

Capitolo 8

Calorimetria

8.1 La struttura della materia

Tutta la materia che ci circonda è formata da molecole e queste sono composte da atomi legati tra loro in maniera più o meno intensa da *forze di natura elettrica*. L'origine di queste forze, anche se con modalità diverse da una sostanza all'altra, è da far risalire alle interazioni che si instaurano tra i vari atomi per la presenza delle cariche negative degli elettroni, soprattutto quelli situati negli orbitali atomici più esterni e lontani dal nucleo.

Le interazioni elettrostatiche non sono responsabili solo della formazione dei legami chimici, ma anche della presenza di un tipo particolare di forza che dipende fortemente dalla distanza intermolecolare R . Quando R è inferiore ad un certo valore R_0 , caratteristico della sostanza in esame, l'interazione tra due molecole vicine diventa fortemente repulsiva e ne impedisce la sovrapposizione: per valori $R > R_0$ le forze in gioco diventano attrattive e decrescono abbastanza lentamente con la distanza. Ad esse si dà il nome di *forze di coesione quando interessano molecole dello stesso tipo*, e di *forze di adesione quando coinvolgono molecole di tipo diverso*. Anche se la loro intensità può variare da sostanza a sostanza in modo significativo, sono di fatto responsabili di tutta una serie di fenomeni fisici elementari di grande importanza.

La **tensione superficiale** dei liquidi, ad esempio, trae la sua origine proprio dall'intensità delle forze di coesione molecolari. Questa "tensione" conferisce alla superficie di una massa liquida che si trovi a contatto con l'ambiente esterno una particolare elasticità e consistenza, in grado addirittura di sostenere piccoli oggetti di massa ridotta senza lasciarli sprofondare al suo interno. Per questo motivo alcuni insetti estremamente leggeri sono in grado di adagiarsi sulle acque di uno stagno o di una pozzanghera rimanendo a galla senza difficoltà.

La spiegazione di questa singolare proprietà è da ricercarsi nel fatto che le molecole superficiali di un liquido sono sottoposte a una forza risultante diretta verso l'interno del liquido stesso,

poiché nelle altre direzioni, verso l'esterno e a contatto con l'aria, le forze di coesione sono assenti. Questo squilibrio di forze costringe le molecole superficiali a schiacciarsi su quelle sottostanti e poiché esse risentono anche di forze di tensione laterali, la superficie del liquido viene ad assumere una "consistenza" superiore al normale che le conferisce una particolare "elasticità", al punto da giustificare i fenomeni descritti in precedenza.

Sostanze come il sapone, ad esempio, aumentano la tensione superficiale dei liquidi. Ed è questo il motivo che consente la formazione di *bolle di sapone* di notevoli dimensioni che possono resistere a lungo prima di essere distrutte: risultato impossibile da ottenere con della semplice acqua.

La tensione superficiale, e quindi il fondamentale ruolo giocato dalle forze di coesione, è anche il principale motivo della tendenza dei liquidi a formare delle *gocce di forma sferica*. Il fenomeno è particolarmente evidente in sostanze in cui le forze di coesione sono molto elevate come il mercurio, la cui tendenza ad aggregarsi in piccole palline sferiche è nota a chiunque abbia casualmente rotto un termometro. La sfera rappresenta infatti una conformazione di equilibrio ideale non solo per il fatto che le forze di coesione agiscono in ogni punto della superficie con la stessa intensità e con l'identica direzione (il centro della sfera), ma anche perché la sfera è il solido che, a parità di volume, ha area superficiale minore. Ciò conferisce alle gocce del liquido una compattezza superiore rispetto ad altre forme geometriche.

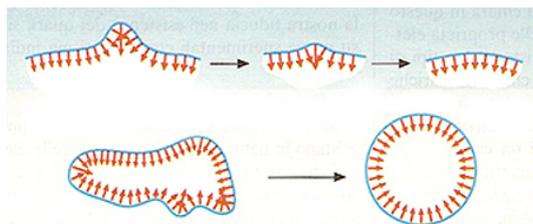


Figura 8.1: *La tensione superficiale nasce dallo squilibrio di forze a cui sono sottoposte le molecole superficiali di un liquido. Questa situazione, tendendo a schiacciare le molecole contro quelle sottostanti, conferisce una particolare elasticità alla superficie libera dei liquidi ("tensione superficiale") e contribuisce a dare forma sferica alle gocce, perché la sfera, essendo il solido di area "minima" tra quelli di uguale volume, è anche quello che realizza la migliore situazione di equilibrio.*

Altri fenomeni elementari devono invece la loro spiegazione alla *diversa intensità tra forze di adesione e forze di coesione*.

Quando estraiamo un oggetto immerso in una bacinella d'acqua, esso risulta bagnato perché alcune molecole d'acqua rimangono a contatto con il materiale anche quando viene separato dal liquido. Questo succede perché le forze di coesione tra le singole molecole del fluido sono di minore intensità rispetto alle forze di adesione che si vengono a creare tra le molecole d'acqua e le molecole superficiali dell'oggetto. Se ripetiamo l'esperimento utilizzando una bacinella riempita di mercurio, le cui forze di coesione sono elevatissime, possiamo facilmente notare che il corpo, una volta estratto dal liquido, risulta perfettamente asciutto: nessuna molecola di mercurio è rimasta a contatto con la sua superficie. In questo caso, quindi, le forze di coesione tra le singole molecole del mercurio si sono dimostrate ben più intense di quelle di adesione tra le molecole dei due diversi materiali.

Per questo motivo esistono in Natura dei *liquidi che formano un menisco*¹ *con la concavità*

¹Si chiama menisco la superficie libera di un liquido a contatto con l'aria.

rivolta verso l'alto (come l'acqua), oppure verso il basso (come il mercurio). Il fenomeno è particolarmente evidente in contenitori dalla piccola sezione, detti *capillari*. In questi singolari recipienti cilindrici (del diametro di qualche decimo di millimetro) non vale più il principio dei vasi comunicanti e l'innalzamento o la depressione del livello del liquido dipende non solo dal raggio del tubo contenitore ma anche e soprattutto dal tipo di liquido: l'acqua tende a salire nei contenitori di vetro, il mercurio invece tende a scendere. È lo stesso fenomeno che regola il movimento dell'acqua e della linfa nelle piante d'alto fusto e nei vegetali in genere.

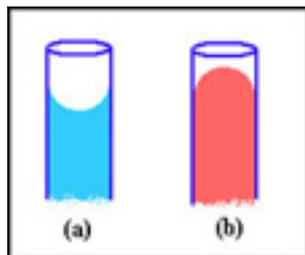


Figura 8.2: *La forma del “menisco” dipende dalla diversa intensità delle forze di adesione esistenti tra il liquido e le pareti del contenitore rispetto a quelle di coesione che si instaurano tra le singole molecole del liquido: l'acqua in vetro presenta una concavità verso l'alto (a), il mercurio una concavità verso il basso (b).*

Riassumendo, si dice che il liquido *bagna la superficie di un'altra sostanza quando le forze di adesione superano l'intensità delle forze di coesione*: in questo caso, non solo il menisco presenta una concavità verso l'alto (come avviene tra l'acqua e il vetro), ma si ha anche la risalita del fluido lungo un tubo capillare. Se le forze di adesione sono invece piccole rispetto quelle di coesione (il mercurio in vetro), il menisco ha la concavità verso il basso e il livello del fluido in un sistema di vasi capillari comunicanti tende a decrescere al diminuire della sezione dei vasi. E' quindi la tensione superficiale che spiega il fenomeno noto con il nome di **capillarità**.

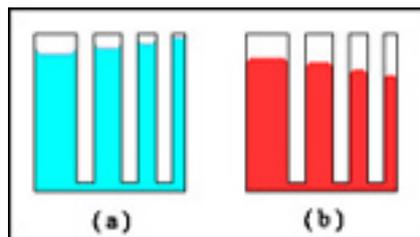


Figura 8.3: *Il fenomeno della capillarità: le sostanze dove prevalgono le forze di adesione, come l'acqua, tendono a salire lungo la pareti del contenitore (a). Le sostanze come il mercurio, dove invece sono maggiori le forze di coesione, tendono a scendere verso il basso (b).*

8.2 Gli stati di aggregazione

L'importanza delle forze di coesione è notevole anche per quello che riguarda gli stati di aggregazione della materia. Escludendo lo stato di plasma, tipico dell'interno delle stelle, sono solo tre le forme che può assumere la materia sulla Terra: solido, liquido e aeriforme.

Possiamo dire che *uno stato di aggregazione è determinato contemporaneamente dal valore dell'energia cinetica delle singole molecole e dall'energia potenziale dovuta alla presenza delle forze di coesione*. Un elevato valore di energia cinetica tende ad allontanare le molecole le une dalle altre e a disgregare il sistema: un alto valore di energia potenziale tende invece a tenere le molecole vicine e a dare stabilità. I due fattori considerati giocano un ruolo antagonista e la struttura finale dipenda in larga misura da quale dei due prevale sull'altro.

Allo **stato solido** le singole molecole sono strettamente bloccate dai legami chimici in una struttura molto ordinata: le possibilità di movimento sono limitate a delle semplici *oscillazioni* attorno alle posizioni di equilibrio. L'energia potenziale delle molecole prevale fortemente sul valore dell'energia cinetica ed è per questo motivo che la struttura che ne risulta è compatta ed ordinata.

Allo **stato liquido**, invece, le due energie sono pressapoco dello stesso ordine di grandezza, per cui il sistema è relativamente disordinato anche se la distanza intermolecolare non è in media superiore a quella che caratterizza lo stato solido. Le possibilità di movimento aumentano, e le molecole possono senza troppe difficoltà *traslare* le une sulle altre. Per questo motivo i liquidi non hanno forma propria. Le molecole sono comunque a stretto contatto, e da ciò ne consegue che i liquidi risultano incompressibili.

In un sistema allo **stato gassoso** l'energia potenziale è minima perchè le forze di coesione sono praticamente ridotte a zero. Le singole molecole possono *muoversi con grande libertà* e non sentono nessun influsso dovuto alle altre molecole del materiale: il sistema è in uno stato totalmente disordinato.

Poichè la temperatura T non influisce sul valore dell'energia potenziale, mentre tende ad aumentare sensibilmente la velocità delle molecole, la struttura di un sistema risulterà ordinata a basse temperature e disordinata nel caso opposto. La pressione esterna P , invece, agisce in senso contrario poichè tende ad impedire il libero movimento delle molecole: alti valori di P tenderanno a favorire le forze di coesione e la compattezza del sistema.

8.3 Temperatura e calore

I tre concetti fondamentali che servono per interpretare correttamente i fenomeni di calorimetria e di termodinamica sono quelli di *temperatura*, *calore* e *pressione*. Per quanto già detto, non deve stupire se la loro definizione fa necessariamente riferimento a proprietà della materia di tipo atomico e molecolare.

Definiamo, infatti, la **temperatura** come una misura "dell'agitazione termica" molecolare e quindi dell'energia cinetica posseduta da atomi e molecole. Si ricordi, al proposito, che allo stato solido l'unica possibilità di movimento è data dalla semplice oscillazione delle molecole attorno alle loro posizioni di equilibrio, mentre per i gas si deve considerare soprattutto la velocità di traslazione delle molecole libere.

Definiamo **calore** una misura "dell'energia in transito" da un corpo all'altro qualora esista tra essi una differenza di temperatura. Si osservi come non si faccia qui assolutamente riferimento al "calore contenuto" in un corpo (espressione che non ha nessun significato fisico), ma solo al calore "che si trasferisce" da un corpo all'altro. Il "calore" appare così essere una nuova forma di energia e il suo trasferimento è subordinato ad una precisa condizione sulla differenza di temperatura: il che vuol dire che la velocità delle molecole che compongono i due corpi deve essere diversa.

La **pressione** di un gas è invece una misura del “numero di urti” che le molecole producono contro le pareti del recipiente che racchiude il sistema. Anche in questo caso occorre fare una importante osservazione: poichè risulta di fatto impossibile studiare le molecole ad una ad una, le definizioni date in precedenza sottintendono un significato di tipo statistico dove i valori veramente quantificabili sono quelli che si riferiscono alla velocità “media” delle molecole, al numero “medio” di urti contro il recipiente . . . e così via.

Un’analisi della materia a livello atomico non può prescindere dal concetto di *mole*. Essa rappresenta una delle sette unità base del Sistema Internazionale di misura SI ed è così definita: una **mole** è una quantità in grammi pari al peso atomico o molecolare della sostanza considerata.² Una “mole” ha le seguenti proprietà:

1. qualunque sia la sostanza considerata, essa contiene sempre lo stesso numero di atomi o molecole. Questo valore, detto *numero di Avogadro*, è pari a $6,023 \cdot 10^{23}$ elementi
2. una mole di gas in condizioni “normali” (temperatura di 0 °C e pressione di 1 atm) occupa sempre lo stesso volume, pari a 22,414 litri.

8.4 La dilatazione termica

La dilatazione termica dei corpi è un fenomeno abbastanza comune da verificare, osservando come oggetti metallici sottoposti a notevoli sbalzi di temperatura tendano in genere a deformarsi. La motivazione che sta alla base del fenomeno è abbastanza intuitiva: *scaldare un oggetto, conferirgli del calore, vuol dire in definitiva fornirgli energia che andrà ad aumentare la velocità media delle sue molecole*. Queste tenderanno ad allontanarsi le une dalle altre in misura proporzionale alla velocità acquisita, causando la dilatazione della sostanza in una o più direzioni. Il fenomeno sarà ovviamente più consistente nei gas e nei liquidi che non nei solidi.

E’ per questo motivo che nella posa di una ferrovia i binari sono interrotti di qualche millimetro ogni 50-100 metri: gli sbalzi di temperatura tra notte e giorno e tra estate e inverno causano inevitabilmente delle “piccole” dilatazioni che devono avere la possibilità di avvenire liberamente, pena la pericolosa distorsione di tutta la struttura. Precauzioni analoghe devono essere prese nella realizzazione di ponti, cavalcavia e altre strutture costruite con materiali sensibili alla dilatazione termica, come lo sono i metalli in generale. Allo stesso fenomeno è dovuto anche il fatto che gli oggetti di vetro tendono a rompersi facilmente se vengono riscaldati in modo non uniforme: infatti, se si mette un bicchiere sulla fiamma del gas, il suo fondo si riscalda molto più velocemente della parte superiore: la dilatazione che avviene nell’oggetto non è omogenea e ne causa la rottura. Se, invece, si riscalda il bicchiere gradualmente ed in modo uniforme, ad esempio in un bagno di acqua, la rottura non ha modo di avvenire perchè tutte le parti dell’oggetto tendono a dilatarsi in modo omogeneo. I vetri speciali, come il pyrex, usati per le pentole resistenti al fuoco, sono caratterizzati da coefficienti di dilatazione termica molto minori di quello del vetro comune e quindi risolvono alla radice il problema.

Consideriamo ora un corpo di forma lineare: con ciò intendiamo dire che la sua lunghezza risulta preponderante rispetto alla sezione trasversale, come nel caso di fili o tubi metallici.

²Una definizione più recente stabilisce che la *mole* è la quantità di sostanza di un sistema composta da un numero di entità elementari pari al numero di atomi presenti in 0,012 chilogrammi di carbonio-12.

Si verifica facilmente per via sperimentale che vale la seguente relazione:

$$l_t = l_0(1 + \lambda t) \quad (8.1)$$

dove:

l_t = lunghezza alla temperatura t

l_0 = lunghezza iniziale di riferimento alla temperatura di $0^\circ C$

t = variazione di temperatura, misurata in gradi Celsius, a partire dallo $0^\circ C$

λ = coefficiente di dilatazione termica, dipende dalla sostanza considerata e si misura in $^\circ C^{-1}$.

Il coefficiente di dilatazione termica λ vale circa 10^{-6} per i solidi, è mediamente 100 volte superiore per i liquidi (10^{-4}) e di altre 100 volte per i gas (circa 10^{-2}). Il motivo di questa consistente differenza tra solidi, liquidi ed aeriformi è da ricercarsi, ancora una volta, nella diversa intensità delle forze di coesione, la cui opposizione ai meccanismi di dilatazione è sensibilmente diversa da sostanza a sostanza.

Nel caso della dilatazione superficiale e volumica, valgono delle leggi analoghe. In questi casi, tenendo presente che il fenomeno interessa rispettivamente due o tre dimensioni, il coefficiente di dilatazione raddoppia o triplica.³

$$S_t = S_0(1 + 2\lambda t) \quad (8.2)$$

$$V_t = V_0(1 + 3\lambda t) \quad (8.3)$$

La legge di dilatazione lineare può essere applicata sia ai solidi di struttura “filiforme”, sia ai liquidi costretti a dilatarsi in tubi sottili. La legge di dilatazione superficiale ha senso solo per i solidi di forma “laminare”, mentre una dilatazione volumica può avvenire indifferentemente per solidi, liquidi o aeriformi quando alla sostanza sia data la possibilità di estendersi in misura simile lungo tutte e tre le direzioni spaziali.

Già nel 1787, però, il francese Charles eseguì una scoperta di notevole importanza: *il coefficiente di dilatazione dei gas non dipende dalla sostanza considerata, ma rimane costante*. La spiegazione di questo fatto è abbastanza semplice: per i gas le forze di coesione tra le singole molecole sono praticamente nulle e tutta l'energia fornita sotto forma di calore va esclusivamente ad aumentare il loro contributo cinetico. E ciò avviene nello stesso identico modo qualunque sia il gas studiato. L'espressione è solitamente riscritta in questo modo:

$$V_t = V_0(1 + \alpha t) \quad (8.4)$$

dove il valore di α , leggermente variabile con la temperatura t , vale per ogni tipo di gas:

$$\alpha = \frac{1}{273,15^\circ C} \quad (8.5)$$

³La dimostrazione matematica è in realtà molto semplice. Occorre ricordare come una superficie, che possiamo assumere per comodità di forma quadrata, sia ottenuta moltiplicando la lunghezza l del lato per se stessa. Per il calcolo della dilatazione volumica, si può considerare un oggetto cubico di lato l . Sviluppando ora il quadrato e il cubo del binomio che esprime la dilatazione lineare, i termini con λ^2, λ^3 possono essere tranquillamente trascurati perché rispettivamente un milione di volte e mille miliardi di volte più piccoli del termine in λ . Si giunge così al risultato cercato. $S_t = l_t^2 = l_0^2(1 + \lambda t)^2 = l_0^2(1 + 2\lambda t + \lambda^2 t^2) \cong S_0(1 + 2\lambda t)$. La formula ottenuta con questo semplice calcolo è approssimata, ma l'errore introdotto è veramente trascurabile. Si procede in modo analogo per il volume: $V_t = l_t^3 = l_0^3(1 + \lambda t)^3 = l_0^3(1 + 3\lambda t + 3\lambda^2 t^2 + \lambda^3 t^3) \cong V_0(1 + 3\lambda t)$.

sostanza	$\lambda(^{\circ}C^{-1})$	sostanza	$\lambda(^{\circ}C^{-1})$
alcool	$1,1 \cdot 10^{-3}$	ottone	$1,9 \cdot 10^{-5}$
acqua	$2,1 \cdot 10^{-4}$	argento	$1,9 \cdot 10^{-5}$
mercurio	$1,8 \cdot 10^{-4}$	rame	$1,7 \cdot 10^{-5}$
piombo	$2,9 \cdot 10^{-5}$	oro	$1,4 \cdot 10^{-5}$
stagno	$2,7 \cdot 10^{-5}$	acciaio	$1,3 \cdot 10^{-5}$
zinco	$2,6 \cdot 10^{-5}$	ferro	$1,1 \cdot 10^{-5}$
alluminio	$2,3 \cdot 10^{-5}$	vetro	$8,3 \cdot 10^{-6}$

Tabella 8.1: Coefficienti di dilatazione lineare a 20 °C.

8.5 Il comportamento “anomalo” dell’acqua

La legge della dilatazione lineare ha carattere generale ed interessa quasi tutte le sostanze presenti sulla Terra. Pochissime tra esse vi fanno eccezione: una di queste è l’acqua, l’elemento fondamentale per il formarsi della vita sulla Terra.

L’acqua si trova allo stato liquido nell’intervallo di temperatura che va da 0 °C fino a 100 °C e anch’essa è interessata dalla legge di dilatazione termica, ma solo a temperature superiori a 4° C. Nel piccolo intervallo compreso tra 0 °C e 4 °C l’acqua diminuisce di volume al crescere della temperatura, e a circa 4 °C raggiunge il suo volume minimo. Sopra questo valore, il comportamento torna ad essere simile a quello delle altre sostanze.

Sembrerebbe una “anomalia” di poco conto, in realtà questo fenomeno è cruciale per lo sviluppo e la conservazione della vita sulla Terra (che si è formata proprio a partire dagli oceani) perché impedisce alle acque di mari, fiumi e laghi di solidificare completamente fino in profondità, limitando la formazione dei ghiacci solo alla superficie. Se così non fosse, ogni forma di vita avrebbe corso il rischio di venire cancellata dal nostro pianeta ancora prima di essersi formata. Infatti, quando la temperatura atmosferica scende a valori prossimi allo zero sono gli strati d’acqua superficiali a raffreddarsi per primi.

Ora, poiché l’acqua calda é meno densa di quella fredda, tende a salire verso l’alto, mentre quella più fredda e più densa si sposta verso il basso (analogamente a quanto succede per l’aria).⁴ Questo scambio di masse d’acqua tenderebbe a raffreddare uniformemente tutto il liquido e a portarlo lentamente, ma inesorabilmente, verso lo stato solido.

In realtà, quando la temperatura superficiale arriva a circa 4 °C, *il fenomeno di rimescolamento si interrompe*: l’acqua in superficie, più fredda di quella in profondità (che supponiamo si trovi a una temperatura di 5-6 °C), non può più scendere verso il basso perché risulta meno densa di quella che già si trova sul fondo in virtù del comportamento “anomalo” descritto in precedenza. E’ quindi solo il liquido a contatto con l’atmosfera esterna che può continuare a raffreddarsi e diventare ghiaccio: in profondità la temperatura si mantiene lontana dagli

⁴La spiegazione del fenomeno si basa sul *Principio di Archimede*. Consideriamo un elemento unitario di fluido. La sua dilatazione, dovuta ad un aumento di temperatura, ne accresce il volume ma non ne modifica la massa. Avviene così che il suo peso non varia mentre, in virtù di una maggiore quantità di fluido spostato (per via delle sue accresciute dimensioni), aumenta la spinta di Archimede che, superando il valore del peso, tende a portare il fluido verso l’alto.

0 °C e l'acqua rimane allo stato liquido, preservando da morte certa le forme di vita al suo interno.

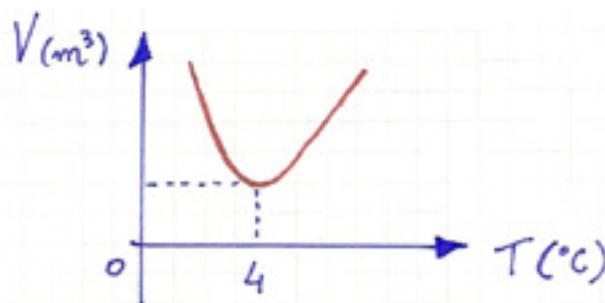


Figura 8.4: L'acqua raggiunge il volume minimo alla temperatura di circa 4 °C e non a 0 °C, come invece dovrebbe essere in virtù della legge di dilatazione lineare.

8.6 Le scale termometriche

La legge di dilatazione termica può essere sfruttata sperimentalmente per costruire gli strumenti in grado di misurare la temperatura: i *termometri*.

La sostanza che si usa è in genere il mercurio perchè risponde ai seguenti criteri:

- è un liquido, quindi con un coefficiente di dilatazione relativamente elevato, e ciò consente una comoda valutazione della dilatazione
- è un conduttore, quindi assorbe facilmente il calore e si dilata con una certa “rapidità”
- rimane allo stato liquido in un intervallo di temperature abbastanza ampio, da -38,9 °C, temperatura di solidificazione, a +356,6 °C, temperatura di ebollizione.

Per misurare temperature molto basse si utilizza il *termometro ad alcool etilico*, che può funzionare fino a -115 °C (ma che evapora a 78 °C), oppure il *termometro a pentano*, che può raggiungere la temperatura di -130 °C prima di solidificarsi, ma che arriva ad ebollizione a soli +36 °C.

Una volta scelta la sostanza termometrica occorre procedere alla **taratura del termometro** e quindi, di conseguenza, alla definizione della **scala termometrica**. Le due scale più usate, quella *Celsius* e quella *Kelvin* (detta anche *assoluta*), sono definite con una procedura analoga: il termometro viene messo a contatto con del ghiaccio fondente e poi con dell'acqua distillata in ebollizione. L'operazione si svolge in entrambi i casi alla pressione atmosferica di 101 325 Pa. Dopo aver preso nota della posizione raggiunta dalla sostanza nel termometro in corrispondenza di queste due temperature di riferimento, si divide l'intervallo di dilatazione in 100 parti uguali. Viene così definita l'ampiezza dell'unità di misura: il *grado centigrado*.

Nella *scala Celsius* si attribuisce alla prima posizione, quella che corrisponde alla temperatura del ghiaccio fondente, il valore di 0 °C, e alla seconda posizione, quella del punto di ebollizione dell'acqua, il valore di 100 °C.

Nella *scala Kelvin* si dà un valore diverso al punto di zero: si pone, cioè, la temperatura del ghiaccio fondente pari a 273,15 K e di conseguenza l'ebollizione dell'acqua assume la

temperatura di 373,15 K. Questa scelta, che a prima vista può sembrare irragionevole, ha in realtà delle profonde giustificazioni teoriche che saranno presentate in un successivo paragrafo. Lo zero Kelvin corrisponde quindi alla temperatura Celsius di $-273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$: questo valore si chiama anche *zero assoluto* e rappresenta la temperatura più bassa che si può trovare in Natura, ma è di fatto irraggiungibile per via sperimentale.

La relazione algebrica tra la scala assoluta T e quella Celsius t è espressa dalla seguente relazione lineare:

$$T = t + 273,15 \quad (8.6)$$

La costruzione di un termometro pone comunque dei seri problemi operativi. Delle valutazioni sperimentali particolarmente attente dimostrano come *la legge di dilatazione lineare sia in realtà valida solo in prima approssimazione*. Le sostanze liquide e solide seguono un andamento non perfettamente lineare e quindi due termometri diversi, costruiti con sostanze diverse, daranno in più situazioni un valore di temperatura leggermente differente l'uno dall'altro (tranne, ovviamente, nei due punti di taratura, cioè a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$). La situazione è poi peggiorata dal fatto che il valore del *coefficiente di dilatazione* λ non rimane rigorosamente costante, ma varia (leggermente) in funzione della temperatura.

E' allora evidente come *la misura della temperatura venga a dipendere in modo cruciale dalla sostanza usata per costruire il termometro*. L'unico modo per risolvere il problema è quello di fare ricorso ad un termometro a *gas perfetto* che sfrutta il principio secondo il quale i gas si dilatano tutti in egual misura. La temperatura misurata in questo modo è detta "termodinamica".

8.7 Il passaggio di calore

Ricordiamo che il *calore è una forma di energia "in transito" da un corpo all'altro se questi hanno "temperature differenti"*.

Dal punto di vista atomico e molecolare avere temperature differenti vuol dire che le velocità delle particelle che compongono il corpo a temperatura più elevata sono in media maggiori delle velocità che caratterizzano il secondo corpo. Se i due corpi sono messi a contatto, attraverso gli urti tra le particelle più veloci e quelle più lente avverrà una redistribuzione dell'energia cinetica a vantaggio del corpo più freddo: le velocità delle particelle tenderanno ad assumere lo stesso valore medio, e noi diremo che un certo quantitativo di *calore* è passato dal corpo più caldo a quello più freddo.

Due oggetti diversi si dicono invece in **equilibrio termico** *se la loro temperatura è la stessa, cioè se non avviene tra essi un passaggio di calore. Da ciò consegue che la velocità media delle particelle che compongono i due corpi è la stessa*.

I meccanismi con cui può avvenire il passaggio di calore sono sostanzialmente tre: la *conduzione*, la *convezione* e l'*irraggiamento*.

La **conduzione** interessa *quasi esclusivamente i solidi ed avviene senza trasporto di materia*. Consideriamo una sbarra metallica (ferro, alluminio, rame ...) riscaldata ad una estremità. Dopo qualche istante il calore si diffonde per tutta la lunghezza del corpo fino ad arrivare all'estremità opposta. Questo è possibile grazie al fenomeno della "conduzione": il calore fornisce energia agli atomi che si trovano ad una delle due estremità facendo aumentare la

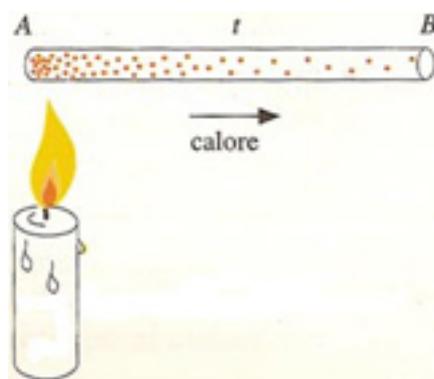


Figura 8.5: *Trasferimento del calore per conduzione.*

loro energia cinetica. Poiché stiamo considerando un solido, gli atomi e gli elettroni che compongono il materiale non sono in grado di trasferirsi da un punto all'altro, ma possono solo aumentare le loro oscillazioni attorno alla posizione di equilibrio. Questo aumento locale dell'agitazione termica si trasferisce meccanicamente, attraverso una serie di urti a catena, agli atomi vicini che anche loro inizieranno ad oscillare sempre più intensamente: l'aumento delle oscillazioni interesserà una dopo l'altra tutte le particelle che compongono il materiale, fino ad arrivare a coinvolgere l'estremità opposta di quella inizialmente riscaldata.

Il calore si è così propagato mediante le oscillazioni e gli urti tra i singoli atomi, e non attraverso il loro movimento di traslazione dentro il materiale. E' quindi logico aspettarsi una conduzione migliore del calore da parte di quelle sostanze (solide) che sono dotate di un maggior numero di elettroni "liberi" di muoversi: queste sono i metalli. Possiamo inoltre affermare che un buon conduttore di calore è anche un buon conduttore di elettricità. La conduzione è invece poco efficiente per i liquidi, e di importanza quasi nulla per i gas.

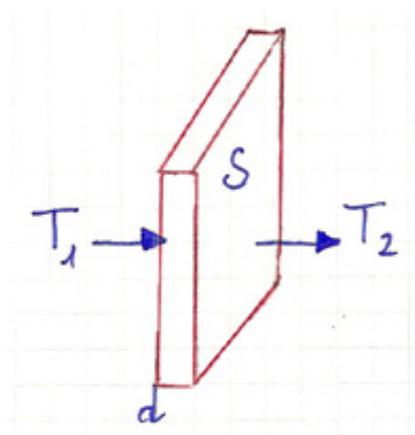


Figura 8.6: *La legge di Fourier consente di quantificare il passaggio di calore attraverso due superfici poste a temperature diverse.*

La **legge di Fourier** ci consente di interpretare il fenomeno della conduzione dal punto di vista quantitativo. Consideriamo una lamina metallica di superficie S e spessore d attraverso cui fluisce del calore Q ad opera di una differenza di temperatura ΔT che interessa le due superfici opposte del materiale. Al passare del tempo t , il calore che attraversa la lamina

Sostanza	k (W/mK)	Sostanza	k (W/mK)
argento	429	piombo	35,3
rame	390	mercurio	10,3
alluminio	237	ghiaccio	2,10
ottone	120	vetro	0,93
ferro	80,4	acqua	0,60
acciaio	50	legno	0,30
sughero	0,05	aria	0,02

Tabella 8.2: Valori della conducibilità termica a 20 °C per alcune sostanze comuni.

sarà dato dalla seguente espressione:

$$Q = k \frac{S \Delta T}{d} t \quad (8.7)$$

dove la costante k è detta *conducibilità termica* del materiale ed è caratteristica della sostanza utilizzata. Le sue unità di misura sono $Jm/m^2Ks = W/mK$. Alcuni valori di k sono riportati in tabella e si intendono alla temperatura ambiente di 20 °C, in quanto anche la conducibilità termica dipende dalla temperatura.

Si noti come la propagazione del calore avviene in modo direttamente proporzionale all'estensione S della superficie interessata. E' questo il motivo per cui gli *elementi radianti che devono disperdere calore*, come i termosifoni o i radiatori delle automobili, sono costruiti in modo da presentare una superficie particolarmente corrugata e ripiegata su se stessa: l'aumento della superficie a contatto con l'ambiente esterno favorisce il passaggio di calore, come previsto dalla legge di Fourier.

La **convezione** interessa invece liquidi e gas ed avviene solo grazie ad un *consistente spostamento di materia* (i cosiddetti *moti convettivi*). E' il meccanismo che spiega il rimescolamento delle masse d'aria atmosferiche, il volo delle mongolfiere o il funzionamento degli impianti di riscaldamento domestici. Più banalmente, è il fenomeno che si vede comunemente osservando il ribollire di una pentola d'acqua messa sul fuoco: l'acqua e l'aria più calda tendono a salire verso l'alto, l'acqua e l'aria più fredda a scendere verso il basso.

Il fenomeno è spiegato dal *Principio di Archimede* e dalla dilatazione termica dei corpi: quando somministriamo calore ad un corpo esso si dilata ed aumenta di volume. La sua massa rimane però costante, quindi il peso non varia, ma a causa dell'aumento di volume, aumenta anche la spinta di Archimede dovuta al fluido in cui il corpo considerato si trova immerso: quando la spinta di Archimede supera il valore della forza peso, il corpo è spinto verso l'alto.

L'**irraggiamento** consiste in un trasporto di calore mediante *onde elettromagnetiche*. In questo caso *non serve la presenza di materia e il trasporto può avvenire anche nel vuoto*. E' il metodo con cui il calore prodotto dal Sole può giungere fino alla Terra.

La radiazione elettromagnetica, a seconda della temperatura del corpo sorgente, è composta da un "miscuglio" di onde radio, infrarossi, luce visibile nei colori dal rosso al violetto, luce ultravioletta, raggi X e radiazione gamma. La differenza tra i vari tipi di radiazione dipende



Figura 8.7: *I moti convettivi nei fluidi avvengono con un intenso scambio di materia.*

dalla loro lunghezza d'onda e da questa dipende anche l'intensità dell'energia trasportata: i raggi ultravioletti sono molto più energetici di quelli infrarossi ed è per questo motivo che prendere molto sole in alta montagna, dove la radiazione è più ricca del contributo ultravioletto, può essere pericoloso per la pelle e può causare dolorosi ustioni. Gli infrarossi, che invece abbondano nella radiazione a livello del suolo, scaldano molto di più degli ultravioletti, ma per il loro basso contenuto energetico non sono altrettanto pericolosi. *Nei fenomeni fisici che avvengono a temperatura ambiente il contributo principale alla radiazione è dato dai raggi infrarossi, facilmente individuabili dal calore che emanano.* Un ferro da stiro, un forno da cucina o semplicemente un oggetto lasciato al Sole emettono radiazione di questo tipo. Un materiale metallico portato ad una temperatura superiore ai 400-500 °C inizia invece a diventare incandescente e ad emettere anche luce visibile: prima di colore rosso, poi giallo-bianco, infine bianco-azzurro. A questo punto il metallo emette anche radiazione ultravioletta.

Fenomeni che interessano l'assorbimento e l'emissione di radiazione sono abbastanza comuni nella vita di tutti i giorni: si sa, inoltre, che *il colore degli oggetti influisce sulla loro capacità di emettere ed assorbire radiazione.* Facciamo qualche esempio: un corpo investito dalla luce solare (che contiene l'intero spettro della luce visibile, più l'infrarosso e una parte di luce ultravioletta) ci appare di colore rosso perché assorbe tutta la radiazione che lo investe tranne quella che corrisponde alla lunghezza d'onda del rosso: questa viene riflessa e può quindi raggiungere i nostri occhi. Un oggetto appare nero se assorbe tutta la radiazione visibile; appare invece bianco se la riflette completamente. E' questo il motivo per cui si tende a colorare di bianco le abitazioni nei paesi in cui fa molto caldo. E' sempre questo il motivo che spiega il fatto che un'auto nera lasciata al sole risulta essere più calda di un'auto simile, ma di colore bianco, posta nelle stesse condizioni: il bianco disperde il calore assorbito, il nero lo assorbe completamente.

La spiegazione dell'**effetto serra** fa invece riferimento alla *proprietà del vetro di far passare la radiazione elettromagnetica tranne, in genere, quella che corrisponde all'infrarosso.* Anche un'auto di colore chiaro lasciata al sole potrà raggiungere al suo interno una temperatura estremamente alta in virtù di tale fenomeno: la radiazione solare proveniente dall'esterno attraversa facilmente i vetri, ma non la sua componente infrarossa che viene riflessa. La luce che entra nell'abitacolo investe gli oggetti che vi sono contenuti e li riscalda causando da parte loro una intensa emissione proprio di quei raggi infrarossi che, non potendo più riattraversare i vetri, rimangono intrappolati nell'auto, contribuendo ad innalzarne la temperatura interna. Ha così inizio un ciclo che si autoalimenta e che può portare la temperatura a valori relativamente alti. Il fenomeno è fortemente ridotto se si ha l'avvertenza di lasciare leggermente aperto un finestrino per consentire il ricambio d'aria.

8.8 Conduttori ed isolanti

Esistono materiali che sono buoni **conduttori** di calore, come i metalli, ed altri che invece sono dei cattivi conduttori: a questi ultimi si dà il nome di **isolanti**.

La tabella che riporta il coefficiente di conducibilità termica ci suggerisce che il basso valore di k che contraddistingue l'aria, il legno, il vetro e lo stesso ghiaccio pone questi materiali nella categoria degli isolanti.

Occorre però precisare che nessun materiale può essere in realtà considerato completamente conduttore o completamente isolante: tutti i materiali sono in minima o in massima parte dei conduttori di calore. E' quindi più corretto parlare di "buoni e cattivi conduttori".

Facciamo qualche esempio: in una pentola con dell'acqua che bolle si immergano due cucchiari diversi, uno di metallo e uno di legno. Poiché i metalli sono degli ottimi conduttori, il calore si propagherà per conduzione molto più velocemente nel primo oggetto che nel secondo. Quando andremo ad estrarre i due cucchiari, dopo qualche minuto, dovremo essere cauti con quello di metallo per non scottarci, mentre quello in legno ci sembrerà caldo in modo assolutamente tollerabile.

Consideriamo ora due oggetti, ancora uno metallico e l'altro di legno, ma in "equilibrio termico" con l'ambiente circostante, quindi alla stessa temperatura (supponiamo circa 20 °C). Se li tocchiamo con mano, avremo la sensazione che quello metallico sia più freddo dell'altro.

Ma come è possibile se sono alla stessa temperatura?

La situazione sembra complicarsi se andiamo a considerare due altri oggetti composti con gli stessi materiali dell'esempio precedente, ma posti ora in pieno sole: diciamo, una panchina di ferro e una di legno situate in un parco cittadino durante un assolato pomeriggio estivo. Di nuovo, gli oggetti sono in equilibrio termico con l'ambiente esterno e quindi si trovano alla stessa temperatura, che però può ora raggiungere e superare i 50° C (se consideriamo anche il contributo dell'irraggiamento solare sugli oggetti colpiti dal sole). Toccandoli con mano avremo ancora una sensazione calorica diversa: una panchina risulterà calda in modo ragionevole, l'altra invece scotterà a punto tale da sconsigliarci di sedersi sopra. Ma la situazione sarà completamente rovesciata: ora sarà l'oggetto metallico a sembrarci molto più caldo di quello in legno ...

Per dare una corretta interpretazione a quanto successo, dobbiamo tenere presente non solo le caratteristiche dei materiali conduttori ed isolanti, ma anche il fatto che il corpo umano ha una temperatura propria di circa 37 °C. Quando la mano tocca i due oggetti a 20 °C, il calore tende ad abbandonare il corpo umano dandoci una sensazione di freddo: ma ciò avviene solo al contatto con il materiale conduttore, mentre l'altro oggetto, essendo isolante, impedirà in massima parte questo trasferimento di calore. Ecco allora che sarà solo il materiale metallico a sembrarci freddo. Nel caso degli oggetti posti ad una temperatura decisamente superiore (50 °C ed oltre), sarà sempre il metallo a consentire il trasferimento di calore alla mano, questa volta scottandoci, mentre il legno, impedendo questo trasferimento, ci sembrerà caldo in modo meno intenso e più ragionevole.

In realtà, ed è bene non dimenticarlo, *la temperatura dei due oggetti è la stessa !!*

Ed ora prova a rispondere tu: un pezzo di ghiaccio si scioglierà più facilmente se depositato su un supporto metallico o di legno ??

8.9 Il calorimetro

In molti fenomeni fisici sono presenti tutti e tre i meccanismi di trasferimento del calore. Pensiamo semplicemente al caso dei termosifoni: il calore si propaga dalla caldaia ai locali attraverso lo spostamento delle masse d'acqua contenute nell'impianto, cioè per convezione; si trasmette poi per conduzione nel contatto tra l'acqua e gli elementi metallici del termosifone i quali, riscaldandosi a loro volta, emanano calore per irraggiamento e fanno aumentare la temperatura dell'aria che li circonda. Questo calore, infine, si propaga con dei moti convettivi in tutti i punti del locale.

Lo strumento che consente uno studio quantitativo e scientifico degli scambi di calore è il **calorimetro**. Esso consiste in un *vaso Dewar* (in pratica un thermos ben isolato dall'esterno) in cui vengono inseriti un liquido, posto tipicamente a temperatura ambiente, e l'oggetto da studiare (che può essere sia un secondo liquido che un solido) a temperatura diversa, solitamente più elevata. Il calore si trasferisce per conduzione da un corpo all'altro portandoli più o meno rapidamente all'equilibrio termico: quando le temperature delle due sostanze diventano uguali possiamo affermare che il calore ceduto da un corpo e quello assorbito dall'altro sono numericamente equivalenti:

$$Q_{\text{assorbito}} = Q_{\text{ceduto}} \quad (8.8)$$

Per un corretto uso del calorimetro è fondamentale che non ci siano dispersioni: solo con questa premessa il calore ceduto dal liquido sarà *tutto* assorbito dall'altro corpo e risulterà valida l'equazione precedente.

Affinchè ciò risulti possibile, la struttura del calorimetro è progettata con estrema cura nel seguente modo: l'interno del contenitore ha una parete di vetro perché questo materiale, essendo un ottimo isolante, riduce di molto la dispersione del calore per conduzione. La superficie liscia e riflettente del vetro serve anche a limitare le dispersioni dovute alla convezione e all'irraggiamento. Quella piccola parte di calore che riesce comunque a passare attraverso la prima parete si trova racchiusa in una stretta intercapedine che la separa dalla parete esterna del calorimetro: in questo spazio è stato prodotto il vuoto, in modo che l'unica possibilità di trasmissione di calore in questa zona sia limitata al solo irraggiamento. La parte interna della seconda parete, al limite dell'intercapedine, viene trattata con una sostanza argentata molto riflettente, in modo che il residuo di energia termica (radiante) sia riflessa all'indietro e rimanga intrappolata tra le due pareti del calorimetro.

Purtroppo anche tutte queste precauzioni non sono sufficienti a ridurre a zero le dispersioni. Inoltre, nel tappo di chiusura del contenitore, attraverso due fori ben isolati termicamente, sono inseriti un termometro per rilevare la temperatura del liquido e un agitatore con cui favorire la propagazione omogenea ed uniforme del calore all'interno dello strumento; la qual cosa dovrebbe aumentare la possibilità di ottenere misure accurate. Ma anche questi oggetti assorbono calore, e il loro contributo va a sommarsi a quella minima quantità comunque dispersa a priori: la temperatura di equilibrio raggiunta all'interno dello strumento è quindi leggermente *più bassa* di quanto non dovrebbe essere se non ci fossero delle dispersioni.

Il calorimetro si comporta allora come se il quantitativo di liquido inserito al suo interno fosse leggermente *maggiore* di quello veramente utilizzato.

Fortunatamente questo errore è di tipo sistematico e può essere "eliminato" con una corretta procedura di taratura del calorimetro. L'operazione si chiama **calcolo della massa**

equivalente, cioè di quella massa fittizia di liquido che, se veramente utilizzata, andrebbe ad assorbire la stessa quantità di calore perduta per colpa delle varie dispersioni.

L'uso corretto del calorimetro richiede allora che alla quantità di liquido immersa al suo interno sia sommato il valore della sua *massa equivalente*, valore che è diverso per ogni strumento utilizzato e che va calcolato caso per caso.

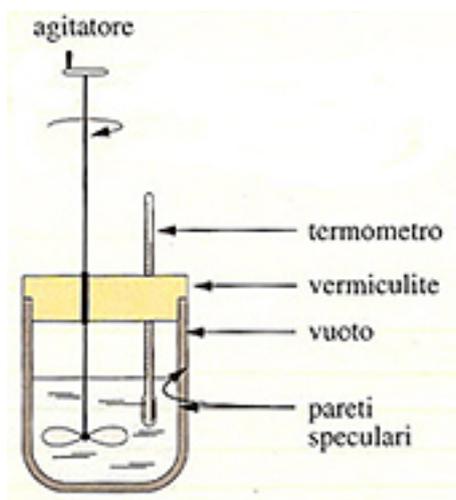


Figura 8.8: *Struttura di un calorimetro.*

8.10 La legge fondamentale della calorimetria

L'ipotesi che il "calore" non sia altro che *una forma di energia in transito tra due corpi quando c'è tra essi una differenza di temperatura*, fa sospettare che tra queste due grandezze fisiche, calore e temperatura, ci debba essere una proporzionalità diretta.

Il calorimetro consente di quantificare questa intuizione, e l'analisi sperimentale conferma quanto precedentemente affermato. Ma il passaggio di calore dovrebbe, a rigore di logica, dipendere anche da altri fattori: il *tipo di sostanza* che compone il materiale studiato, ad esempio, visto che il calore non si propaga allo stesso modo in tutti i materiali, al punto che i vari oggetti possono essere addirittura suddivisi in conduttori ed isolanti; è infatti più facile cedere calore all'alluminio che al legno, come ben sappiamo. E' poi di fondamentale importanza *la massa* del materiale studiato: un kilogrammo di acqua assorbe più calore di un grammo della stessa sostanza posta nelle identiche condizioni ambientali.

Tutte queste considerazioni, ragionevoli per principio e ampiamente confermati dall'analisi sperimentale, conducono alla **legge fondamentale della calorimetria**, che può essere espressa nel seguente modo:

$$Q = cm\Delta T \quad (8.9)$$

dove Q è il calore in transito, m la massa del corpo studiato, ΔT la variazione di temperatura e c è una costante detta **calore specifico** che dipende dalla sostanza in esame e il cui valore esprime la sua *attitudine ad assorbire il calore più o meno facilmente a ΔT fissato*. La sua unità di misura nel sistema internazionale SI è J/kg K.

Si impongono ora delle precisazioni:

- la legge fondamentale è valida sia per il calore assorbito che per quello ceduto, ma con una differenza: se un corpo cede calore, la sua temperatura finale è minore di quella iniziale, per cui ΔT risulta essere negativo. Quindi anche il *calore ceduto ha segno algebrico negativo*. Nel caso contrario, la temperatura finale è maggiore di quella iniziale, quindi il *calore assorbito è positivo*.
- un alto valore del calore specifico “ c ” è caratteristico di una sostanza che varia di poco la sua temperatura anche assorbendo (o cedendo) grandi quantità di calore: infatti, da una analisi puramente algebrica della legge fondamentale si vede che, se Q è grande e lo è anche “ c ”, allora ne deriva che ΔT deve per forza essere piccolo.

Poiché siamo partiti dal presupposto che il calore sia una forma di energia, non ci siamo ancora soffermati per dire che l’unità di misura con cui esso viene misurato è il *joule*. In realtà, la precisazione non è per nulla banale: fino a circa la metà del 1800 non era assolutamente chiaro quale fosse la vera natura fisica del calore, e per questo motivo fu introdotta un’unità di misura particolare, ancora oggi ampiamente usata anche se non appartiene al Sistema Internazionale, che è la **caloria**, definita come *la quantità di calore che è necessario fornire a 1 g di acqua distillata per portarne la temperatura da 14,5 a 15,5 °C*.⁵

Un multiplo usato molto frequentemente è la *kilocaloria* (kcal), detta anche *grande caloria*. Quelle degli alimenti sono in realtà delle kilocalorie, per cui quando si dice comunemente che un certo cibo fornisce “500 calorie”, se ne stanno considerando di fatto ben 500 000 !!.

Tra le sostanze che hanno il più elevato calore specifico vi è l’acqua, il cui valore supera di oltre 4 volte quello dell’aria: 4 186 J/kg K contro 960 J/kg K.

Questa elevata differenza spiega il verificarsi di molti fenomeni fisici, tra cui quelli che aiutano *la regolazione del clima in molte zone della Terra*. Nelle regioni costiere, ad esempio, la temperatura varia lentamente e gli sbalzi termici tra notte e giorno e tra estate e inverno sono spesso più limitati che altrove proprio perché il calore delle masse d’aria atmosferiche viene assorbito lentamente e in grande quantità dalle immense distese marine: queste ultime modificano di poco la loro temperatura, in virtù del più elevato calore specifico posseduto dall’acqua, e ciò risulta fondamentale per avere un clima mite. Nelle località desertiche, invece, il bassissimo calore specifico della sabbia causa la rapida dispersione del calore assorbito durante il giorno, e questo fatto spiega come mai in queste zone ci siano delle forti escursioni termiche tra giorno e notte.

Un altro aspetto importante da sottolineare riguarda il ruolo della *massa* negli scambi di calore. Consideriamo due oggetti diversi fatti di alluminio e di argento e facciamo riferimento alla legge fondamentale della calorimetria [8.9]. Il calore specifico dell’alluminio è circa 4 volte più elevato di quello dell’argento. Quando affermiamo che, in virtù di tale fatto e in base alla legge della calorimetria, a parità di calore Q fornito, il primo oggetto sperimenta un aumento di temperatura 4 volte più basso di quello del secondo, diciamo qualcosa che è vero solo se le masse dei due corpi sono uguali. Se consideriamo due oggetti simili ai precedenti, ma scelti in modo tale che la massa del primo corpo (in alluminio) sia ora 4 volte minore di quella del secondo (in argento), noteremo che, sempre a parità di calore somministrato, la variazione

⁵Il motivo di una scelta così meticolosa dell’intervallo di temperatura di riferimento risiede nel fatto che il calore specifico dei corpi è leggermente variabile in funzione della temperatura. Con questa convenzione si è ottenuto che il calore specifico dell’acqua alla temperatura ambiente di 15 °C risulti perfettamente uguale a 1 cal/g °C.

di temperatura ΔT sarà ora la stessa. E infine, se la massa dell'oggetto in alluminio dovesse risultare 40 volte più piccola, sperimenteremo che sarà l'oggetto dal maggior calore specifico, l'alluminio, a riscaldarsi 10 volte di più del corpo fatto d'argento, nonostante questa sostanza abbia calore specifico più basso.

Queste considerazioni ci portano ad introdurre il concetto di **capacità termica C** , definita come *la quantità di calore che un corpo deve scambiare per variare la sua temperatura di 1 grado*. In formula:

$$C = cm \quad (8.10)$$

dove c è il calore specifico della sostanza che compone il corpo e m è la sua massa. La *capacità termica C* si misura in J/K.

Ribadiamo il fatto che mentre il **calore specifico** è una caratteristica della particolare sostanza (acqua, ferro, alluminio, aria ...), la **capacità termica** dà una informazione sulle caratteristiche termiche dell'oggetto considerato nella sua struttura globale, dove la massa gioca un ruolo fondamentale.

Quindi, come abbiamo visto in precedenza, non dobbiamo stupirci se due corpi con calori specifici anche molto diversi possono tranquillamente avere la stessa capacità termica.

Sostanza	c (J/kg K)	Sostanza	c (J/kg K)
acqua	4186	paraffina	2890
alcol etilico	2430	ghiaccio	2180
vapore acqueo (100 °C)	2000	aria	960
alluminio	880	vetro	840
ferro	460	ottone	380
ottone	380	rame	380
zinco	380	argento	210
stagno	210	piombo	130
mercurio	130	platino	130

Tabella 8.3: Calori specifici a 20 °C

8.11 Il calore latente

La materia può trovarsi allo stato solido, liquido o aeriforme a seconda dell'intensità delle forze di coesione che tengono unite le molecole. *Per passare da uno stato all'altro occorre modificare l'entità di tali forze e ciò lo si può ottenere variando l'energia cinetica molecolare*: se aumentiamo l'energia cinetica, le forze di coesione diventeranno più deboli, se la diminuiamo, le forze che tengono legate le molecole aumenteranno di intensità. In altre parole si può passare da uno stato all'altro della materia semplicemente fornendo o sottraendo calore.

Consideriamo ora un blocco di ghiaccio ad una temperatura iniziale di -20 °C. Forniamogli calore in modo costante e alla pressione esterna di 1 atm. Quando la temperatura del ghiaccio arriverà al valore di 0 °C ci aspetteremmo di vederlo trasformarsi in acqua allo stato liquido senza più la necessità di continuare a scaldarlo. Ma così non è: per ottenere il passaggio

di stato dobbiamo continuare a fornire calore, anche se durante il processo di fusione la temperatura rimane perfettamente ferma a 0 °C.

Dove va a finire l'energia che viene continuamente fornita in questa fase se non causa un aumento di temperatura? La risposta è molto semplice: *viene utilizzata per modificare fortemente l'intensità delle forze di coesione intermolecolare (o addirittura per neutralizzarle, nel caso del passaggio dal liquido all'aeriforme)*.

A questa energia, apparentemente "nascosta" perché non rilevabile attraverso una variazione di temperatura, viene dato il nome di **calore latente di fusione** L_f . La sua unità di misura è espressa in J/kg ed è in genere contraddistinta da valori elevati: per il ghiaccio è di circa 334 000 J/kg.

Il fenomeno sopra descritto è perfettamente reversibile e se si analizza il passaggio di stato inverso, cioè la trasformazione dell'acqua in ghiaccio, si deve introdurre il **calore latente di solidificazione**. *Le due grandezze hanno lo stesso valore numerico e i due processi di fusione e di solidificazione avvengono alla stessa temperatura.*

La situazione si ripete in modo analogo nel passaggio di stato che coinvolge la trasformazione dell'acqua in vapore (o viceversa), nel qual caso si parla di **calore latente di ebollizione** L_e . I valori numerici in gioco questa volta sono però diversi: per l'acqua che diventa vapore servono ben 2 500 000 J/kg.

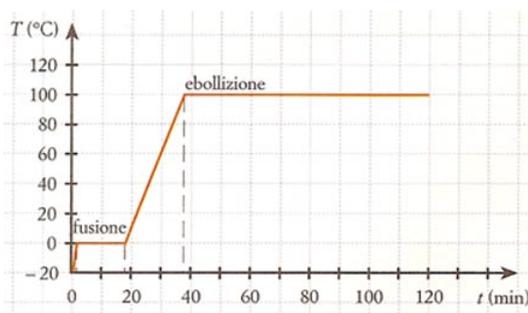


Figura 8.9: *I pianerottoli del grafico sono dovuti al calore latente, cioè all'energia termica che bisogna fornire per ottenere il passaggio di stato di una sostanza senza che a ciò corrisponda una variazione di temperatura.*

Se ora vogliamo calcolare il calore Q necessario per ottenere il passaggio di stato non dobbiamo più usare la legge fondamentale della calorimetria, ma le seguenti espressioni:

$$Q_{fusione} = L_f m \quad (8.11)$$

$$Q_{ebollizione} = L_e m \quad (8.12)$$

dove abbiamo chiamato L_f il calore latente di fusione, L_e il calore latente di ebollizione e m la massa del corpo studiato. Tutto il fenomeno può essere rappresentato da un grafico in cui venga posto sull'asse delle ascisse il calore Q fornito al corpo (oppure il tempo t durante il quale avviene l'assorbimento di calore), e sull'asse delle ordinate la sua temperatura T . Si può notare come l'andamento lontano dalle temperature del punto di fusione e del punto di ebollizione sia perfettamente lineare. Per questi due valori, invece, il grafico presenta dei pianerottoli orizzontali lungo i quali la temperatura rimane costante nonostante il continuo afflusso di calore.

La legge fondamentale della calorimetria, considerando l'energia che è necessario fornire per ottenere un passaggio di stato, va dunque generalizzata nel seguente modo:

$$Q = c_1 m \Delta T_1 + L_f m + c_2 m \Delta T_2 + L_e m + c_3 m \Delta T_3 \quad (8.13)$$

Sostanze	T fusione (°C)	T ebollizione (°C)	Calore fusione (J/kg)	Calore ebollizione (J/kg)
acqua	0	100	333 700	2 256 200
alcol etilico	-115	78,5	100 500	854 000
alluminio	660	2 477	393 500	10 549 000
argento	961	2 212	108 900	2 365 100
ferro	1 535	3 000	33 100	6 697 600
mercurio	-38,9	356,6	11 700	295 500
oro	1 063	2 600	67 000	1 565 600
piombo	328	1 744	23 000	866 500
platino	1 769	3 800	113 900	2 620 400
rame	1 083	2 595	205 100	4 813 900
stagno	232	2 270	58 600	1 938 100
zinco	420	907	96 300	1 758 100

Tabella 8.4: Temperature corrispondenti ai passaggi di stato e valore dei rispettivi calori latenti (si fa riferimento ad una pressione esterna di 101 325 Pa).

8.12 I passaggi di stato

Il passaggio di stato dal solido al liquido si chiama *fusione*, quello inverso *solidificazione*; quello dallo stato liquido a quello aeriforme si definisce *vaporizzazione*, quello inverso si chiama *condensazione* se l'aeriforme è un vapore, oppure *liquefazione* se si tratta di un gas.

Ricordiamo che una sostanza aeriforme si dice **vapore** se in condizioni standard di pressione e temperatura⁶ si trova allo stato liquido o solido (come l'acqua): si chiamano invece **gas** quelle sostanze che in tali condizioni si trovano già allo stato aeriforme (come l'ossigeno o l'elio).

E' importante sottolineare che il passaggio di stato, fissato il valore della pressione esterna, avviene sempre alla stessa temperatura sia in un senso che nell'altro. Tale temperatura si chiama, nei vari casi, *punto di fusione*, *punto di solidificazione*, *punto di liquefazione*, ecc ...

Per alcune sostanze, in particolari situazioni, può avvenire la trasformazione diretta dallo stato solido a quello aeriforme, chiamata *sublimazione*, oppure il passaggio inverso, ancora

⁶Per *condizioni standard (STP)*, dette anche *condizioni normali*, si intende una pressione atmosferica di 101 325 Pa, e una temperatura di 0 °C. Una definizione più moderna fa invece riferimento alle *Condizioni Ambientali Standard di Temperatura e Pressione (SATP)*, dove la temperatura è posta pari a 25 °C, la pressione a 1 bar =100 000 Pa e il volume molare di un gas è supposto uguale a 24,79 litri.

chiamato *sublimazione*. Il primo è il caso del ghiaccio che, tolto improvvisamente dal frigorifero, inizia a “fumare”. Il secondo caso è rappresentato, ad esempio, dalla “brina” che consiste nella trasformazione del vapore acqueo notturno, presente nelle fredde e umide notti invernali, in una patina solida di ghiaccio che riveste piante, tetti e strade.

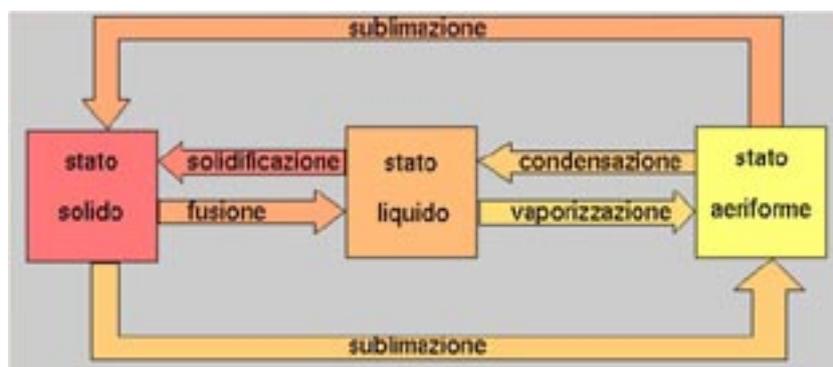


Figura 8.10: Tabella illustrativa dei vari passaggi di stato.

Qualche commento più approfondito lo richiede invece la **vaporizzazione**. Il passaggio di stato da liquido ad aeriforme può in realtà avvenire con due modalità diverse: l'**ebollizione** e l' **evaporazione**.

L'**ebollizione** è un fenomeno che coinvolge *tutto il liquido e che avviene solo in corrispondenza di una temperatura ben definita (per l'acqua è 100 °C a pressione atmosferica)*. E' un processo tumultuoso, che crea intensi movimenti di materia all'interno della massa del liquido e che lo interessa *in ogni sua parte*.

L'**evaporazione**, invece, *può avvenire a qualunque temperatura ed è un processo regolare e ordinato che coinvolge solo la parte superficiale del liquido*. In queste zone periferiche le molecole sono attratte verso l'interno dalle forze di coesione delle molecole sottostanti, ma l'intensità di queste forze non è così elevata come nel caso dello stato solido, e può capitare che alcune molecole vengano casualmente ad assumere un valore di energia cinetica molto alto e velocità diretta verso l'esterno; in questo caso, le molecole possono abbandonare la massa del liquido, trasformandosi in vapore. La probabilità con cui il fenomeno può verificarsi è *proporzionale alla temperatura* in quanto, lo ricordiamo, a temperatura maggiore corrisponde una energia cinetica media maggiore.

La rapidità con cui avviene l'evaporazione a temperatura ambiente è un indice della **volatilità** della sostanza in esame. Questa caratteristica è facilmente valutabile dalla maggiore o minore diffusione dell'odore nell'ambiente: i profumi molto intensi sono in genere anche quelli meno persistenti perché evaporano subito. La loro rapida evaporazione spiega la piacevole sensazione di freschezza che si prova quando si spruzzano sulla pelle tonici, dopobarba, colonie; tali liquidi, per passare allo stato aeriforme, devono sottrarre la quantità di calore necessario alla pelle, che di conseguenza si raffredda. In modo analogo, la formazione di sudore e la sua conseguente evaporazione rappresentano un importantissimo meccanismo di regolamentazione della temperatura interna del corpo umano ...

8.13 Influenza della pressione esterna sui passaggi di stato

Il punto di fusione del ghiaccio è a 0 °C e quello di ebollizione dell'acqua è a 100 °C solo se agiamo a pressione atmosferica. La temperatura a cui avviene il passaggio di stato dipende infatti dall'intensità della pressione esterna. Il discorso vale per tutte le sostanze.

Una pressione maggiore tende a limitare i moti delle molecole e a tenerle più rigidamente collegate tra loro: quindi favorisce i passaggi di stato in cui si va incontro a una diminuzione di volume, come in genere la solidificazione e la condensazione (liquefazione) facendoli avvenire a temperature più alte, mentre ostacola i processi di fusione ed evaporazione, in cui il volume aumenta più o meno sensibilmente.

Per questo motivo in cima al Monte Bianco (4 810 m), dove la pressione atmosferica è circa la metà del suo valore a livello del mare (solo 59 850 Pa contro 101 325 Pa), l'acqua bolle a una temperatura inferiore (circa 87 °C), mentre all'interno delle pentole a pressione, nelle autoclavi per la sterilizzazione dei materiali chirurgici, nei radiatori delle auto o nelle macchinette per il caffè espresso, si riesce a portare il punto di ebollizione decisamente oltre i 100 °C. Il fenomeno può essere facilmente verificato in laboratorio: inserendo un bicchiere di acqua in una pompa a vuoto, in grado di ridurre la pressione esterna a valori “quasi” nulli, si può facilmente osservare l'ebollizione dell'acqua a temperatura ambiente.

Nel caso della fusione bisogna invece sottolineare il fatto che, a differenza della maggior parte delle sostanze che solidificandosi si contraggono, ve ne sono alcune come l'acqua, il bismuto, l'argento e l'antimonio che si dilatano. Il piombo, invece, ha un comportamento “normale”, nel senso che quando fonde alla temperatura di 328 °C aumenta di volume. Se voglio ottenerne la fusione ad una temperatura superiore, diciamo a 340 °C, dovrò lavorare ad una pressione esterna più bassa di quella atmosferica: se invece voglio abbassarne il punto di fusione a 310 °C, è necessario aumentare la pressione esterna.

Per l'acqua succede il contrario: poiché solidificandosi aumenta di volume, un aumento di pressione ne ritarda il passaggio di stato oppure, in modo analogo, possiamo dire che favorisce la fusione del ghiaccio a temperature inferiori allo zero. Per questo motivo gli sci da fondo, utilizzati su percorsi prevalentemente piani, sono più stretti di quelli da discesa: l'aumento di pressione dovuto ad una base di appoggio minore favorisce la formazione di acqua sotto lo sci; un sottile strato liquido agisce come lubrificante e consente il raggiungimento di velocità maggiori, risultato che nella discesa è ottenuto sfruttando al meglio la forza di gravità terrestre.

Questa proprietà un po' particolare dell'acqua, unita al suo “comportamento anomalo” visto in precedenza, aiuta a capire meglio il motivo per il quale le masse d'acqua marine e lacustri che si trovano in zone particolarmente fredde non ghiacciano mai completamente. Da un lato il comportamento “anomalo” dell'acqua ostacola il raggiungimento di temperature vicino allo zero nelle zone più profonde: d'altro canto, se anche fosse raggiunto e superato il punto di solidificazione, non si avrebbe comunque la formazione di ghiaccio, perché l'elevata pressione esistente nei fondali (dovuta alla somma della pressione atmosferica con quella idrostatica⁷ dell'acqua) sposterebbe la temperatura di formazione del ghiaccio a valori decisamente inferiori allo 0 °C.

⁷La pressione idrostatica in un liquido è regolata dalla *legge di Stevino*: $P_{idro} = dgh$, dove d è la densità del fluido, g è l'accelerazione di gravità e h è la profondità. Ogni 10 metri sotto il livello superficiale, la pressione idrostatica dell'acqua aumenta di 1 atmosfera.