C$ alla temperatura di $15,5^\circ C$ dobbiamo somministrare **una chilocaloria** , abbiamo :

$$c_{p,H_2O} = \frac{\Delta Q}{m(t_f - t_i)} = \frac{1kcal}{1kg \cdot (15,5^\circ C - 14,5^\circ C)} = 1 \frac{kcal}{kg \cdot ^\circ C}$$

In generale c_p è funzione di t e di p .

In figura è tracciata la curva che dà c_p in funzione della temperatura per l'acqua . Di regola , però , negli altri corpi c_p è solo funzione crescente della temperatura .



Sebbene nei solidi e nei liquidi si consideri quasi sempre il solo **calore specifico a pressione costante** c_p , tante che ad esso tacitamente ci riferiremo parlando generalmente di tale grandezza, sebbene i liquidi ed i solidi siano poco dilatibili, non si creda trascurabile la differenza tra calore specifico c_p a pressione costante ora definita e calore specifico c_v a volume costante definito dalla seguente relazione:

$$c_v = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dt} \right)_{V=\text{costante}}$$

Quest'ultimo, però, è difficilmente determinabile con esperienze dirette. Più facile è, per esempio, calcolare termodinamicamente la differenza $c_p - c_v$ tra il calore specifico a pressione costante e quello a volume costante. Nota questa differenza e noto c_p , si deduce c_v . **Questo calore specifico a volume costante è meno interessante di quello a pressione costante perché trasformazioni di solidi e di liquidi a volume costante si realizzano solo raramente.**

Nei metalli solidi è: $\frac{c_p}{c_v} \approx 1,05$ nel mercurio è: $\frac{c_p}{c_v} = 1,2$.

Poiché il calore è una forma di energia esso può essere misurato in unità meccaniche, cioè i **joule**. Tuttavia, nella pratica, è ancora usata con una certa frequenza la seguente unità di misura non coerente con le unità di misura del sistema internazionale **S.I.**

Definizione : **Chilocaloria (kcal oppure Cal)** è la quantità di calore necessaria per innalzare di un grado celsius (da 14,5 a 15,5) la temperatura di un chilogrammo di acqua .

Definizione : **Piccola caloria (cal)** è la quantità di calore necessaria per innalzare di un grado celsius (da 14,5 a 15,5) la temperatura di un grammo di acqua .

Risulta : $1 \text{ kcal} = 10^3 \text{ cal} = 4186 \text{ J}$

$1 \text{ cal} = 10^{-3} \text{ kcal} = 4,186 \text{ J}$

Caso dei gas

Si possono definire due calori specifici principali :

- c_p , **calore specifico a pressione costante** , quantità di calore riferita all'aumento di temperatura che risulta nel gas ed alla massa di questo , a pressione costante
- c_v , **calore specifico a volume costante** , quantità di calore riferita all'aumento di temperatura che risulta nel gas ed alla massa di questo , a volume costante . Le determinazioni calorimetriche a **volume costante** si compiono malamente con i metodi soliti . Sono però stati proposti parecchi dispositivi che si prestano a tale misurazione . Più spesso dalla misurazione di c_p e

dal rapporto $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ si ricava c_v .

Osservazioni

- La capacità termica di una sostanza dipende dalla sua massa
- Il calore specifico di una sostanza non dipende dalla sua massa
- Poiché vi sono infiniti modi diversi con cui si può fornire calore ad un corpo , si può parlare di un numero infinito di calori specifici diversi . nella realtà si opera generalmente o in un ambiente chiuso (**volume costante**) o in un recipiente aperto all'ambiente circostante (**pressione costante**) e c_p e c_v sono quindi i calori specifici più comunemente usati .
- Risulta sempre $c_p > c_v$. Infatti , quando si opera a pressione costante , una parte del calore somministrato al corpo serve ad innalzare la temperatura del corpo , il resto serve per eseguire il lavoro esterno fatto dal corpo per espandersi a pressione costante . Quindi per uno stesso corpo a temperatura t occorre una maggiore quantità di calore per portarlo alla temperatura $t_1 > t$ se la pressione esterna si mantiene costante , una quantità minore se è il volume a mantenersi costante .

- Per i gas perfetti risulta : $c_p - c_v = R$ dove **R** è la **costante universale dei gas perfetti**.

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} \quad \gamma = 1,6 \text{ per i } \mathbf{\text{gas monoatomici}} \text{ (gas rari , vapori di mercurio)}$$

$$\gamma = 1,4 \text{ per i } \mathbf{\text{gas biatomici}} \text{ (ossigeno , idrogeno , azoto)}$$

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta t} = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{Q_f - Q_i}{t_f - t_i}$$

capacità termica media del corpo

$$C = \frac{dQ}{dt}$$

capacità termica del corpo

alla temperatura **t**

$$c = \frac{\Delta Q}{m \cdot \Delta t} = \frac{\Delta Q}{m \cdot \Delta T} = \frac{Q_f - Q_i}{m(t_f - t_i)}$$

calore specifico medio del corpo

$$c = \frac{dQ}{m \cdot dt}$$

calore specifico del corpo

alla temperatura **t**

$$C_A = c \cdot A$$

calore atomico o **calore specifico**

atomico o **capacità termica atomica**

calore molare o **calore molecolare** o

calore specifico molecolare o

capacità termica molecolare

$$C_M = c \cdot M$$

Definizione operativa di quantità di calore

L'esperienza ci insegna che quando due corpi a diversa temperatura sono posti a contatto , dopo un certo intervallo di tempo raggiungono l' **equilibrio termico** , cioè il sistema formato dai due corpi assume una temperatura intermedia fra le temperature iniziali dei due corpi . Si suole interpretare questo fenomeno dicendo che una **certa quantità di calore** è passata dal corpo più caldo a quello più freddo. Se la temperatura di un corpo aumenta comunemente diciamo che il corpo << **contiene** >> più calore di prima ; viceversa se la temperatura diminuisce diciamo che << **contiene** >> meno calore di prima . E così si usa il termine << **scaldare** >> un corpo volendo intendere sia che gli si dà calore , sia che se ne aumenta la temperatura , tanto una cosa tira l'altra . Ciò non è sempre vero . Infatti se continuiamo a fornire calore all'acqua bollente di una pentola , la temperatura dell'acqua e del vapore prodotto resta costante . Allora stabiliamo senza ambiguità che << **risaldare** >> , << **raffreddare** >> un corpo significa rispettivamente aumentarne o diminuirne la temperatura , indipendentemente dall'apporto concomitante (positivo o negativo) di una quantità di calore .

L'esperienza ci dice che , posti a contatto due corpi a temperature diverse , se non si hanno azioni fisico-chimiche tra i due corpi , la temperatura del corpo più caldo diminuisce , quella del corpo più freddo aumenta . Diciamo che passa del calore dal corpo caldo al corpo freddo (**propagazione del calore**) . Soltanto se nessun altro fenomeno (né variazione di stato di aggregazione , né reazioni chimiche , né fenomeni meccanici , né mutamento di volume , né fenomeni elettrici o magnetici ...) accompagna la propagazione di calore , si può essere sicuri che se un corpo **aumenta la sua temperatura** , esso contiene più calore perché lo ha ricevuto dall'esterno , e se **diminuisce la sua temperatura** , contiene meno calore perché ne ha ceduto ai corpi circostanti . Soltanto in queste condizioni particolarissime possiamo dire che il calore non si crea e non si distrugge , ma semplicemente passa da un corpo ad un altro .

Attraverso lo studio della **termodinamica** vedremo che il calore è una **forma di energia** e come tale va misurata in **joule** e non in **calorie** . In termodinamica definiamo (**energia termica** o) **energia interna** in un corpo l'**energia totale** (**potenziale** e **cinetica**) associata al movimento disordinato ed alla disposizione delle sue molecole . Infatti un corpo è costituito da un sistema di innumerevoli particelle dotate di energia cinetica disordinata di traslazione e di energia potenziale dovuta alle forze di attrazione e repulsione fra le particelle stesse .

La somma dell'energia cinetica e potenziale di tutte le singole particelle esprime l'energia interna (o energia termica) del corpo . Sotto queste ipotesi **quantità di calore** è l'energia che passa da un corpo all'altro per effetto della differenza di temperatura . Quindi **non è lecito** parlare di calore **contenuto** in un corpo . Si può solo parlare di calore ceduto da un corpo ad un altro .⁽²⁵⁾

Allo stato attuale noi possiamo dare della **quantità di calore** soltanto una **definizione operativa** dicendo che la **quantità di calore** è una grandezza fisica che si può misurare col **calorimetro** (di BUNSEN) . Il **calorimetro di Bunsen** è costituito da un grosso **bulbo B** ripieno di acqua disaerata e terminante in un **capillare CD** ripieno di mercurio e graduato . Al bulbo **B** è saldata una **provetta A** che si spinge nel suo interno . Il **menisco I** fa da indice sulla scala . Si introduce nella provetta **A** qualche cm^3 di etere che si fa poi evaporare facendo gorgogliare dell'aria attraverso di esso . L'evaporazione dell'etere produce un **raffreddamento** e parte dell'acqua del bulbo **B solidifica** , sotto forma di **ghiaccio G** , attorno alla provetta **A** . L'apparecchio così preparato , detto **calorimetro di Bunsen** , s'immerge in un grosso recipiente contenente **ghiaccio fondente E** ed aventi pareti adiabatiche . Così l'apparecchio , dopo qualche ora , è completamente **isotermo** a $0^\circ C$ e tale temperatura (di **equilibrio** tra ghiaccio ed acqua sotto pressione atmosferica) , può ritenersi costante . L'indice **I** resta praticamente fermo per ore , segno che la quantità di ghiaccio **G** non varia col tempo . Mediante il **rubinetto R** è facile portare la posizione iniziale del menisco **I** del mercurio nel punto più opportuno della scala . Se ora introduciamo nella provetta **A** un corpo ad una temperatura $t > 0^\circ C$, tale corpo si raffredda perché cede calore al calorimetro , il quale si mantiene sempre a $0^\circ C$ perché il calore che assorbe viene utilizzato tutto per fondere il ghiaccio **G** formatosi attorno alla provetta **A** . Il ghiaccio **fondendo** diminuisce di volume e tale variazione sarà indicata da uno spostamento del mercurio nel cannello **DC** leggibile sulla scala (il **mercurio si ritira**) . Analogamente , se il corpo introdotto ha temperatura $t < 0^\circ C$, il corpo aumenta di temperatura in quanto acquista calore dal calorimetro . Parte dell'acqua del bulbo **solidifica** e ,diventando ghiaccio , aumenta il proprio volume . Il **mercurio avanza** e l'indice **I** aumenta di un certo tratto . La temperatura del calorimetro si mantiene costante a $0^\circ C$. Il **calorimetro a ghiaccio** è un **calorimetro isotermo** .

⁽²⁵⁾ Qualcuno identifica il **calore** di un corpo con la sua **energia interna** detta **energia termica** del corpo . Altri lo identificano con la somma delle energie cinetica posseduta dalle molecole del corpo

Noi assumeremo che la **quantità di calore ΔQ ceduta (o assorbita)** dal calorimetro al corpo introdotto in A è **proporzionale** alla variazione di volume del ghiaccio e quindi agli spostamenti del mercurio nel capillare .^(25A)

Converremo che $\Delta Q > 0$ se la quantità di calore è stata assorbita dal corpo introdotto in A , $\Delta Q < 0$ se è stata ceduta dal corpo al calorimetro . Diremo **uguali** due quantità di calore quando producono la stessa variazione di volume del ghiaccio e di conseguenza lo stesso spostamento del menisco del mercurio in DC . Diremo che la quantità di calore ΔQ è **doppia** della quantità di calore $\Delta Q'$ se ΔQ provoca uno spostamento del menisco **I** doppio di $\Delta Q'$. Abbiamo così assegnato un criterio per misurare la **quantità di calore** .

Nel dispositivo indicato in figura possiamo stabilire quale contrazione di **I** corrisponde ad **una piccola caloria** ($1cal$) ed il cannello DC è tarato in **piccole calorie** .

Col termometro possiamo misurare di quanto la temperatura di un corpo A è più alta o più bassa di un corpo B nella scala di temperatura da noi adottata . Ma con un calorimetro noi non riusciamo a misurare la quantità di calore che un corpo **ha o contiene** rispetto ad un altro corpo di riferimento . Noi possiamo semplicemente misurare la **quantità di calore** che un corpo ha assorbito o ceduto al calorimetro . In altre parole noi non abbiamo dato un criterio per misurare il **contenuto in calore** di un corpo , ma semplicemente per misurare gli scambi di calore di un corpo con altri corpi e non ha senso parlare di calore contenuto in un corpo . L ' **unità pratica** della quantità di calore è la **chilocaloria** (simbolo usato : $Kcal$ oppure Cal) definita come **la quantità di calore che viene ceduta al calorimetro da 1kg di acqua distillata che introdottavi alla temperatura di $15,5^{\circ}C$ viene lasciata raffreddare a pressione atmosferica normale fino alla temperatura di $14,5^{\circ}C$.**

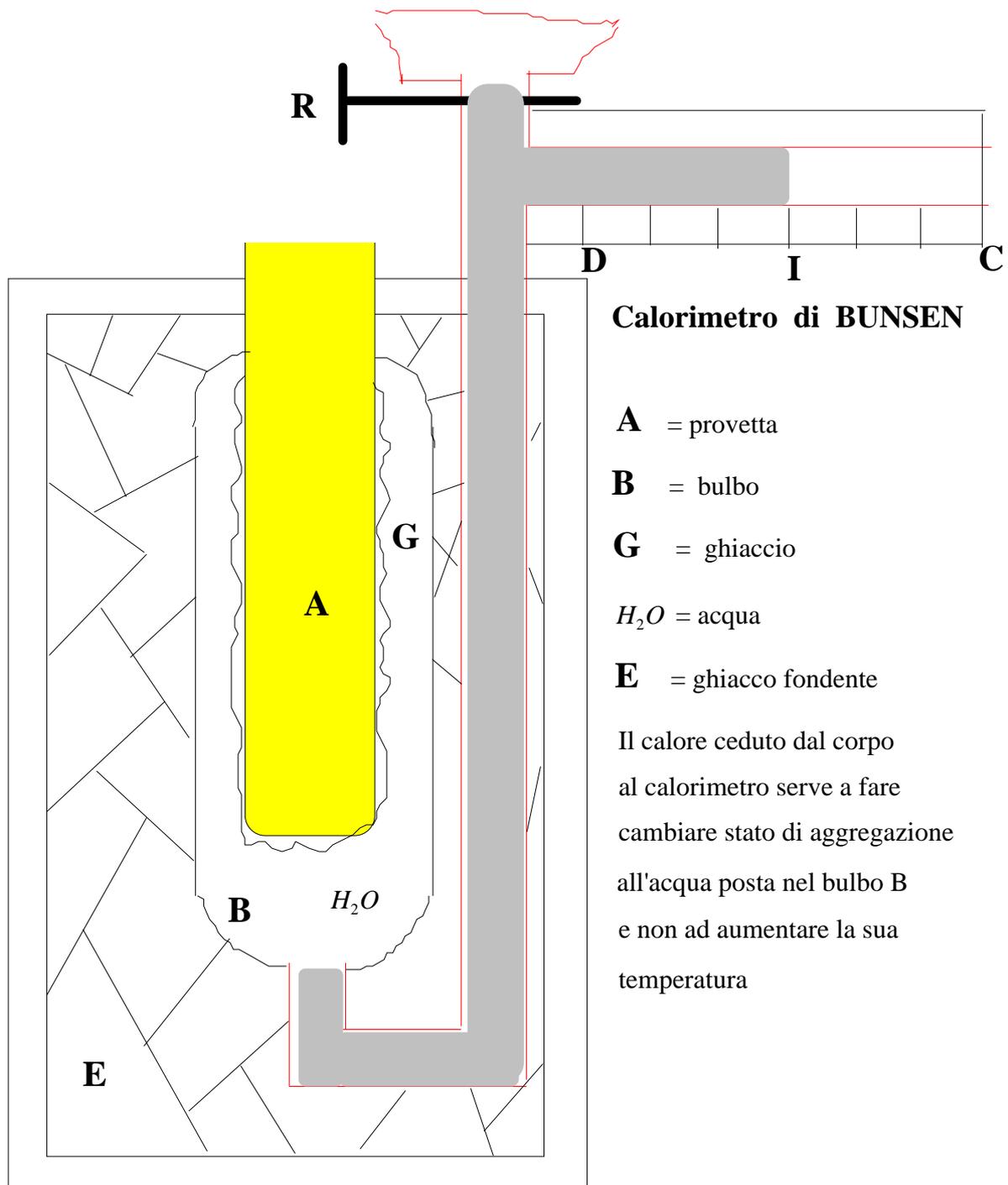
Se nel calorimetro introduciamo 1 gr, di acqua abbiamo la **piccola caloria** (cal) .

Quando studieremo la termodinamica vedremo che la quantità di calore si misura in **joule** in quanto il calore è energia . Risulta : $1kcal = 10^3 cal = 4186J$ $1cal = 10^{-3} kcal = 4,186J$

(26)

^(25A) Il calore ceduto è proporzionale alla massa , la quale è proporzionale al suo volume e quindi alla sua altezza in quanto il volume ha la forma di un cilindro a sezione costante .

⁽²⁶⁾ La temperatura è una **grandezza intensiva** in quanto essa non dipende dalla quantità di materia del corpo . La quantità di calore è una **grandezza estensiva** in quanto dipende dalla massa del corpo



(26A)

^(26A) Il calore è energia, precisamente è l'energia termica che passa da un corpo ad un altro in virtù della loro differenza di temperatura.

Calorimetri

I **calorimetri** sono strumenti capaci di misurare la quantità di calore ceduta (o assorbita) da un corpo . Servono anche per la determinazione di alcune proprietà termiche dei corpi come la **capacità termica** ,il **calore specifico** ,e talvolta (anche se in maniera grossolana) la **temperatura** . I calorimetri si distinguono in **adiabatici** ed **isotermi** . Il criterio di distinzione si basa sul fatto che nei **calorimetri adiabatici** tutto il calore sviluppato o assorbito dal processo in esame serve a variare la temperatura di una certa sostanza (ad esempio l'acqua) posta all'interno di un recipiente a parete adiabatiche nel quale è inserito un termometro . Il **calorimetro di Regnault** o delle **mescolanze** è un **calorimetro adiabatico** .

Nei **calorimetri isotermi** (come quello di **Bunsen**) invece il calore sviluppato viene condotto all'esterno da pareti a forte conducibilità termica e fonde una parte del ghiaccio disposto attorno alle pareti conduttrici . Dalla quantità di acqua prodotta si misura l'effetto termico .

Calorimetro delle mescolanze

Esso risulta costituito da un recipiente calorimetro **R** . Tale recipiente è collocato entro un secondo recipiente **R'** mediante alcuni sostegni di sughero . Il recipiente calorimetro **R** contiene l'agitatore **Q** (che serve per assicurare l'uniformità della temperatura in tutto il liquido) , il **termometro b** (che deve essere di grande precisione) , una eventuale **reticella metallica d** (che serve a mantenere il corpo di cui si vuole conoscere il calore specifico c_x e che si pone nel recipiente) , una **massa m_a di acqua** a temperatura t_a . Per raggiungere un migliore isolamento termico il numero dei recipienti **R'** può essere più di uno . I due recipienti **R** ed **R'** sono collocati in un recipiente **N** a parete doppia . Lo spazio fra le due pareti è pieno d'acqua , che l'agitatore **Q'** permette di mantenere a temperatura costante . Uno strato di feltro **F** circonda **N** . Tre coperchi lasciano passare attraverso piccoli fori muniti di tappi di gomma il termometro **b** , la reticella **d** , l'agitatore **a** .

Per eseguire misure con il calorimetro , ad esempio per determinare il **calore specifico** di un corpo , si procede come segue :

1°) Si pone nel recipiente una massa nota m_a di acqua e se ne misura la temperatura t_a ; sia c_a il **calore specifico** dell'acqua ; siano inoltre m_1 , m_2 , m_3 , m_4 rispettivamente le masse a temperatura t_a del calorimetro , del termometro , dell'agitatore e della reticella .

2°) Si prende poi il corpo del quale si vuole determinare il calore specifico c_x e se ne misura la massa m_c

3°) Si riscalda il corpo fino ad una temperatura t_c maggiore di t_a e lo si pone nel calorimetro .

4°) Muovendo lentamente l'agitatore , si fa in modo che si stabilisca rapidamente l'equilibrio termico in tutto il sistema . Quando questo sarà raggiunto il termometro segnerà una temperatura finale t_f intermedia tra t_a e t_c , cioè : $t_a < t_f < t_c$ [2]

Se supponiamo che lo scambio di calore con l'esterno sia nullo possiamo affermare che la quantità di calore $|\Delta Q|$ ceduta dal corpo a temperatura t_c è uguale a quella $\Delta Q'$ acquistata dal liquido calorimetrico , dal calorimetro , dall'agitatore , dalla reticella e dagli altri eventuali accessori . Risulta :

$$|\Delta Q| = m_c \cdot c_x (t_c - t_f)$$

$$\Delta Q' = m_a c_a (t_f - t_a) + m_1 c_1 (t_f - t_a) + m_2 c_2 (t_f - t_a) + m_3 c_3 (t_f - t_a) + m_4 c_4 (t_f - t_a)$$

ponendo $E = M \cdot c_a = m_1 c_1 + m_2 c_2 + m_3 c_3 + m_4 c_4$ = **capacità termica del sistema calorimetrico**

e tenendo presente che $|\Delta Q| = \Delta Q'$ otteniamo :

$$c_x = \frac{(c_a m_a + E)(t_f - t_a)}{m_c (t_c - t_f)} \quad [**]$$

Se , come si fa comunemente , misuriamo le masse in grammi , le quantità di calore in piccole calorie e se la temperatura t_a dell'acqua è attorno ai $15^\circ C$ allora risulta $c_a = 1 \frac{cal}{g_r \cdot ^\circ C}$ e la formula

[**] diventa :

$$c_x = \frac{(m_a + E)(t_f - t_a)}{m_c (t_c - t_f)}$$

Il termine **E** rappresenta l' **equivalente in acqua del calorimetro** , cioè una massa immaginaria di acqua capace di assorbire la stessa quantità di calore assorbita dagli elementi del calorimetro (**termometro , agitatore , reticella , pareti interne del calorimetro**) con lo stesso salto di temperatura .

E si chiama **equivalente in acqua del calorimetro** nel senso che lo scambio di calore avviene come se le varie parti del calorimetro non vi partecipassero e nel calorimetro fosse presente una

massa aggiuntiva di acqua pari a $M = \frac{E}{c_a}$. Dimensionalmente **E** è una **capacità termica** ,

numericamente è una **massa** in quanto sappiamo che $c_a = 1 \frac{cal}{g_r \cdot ^\circ C}$.

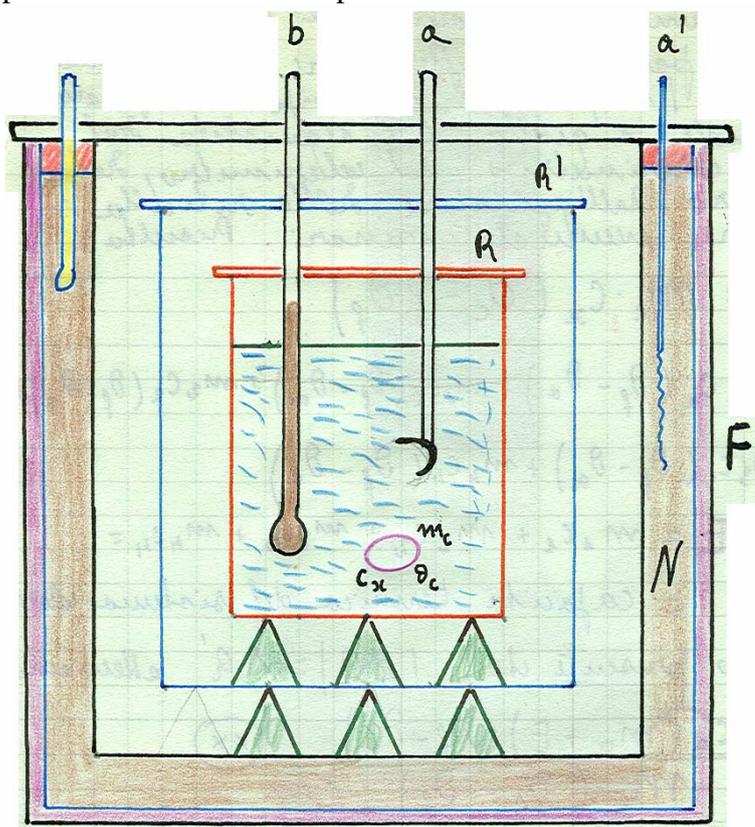
Inoltre si deve sperimentare in modo che $t_f - t_a$ risulti molto piccola perché una causa di errore importante e difficile da eliminare è l'imperfetta adiabaticità delle pareti del calorimetro .

Calorimetro di Bunsen

E' un **calorimetro isoterma** e

risulta costituito da :

- un **recipiente a pareti adiabatiche**
- un **agitatore**
- un **termometro**
- una **reticella metallica**



Nella [**] compaiono due incognite : c_x ed E . **L'incognita E rappresenta una caratteristica costante per un dato calorimetro e spesso tale valore è indicato direttamente da chi ha costruito il calorimetro . In caso contrario E va determinato sperimentalmente e preliminarmente usando un corpo (ad esempio acqua) di calore specifico noto .**

Versiamo nel calorimetro una massa m_a di acqua alla temperatura t_a , poi vi aggiungiamo un'altra massa \bar{m}_a di acqua alla temperatura $\bar{t}_a > t_a$ e sia \bar{t}_f la **temperatura di equilibrio** finale .

$$|\Delta Q_2| = \bar{m}_a c_a (\bar{t}_a - \bar{t}_f) = \text{quantità di calore ceduto dalla massa } \bar{m}_a \text{ di acqua alla temperatura } \bar{t}_a$$

$$\Delta Q_3 = (c_a m_a + E)(\bar{t}_f - t_a) = \text{quantità di calore assorbito dal sistema calorimetrico}$$

$$|\Delta Q_2| = \Delta Q_3 \Rightarrow (c_a m_a + E)(\bar{t}_f - t_a) = \bar{m}_a c_a (\bar{t}_a - \bar{t}_f) \Rightarrow$$

$$(m_a + E)(\bar{t}_f - t_a) = \bar{m}_a (\bar{t}_a - \bar{t}_f) \text{ sapendo che : } c_a = 1 \frac{\text{cal}}{\text{gr} \cdot ^\circ\text{C}}$$

$$E = \frac{\bar{m}_a (\bar{t}_a - \bar{t}_f) - m_a (\bar{t}_f - t_a)}{\bar{t}_f - t_a}$$

$$1 \text{ gr di } H_2O = 1 \text{ cm}^3 \text{ di } H_2O$$

$$1 \text{ kg di } H_2O = 1 \text{ litro di } H_2O = 1 \text{ dm}^3 \text{ di } H_2O$$

Osservazione

Sebbene il calorimetro delle mescolanze sia un sistema abbastanza isolato non si possono evitare delle dispersioni di calore con l'esterno , cioè :

$$|\Delta Q| = \Delta Q' + \varepsilon$$

dove ε è la piccola quantità di calore che si disperde nell'ambiente . Pertanto la temperatura t_f di equilibrio deve essere aumentata di una quantità δ funzione di ε .

La propagazione del calore

L'esperienza ci insegna che il calore si propaga dai corpi a temperatura più elevata a quelli a temperatura più bassa . Quindi il calore può trasferirsi da un corpo ad un altro quando tra questi esiste una differenza di temperatura e ciò può avvenire in tre maniere diverse : per **conduzione** , per **convezione** , per **irraggiamento** .

a) Conduzione

Si ha la **conduzione** quando il calore passa da un corpo ad un altro a temperatura più bassa attraverso una catena ininterrotta di mezzi materiali, che assumono temperature intermedie, senza un concomitante trasporto di materia . La **conduzione** è caratteristica dei corpi solidi .

Il meccanismo della propagazione del calore per **conduzione** è il seguente . Nel corpo a temperatura più elevata la velocità media delle molecole è maggiore che in quello a temperatura più bassa . Messi a contatto i due corpi a temperature diverse si verifica che le molecole più veloci fanno aumentare la velocità delle molecole più lente e diminuiscono la loro velocità . Si ha come risultato finale un aumento di energia cinetica delle molecole del corpo a temperatura più bassa ed una corrispondente diminuzione dell'energia cinetica delle molecole del corpo a temperatura più elevata. Riscaldando , per esempio , una sbarra metallica ad un estremo , nella parte più calda della sbarra le molecole compiono vibrazioni più ampie e gradualmente trasmettono questo stato vibratorio alle molecole vicine per mezzo degli urti . In tal modo si instaura un flusso di calore dalla parte più calda verso la parte meno calda . Per studiare da un punto di vista quantitativo questo fenomeno, conviene esaminare due esempi classici :

01) **Conducibilità interna ; problema del muro**

Considerata una lastra (**muro**) omogenea molto estesa, a facce piane e parallele aventi uguale estensione S , la cui distanza d sia molto piccola , e supposto che le due facce abbiano rispettivamente temperature t_1 e t_2 ($t_2 > t_1$) , la quantità di calore Q che passa nel tempo τ dalla faccia a temperatura t_2 a quella avente temperatura t_1 è data dalla seguente formula :

$$Q = k \cdot S \cdot \frac{t_2 - t_1}{d} \cdot \tau = -k \cdot S \cdot \frac{t_1 - t_2}{d} \cdot \tau$$

Dove k è un coefficiente di proporzionalità detto **conducibilità termica** . A valori elevati di k corrispondono corpi detti **buoni conduttori** del calore .

$$\{k\} = \frac{cal}{m \cdot s \cdot ^\circ C} \quad k = \frac{Q}{(t_2 - t_1) \cdot S \cdot \tau} \cdot d$$

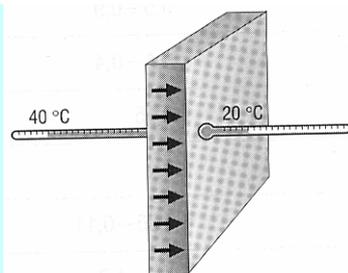
La costante k prende il nome di **coefficiente di conducibilità interna** , o **conducibilità termica** , o **conduttività calorifica** della sostanza di cui è fatta la lastra .

$\frac{(t_2 - t_1)}{d}$ = **gradiente di temperatura** = variazione di temperatura riferita alla distanza tra

le due facce della lastra = **caduta media di temperatura**

Flusso di calore per $t_2 > t_1$

Conduzione di calore attraverso una lastra con facce mantenute alle temperature t_1 e t_2 costanti .



La differenza di temperatura fra le due facce della lastra provoca un flusso di calore tra la faccia calda e quella fredda, che avviene per conduzione .



Conduzione di calore attraverso una sbarra isolata , con estremità mantenute a temperature t_1 e t_2 costanti .

2) Conduzione esterna

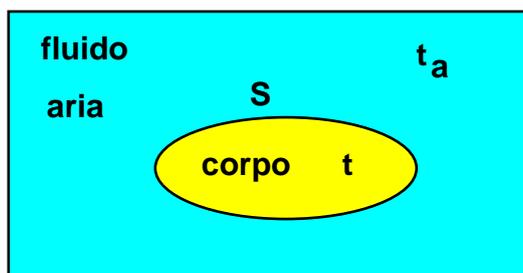
Un corpo immerso in un fluido (ad esempio aria) a temperatura diversa ha scambi di calore col fluido sia per conduzione , sia per irraggiamento, sia per convezione . Il fenomeno è complesso e non è possibile indicare una legge unica , valida per ogni caso . Sia t la temperatura del corpo e t_a quella del fluido in prossimità del corpo , sia S la superficie di contatto tra il corpo ed il fluido . Se risulta $\Delta t = t - t_a$ non superiore ad alcune decine di gradi , se è trascurabile l'emissione per irraggiamento , allora è valida con buona approssimazione la **legge di Newton** :

$$Q = h \cdot S \cdot (t - t_a) \cdot t$$

dove Q è la quantità di calore ceduta dal corpo al fluido in t secondi ;

h è detto coefficiente di conducibilità esterna ; esso dipende :

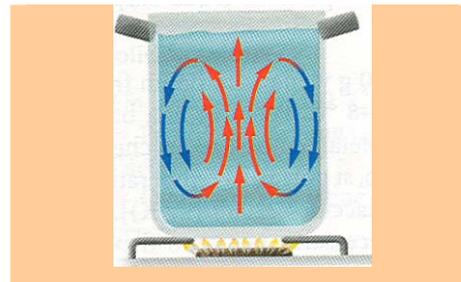
- 01) dalla natura e dallo stato (lucido, opaco, ossidato,..) della superficie del corpo
- 02) dalla natura e dalle condizioni del fluido in cui il corpo è immerso
- 03) dalle condizioni di quiete e di moto del fluido .



b) Convezione

La convezione è propagazione di calore accompagnata da trasporto di materia . Si tratta di un fenomeno tipico dei fluidi (liquidi ed aeriformi) . Consideriamo una massa di acqua contenuta in un recipiente posta sopra una fiamma . L'acqua a contatto col fuoco si riscalda e la sua **massa volumica diminuisce** ($\rho = \frac{m}{V}$, V aumenta) . Per la legge di Archimede essa si porta verso l'alto trasmettendo così calore a tutta la massa del fluido . L'aumento di temperatura degli strati inferiori provoca un movimento del fluido (ad esempio liquido) dal basso verso l'alto e la conseguente discesa di acqua fredda . Questi **moti** , detti **convettivi** , conducono la massa fluida all'equilibrio termico .

All'interno di un liquido riscaldato si creano delle correnti convettive che trasportano le molecole “**calde**” verso l'alto e quelle “**fredde**” verso il basso . Si possono osservare i moti convettivi ,se mettiamo nel liquido delle polveri colorate .



Però anche nei fluidi si può avere propagazione del calore per conduzione anche se in maniera notevolmente ridotta . Di ciò ci si può facilmente rendere conto riscaldando un liquido dalla superficie superiore anziché dal fondo . In questo caso non può formarsi nessuna corrente convettiva , perché il liquido più caldo ha massa volumica inferiore e si trova già in superficie ed il calore si può trasmettere agli strati inferiori solo per conduzione . L'esperienza dimostra che la massa fluida si riscalda in questo modo molto più lentamente che nel caso precedente .

c) Irraggiamento

Mentre la propagazione del calore per conduzione e per convezione richiede la presenza di un mezzo materiale ,questo non è necessario per l'**irraggiamento** . Ciò è evidente nel caso del sole che invia calore alla terra attraverso lo spazio vuoto . Il fenomeno può essere spiegato nella seguente maniera . Ogni corpo (che non sia allo zero assoluto) in virtù del moto di agitazione termica delle sue particelle emette nello spazio (dagli strati superficiali) **energia sotto forma di onde elettromagnetiche** . La quantità di energia **W** irraggiata riferita alla superficie **S** ed al tempo **t** da di un corpo che si trova alla temperatura **T** è proporzionale alla quarta

potenza di **T** , cioè : $\varepsilon = \frac{W}{S \cdot t} = \alpha \cdot T^4$ **Legge di Stefan-Boltzmann**

Il coefficiente di proporzionalità α dipende dalla natura della superficie del corpo .La quantità di energia elettromagnetica emessa e la qualità della onde (radiazioni visibili e non visibili) dipendono dalla natura del corpo, dallo stato della sua superficiee , fondamentalmente , dalla sua temperatura . Se il corpo non ha una temperatura elevata emette **radiazioni ultrarosse** (non visibili) , altrimenti emette **radiazioni visibili** .

L'emissione da parte di un corpo di **energia raggiante** , cioè di energia trasmessa per onde elettromagnetiche , costituisce l'**irraggiamento** che è più un fenomeno ottico che termico .

L'energia emessa per **irraggiamento** è trascurabile a basse temperature , ma cresce molto rapidamente con l'aumentare della sua temperatura .

Se la radiazione emessa incide su di un corpo e vi si distrugge , il corpo dicesi **assorbente** per la radiazione .Nei casi più comuni il corpo assorbente si riscalda in ragione dell'energia raggiante scomparsa . L'energia elettromagnetica della radiazione incidente è scomparsa ; il corpo assorbente si è riscaldato.Il risultato finale è un **aumento dell'energia termica** del corpo assorbente .