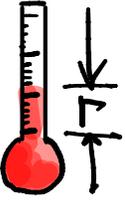


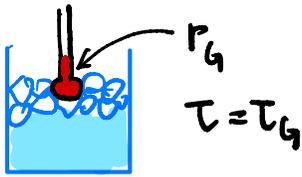
Una volta scelti i due punti fissi e "inventate" le corrispondenti temperatura, la taratura del termometro prevede di misurare la caratteristica che lo definisce ai punti fissi.

Esempio: termometro a dilatazione (di volume o lineare), la caratteristica è l'altezza r del livello del liquido (mercurio, alcol, galinstano...). Si ASSUME una risposta lineare a variazioni di temperatura, ovvero che valga la



$$T = T(r) = \alpha r + \beta \quad \text{con } \alpha, \beta \text{ da determinare.}$$

La taratura diventa semplicemente



$$T = T_g \Rightarrow T_g = \alpha r_g + \beta;$$



$$T = T_v \Rightarrow T_v = \alpha r_v + \beta$$

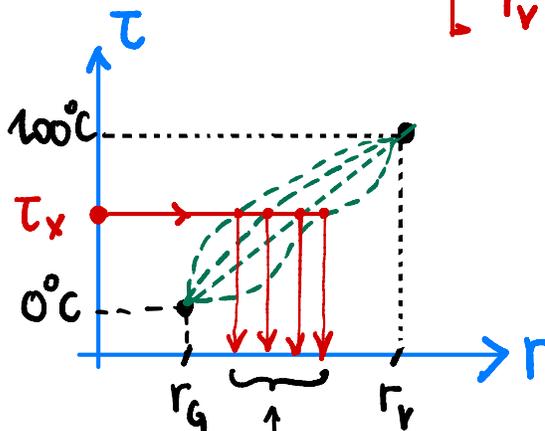
$$\Rightarrow T_v - T_g = \alpha (r_v - r_g) \Rightarrow \alpha = \frac{T_v - T_g}{r_v - r_g}; \quad \beta = T_v - \frac{T_v - T_g}{r_v - r_g} \cdot r_v = \frac{T_g r_v - T_v r_g}{r_v - r_g}$$

ciò si fissano α e β . Scelte $T_v = 100^\circ\text{C}$ e $T_g = 0^\circ\text{C}$ nella scala Celsius \Rightarrow

$$\alpha = \frac{100}{r_v - r_g} ^\circ\text{C}; \quad \beta = -\frac{r_g}{r_v - r_g} \cdot 100^\circ\text{C} \Rightarrow$$

$$T(r) = 100^\circ\text{C} \left[\frac{r - r_g}{r_v - r_g} \right]$$

Notare che questa procedura dà valori "esatti" solo nei punti fissi perché la linearità è stata ASSUNTA!



dispersione attorno a un valore "vero"

Differenti termometri hanno in generale differenti risposte (e non lineari): tanto minore è la dispersione, tanto migliore è il comportamento del gruppo di termometri.

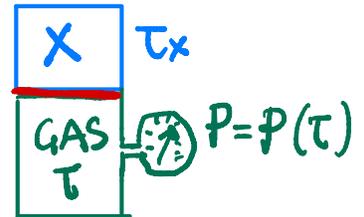
C'è un sistema fisico che la natura mette a disposizione per funzionare come ottimo termometro lineare. Si osserva infatti che in un gas di qualunque sostanza, in determinati ma molto ampi intervalli di pressione e temperatura, queste due grandezze risultano direttamente proporzionali, ovvero

a volume fissato τ e P dipendono linearmente uno dall'altro.

[e vale anche che a pressione fissata sono τ e V a loro proporzionali]

Per motivi di relativa semplicità di realizzazione pratica si preferisce usare un gas racchiuso in un contenitore rigido (V -costante) e usare la pressione del gas stesso come caratteristica termometrica tramite la relazione

$$\tau = \tau(P) = \alpha P + \beta \quad \Rightarrow \text{ecc. il termometro a gas (TG)}$$



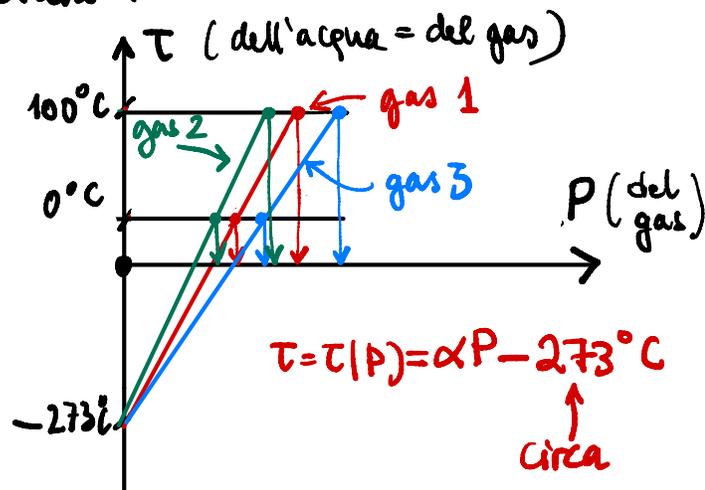
All'equilibrio $T_x = T$

Con queste premesse è possibile procedere con la taratura a 2 punti fissi già spiegata ma qui si fa in un altro modo perché i gas hanno delle proprietà molto interessanti.

Si osserva infatti in laboratorio anzitutto che il TG è più preciso (riproducibile) di quelli a dilatazione e che, soprattutto, anche se si utilizzano gas DIFFERENTI, in una procedura di taratura a due punti fissi, le rette di taratura hanno la stessa intercetta con l'asse della temperatura:

Nel grafico per esempio sono disegnate le rette di tre gas e le temperature riferite ai due punti fissi dell'acqua.

La pendenza (α) varia (poco) con i gas, l'intercetta (β) per nulla.



Queste proprietà sono tanto più evidenti e soddisfatte quanto più bassa è la pressione del gas utilizzato come termometro.

Ha dunque senso modificare la procedura di taratura scegliendo ARBITRARIAMENTE un unico valore di β per qualsiasi TG di modo che le rette passino per l'origine, ovvero $\beta = 0$ (per definizione). Allora $\tau = \alpha P$ ($\beta = 0$) e scriviamo per questa nuova scala il simbolo T al posto di τ per la temperatura empirica:

$$T = T(P) = \alpha P$$

Questa scala (che continua a misurare una temperatura empirica, ovvero basata sull'equilibrio termico tra il corpo in misura e il gas del termometro) ha bisogno di fissare solamente il parametro α e dunque viene tarata a partire da un UNICO PUNTO FISSO.

Si usa il punto triplo dell'acqua (miscela di vapore, liquido, solido di sostanza pura a $P_{PT} = 6 \text{ mbar}$) e si DEFINISCE

$$T_{PT} \equiv 273.16 \text{ K}$$

dove K indica l'unità (non il grado) di temperatura Kelvin.

La taratura è allora $T_{PT} = 273.16 \text{ K} = \alpha P_{PT}$ dove P_{PT} è la pressione del gas termometrico in equilibrio con l'acqua al PT.

Quindi $\alpha = T_{PT} / P_{PT} = 273.16 \text{ K} / P_{PT} \Rightarrow T = 273.16 \text{ K} \cdot \frac{P}{P_{PT}}$

dove P è la pressione del gas termometrico in equilibrio con il corpo di cui si vuole determinare la temperatura T in Kelvin.

Con questa definizione risulta $T(K) = \tau(^{\circ}\text{C}) + 273.15 \text{ K}$ (perché $T_{PT} = 0.01^{\circ}\text{C}$)

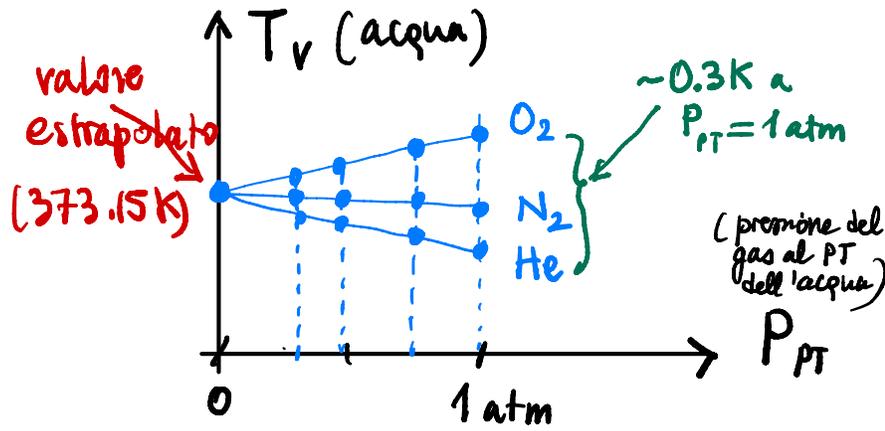
$$[T_{PT}(K) = 273.16 \text{ K} \times (P_{PT}/P_{PT}) = 273.16 \text{ K}]$$

Come anticipato, diversi gas hanno risposte differenti ma in modo sempre meno apprezzabile al diminuire della loro pressione.

Per esempio, misura del punto di vapore dell'acqua ($T_V = 100^\circ\text{C}$, $T_V = 373.15\text{ K}$)

Con diversi gas si hanno diverse temperature ma le differenze diminuiscono

con la P_{PT} di calibrazione iniziale dei gas (questa è una proprietà fisica, reale, sperimentalmente osservata dei gas).



Si definisce quindi più precisamente la scala empirica kelvin (che NON è la temperatura "assoluta", non ancora introdotta: qui è una SCALA di misura e basta) con la richiesta esplicita che il gas termometrico sia «idealmente del tutto rarefatto», con che la misura che fornisce non dipenda dal tipo di gas:

scala kelvin ideale $T = 273.16\text{ K} \cdot \lim_{P_{PT} \rightarrow 0} \left(\frac{P}{P_{PT}} \right)$

Nota bene: P è la pressione del gas a contatto con il corpo a temperatura T dopo essere stato calibrato con il punto triplo dell'acqua a pressione P_{PT} «nulla».

Ovviamente questa è una idealizzazione (su cui si basa la definizione) perché il gas per poter misurare qualcosa deve... esserci (se $P_{PT} \rightarrow 0$ non c'è più gas). Ma si procede così.

Notare che il valore 273.16 K è scelto proprio in modo che $T_G = 273.15\text{ K}$ (perché $T_{PT} = 273.16\text{ K}$) $\Rightarrow T_V - T_G = 100\text{ K} \equiv 100^\circ\text{C}$
 $T_V = 373.16\text{ K}$ ($T_{PT} = 0.01^\circ\text{C}$) [è una scala centigrada]

La natura dei gas rarefatti che si usano per costruire i termometri va un po' approfondita. Come anticipato, i vari gas reali si comportano idealmente come un'unica specie quando sono relativamente rarefatti (c'è "poco gas" nel volume a tua disposizione, ovvero la pressione è relativamente bassa) ma sono anche abbastanza "caldi". I motivi più fondamentali per cui queste condizioni hanno significato verranno ripresi più avanti; per ora contano questi fatti sperimentali già anticipati nella costruzione del TG:

$$\text{se } V = \text{cost (contenitore chiuso)} \Rightarrow P \propto T$$

$$\text{se } P = \text{cost (contenitore aperto)} \Rightarrow V \propto T$$

per cui, complessivamente, vale la legge sperimentale

$$P \cdot V \propto T$$

[sono esperimenti storici, riportati come leggi di Charles, Boyle-Mariotte, Gay-Lussac del 1600-1700...]

In fisica, trattando di sistemi complessi, si introducono due categorie di grandezze descrittive.

- Grandezze estensive, che riferite al sistema nella sua interezza sono la somma di parti in cui il sistema è stato suddiviso:

il volume e la quantità di sostanza sono estensive perché

$$V_{\text{TOT}} = \sum_i V_i, \quad n_{\text{TOT}} = \sum_i n_i$$



- Grandezze intensive, che all'equilibrio caratterizzano sia il sistema intero che le sue parti:

la pressione e la temperatura sono intensive perché all'equilibrio frazioni del sistema hanno la temperatura e la pressione del sistema intero.

Le relazioni sperimentali che legano V , P e T di un gas "caldo" e "rarefatto" vengono raccolte in un'unica equazione che viene detta «equazione di stato di un gas ideale»:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

← temperatura in Kelvin (intensiva)
 ← quantità di sostanza (moli, estensiva)
 ← volume (estensivo)
 ← pressione (intensiva)

R è la costante «universale» del gas ideale (al singolare: c'è solo un tipo di gas ideale - o perfetto).

Il valore numerico di R si determina in laboratorio, per esempio mettendo n moli di gas ("abbastanza" rarefatto) in contatto con acqua al P.T. \Rightarrow

$$P_{PT} V_{PT} = n R T_{PT} \Rightarrow R = \frac{P_{PT} V_{PT}}{n \cdot T_{PT}} = \frac{P_{PT} v_{PT}}{273.16 \text{ K}}$$

dove $v_{PT} = \frac{V_{PT}}{n}$ è il "volume molare" (occupato da 1 mole di gas)

la misura si deve fare nel limite di grande rarefazione del gas:

$$R = \frac{1}{273.16 \text{ K}} \lim_{P_{PT} \rightarrow 0} (P_{PT} v_{PT}) \text{ e si ottiene } \lim_{P_{PT} \rightarrow 0} (P_{PT} v_{PT}) = 22.414 \frac{\text{l} \cdot \text{atm}}{\text{moli}}$$

in laboratorio

$$\Rightarrow R = \frac{22.4141}{273.16} \frac{\text{l} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 0.08206 \frac{\text{l} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Per esprimere R nel sistema internazionale basta usare la conversione di unità di misura

$$1 \cdot \text{l} \cdot \text{atm} = 10^{-3} \text{ m}^3 \times 1,01325 \times 10^5 \text{ N/m}^2 = 101.3 \text{ J}$$

$$R = 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

Va sempre tenuto presente che, se $P \rightarrow 0$ allora anche $T \rightarrow 0$ il che è impossibile, se non altro perché i gas condensano prima che $T=0$. E, in ogni caso, a $T=0$ non si si può arrivare in nessun modo.

Si come dovremo ora interessarci a processi (trasformazioni) di sistemi di interesse sia meccanico che termico, nei quali le coordinate che caratterizzano il sistema in esame cambiano, è importante chiarire ulteriormente cosa voglia dire "stato di equilibrio".

In uno stato di equilibrio tutte le coordinate NON variano nel tempo ovvero sono stazionarie. Questi stati si realizzano assicurandosi che:

forze e momenti agenti sono complementamento nulli. \longleftrightarrow equilibrio meccanico

il sistema è isolato termicamente ovvero non è a contatto con corpi a temperature diverse dalla sua. \longleftrightarrow equilibrio termico

nessuna reazione chimica è in atto \longleftrightarrow equilibrio chimico

Si parla complementamente di EQUILIBRIO TERMODINAMICO quando le tre tipologie di equilibrio sopra sono assicurate:

equilibrio termodinamico = equilibrio meccanico + termico + chimico

Per poter studiare secondo certe tecniche le trasformazioni di un sistema termodinamico, nelle quali si esce dall'equilibrio, è utile considerare PICCOLISSIMI spostamenti delle coordinate dai valori iniziali realizzando i processi detti **QUASI-STATICI** che sono gli unici che possono venire riportati e studiati nei cosiddetti

DIAGRAMMI DI STATO

