

l'energia interna di un sistema. Lo scopo della termodinamica consiste nel trovare relazioni generali fra le coordinate termodinamiche che siano consistenti con le leggi fondamentali della termodinamica.

Un sistema suscettibile di essere descritto in termini di coordinate termodinamiche prende il nome di *sistema termodinamico*. Nella tecnica i sistemi termodinamici importanti sono un gas (ad es. aria); un vapore (ad es. vapore d'acqua); una miscela (ad es. vapori di benzina e aria) e un vapore in contatto col suo liquido (ad es. vapore di ammoniaca e ammoniaca liquida). La termodinamica chimica studia, oltre ai sistemi suddetti, solidi, pellicole superficiali e celle elettrolitiche. La termodinamica fisica tratta, oltre a ciò che si è detto, anche altri sistemi, quali fili in tensione, condensatori elettrici, termocoppie e sostanze magnetiche.

1.5 Equilibrio termico

Abbiamo visto che una miscela gassosa può essere descritta macroscopicamente specificando la composizione, la massa, la pressione e il volume.

Gli esperimenti mostrano che, fissate la composizione e la massa, sono possibili molti valori diversi della pressione e del volume. Se si mantiene costante la pressione, si può far variare il volume su un ampio intervallo di valori e viceversa. In altri termini, pressione e volume sono coordinate indipendenti. Analogamente, gli esperimenti mostrano che, per un filo di massa costante, tensione e lunghezza sono coordinate indipendenti, mentre, nel caso di una pellicola superficiale, possono essere variate indipendentemente tensione superficiale e area. Alcuni sistemi che, a prima vista, appaiono molto complicati, come ad es. una cella elettrolitica con due diversi elettrodi e un elettrolita, possono ancora essere descritti tramite due sole coordinate indipendenti. D'altra parte, altri sistemi, costituiti da più parti omogenee possono essere descritti specificando due sole coordinate indipendenti per ogni parte omogenea. Nel Cap. 2 discuteremo in dettaglio vari sistemi termodinamici e le loro coordinate termodinamiche. Per semplicità, ci limiteremo per ora a considerare sistemi con massa e composizione costanti, descrivibili ciascuno per mezzo di una sola coppia di coordinate indipendenti. Questo senza togliere nulla alla generalità, permetterà una notevole economia di parole. Ogni volta che ci riferiremo a un sistema non meglio precisato, useremo i simboli Y e X per indicare la coppia di coordinate indipendenti.

Si chiama stato di *equilibrio* lo stato di un sistema in cui Y e X hanno certi determinati valori che restano costanti finché non cambiano le condizioni esterne. Gli esperimenti mostrano che l'esistenza di uno stato di equilibrio in un sistema dipende dal fatto che vicino a quel sistema ve ne siano altri e dalla natura delle pareti che li separano. Le pareti possono essere adiabatiche o conduttrici. Se una parete è *adiabatica* (fig. 1.1 (a)) lo stato Y, X del sistema A e lo stato Y', X' del sistema B possono coesistere, come stati di equilibrio per qualunque valore

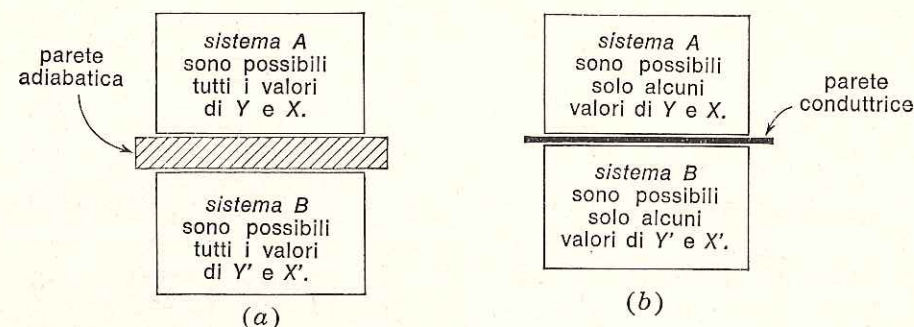


Fig. 1.1 Proprietà delle pareti adiabatiche e conduttrici.

possibile delle quattro variabili ammesso che la parete sia in grado di sopportare gli sforzi derivanti dalla differenza delle due coppie di coordinate. Buone realizzazioni sperimentali di pareti adiabatiche si ottengono usando grossi spessori di legno, amianto, feltro etc. Se i due sistemi sono separati da una parete conduttrice (fig. 1.1 (b)), i valori di Y, X, Y', X' cambieranno spontaneamente fino a che non si raggiungerà un stato di equilibrio di tutto il sistema. Si dice allora che i due sistemi sono in *equilibrio termico* fra loro. La parete conduttrice più comunemente impiegata è costituita da una sottile lastra di metallo. L'*equilibrio termico* è quello stato, caratterizzato da certi valori delle coordinate, che due (o più) sistemi raggiungono quando vengono messi in comunicazione fra loro tramite una parete conduttrice.

Equilibrio
Termico

Consideriamo due sistemi A e B , separati da una parete adiabatica, ciascuno dei quali sia in contatto, tramite una parete conduttrice, con un terzo sistema C . L'insieme sia contenuto in un recipiente a pareti adiabatiche, come mostrato nella figura 1.2 (a). Gli esperimenti mostrano che i due sistemi raggiungono l'equilibrio termico col terzo e che non si ha poi nessun cambiamento se la parete adiabatica che separa A e B viene sostituita con una parete conduttrice (fig. 1.2 (b)). Se, invece di lasciare raggiungere ad A e B contemporaneamente l'equilibrio con C , avessimo portato prima A in equilibrio con C , poi separatamente B in equilibrio con C (lo stato di C essendo lo stesso nei due casi), allora, mettendo A e B in comunicazione tramite una parete conduttrice, li avremmo trovati in equilibrio termico.

Useremo l'espressione « due sistemi sono in equilibrio termico » per significare che se i due sistemi fossero messi in contatto fra loro tramite una parete conduttrice, l'intero sistema sarebbe in equilibrio termico.

Questi risultati sperimentali possono essere espressi sinteticamente così: *Due sistemi in equilibrio termico con un terzo sono in equilibrio termico fra loro*. In accordo con R. H. Fowler, chiameremo questo postulato *principio zero della termodinamica*.

PRINCIPIO
ZERO

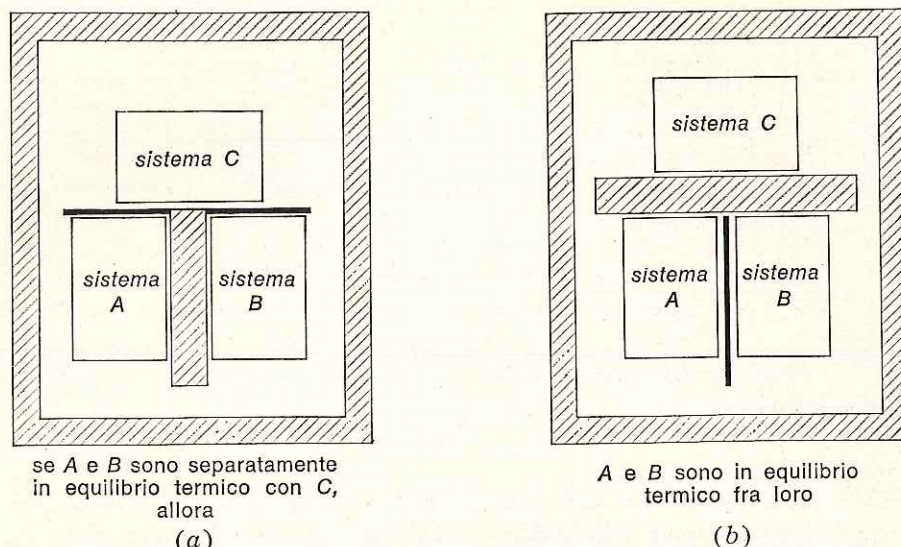


Fig. 1.2 Il principio zero della termodinamica. (Le pareti tratteggiate sono adiabatiche, quelle in neretto conduttrici).

1.6 Concetto di temperatura

Consideriamo un sistema *A* nello stato Y_1, X_1 in equilibrio termico con un sistema *B* nello stato Y'_1, X'_1 . Se si cambia lo stato di *A* si troverà un altro stato Y_2, X_2 in cui esso è in equilibrio termico con lo stato originale Y'_1, X'_1 di *B*. Gli esperimenti mostrano che esiste tutto un insieme di stati $Y_1, X_1, Y_2, X_2, Y_3, X_3$, etc., ciascuno dei quali si trova in equilibrio termico con lo stesso stato Y'_1, X'_1 di *B* e quindi, per il principio zero della termodinamica, con ognuno degli altri stati dell'insieme. Supporremo che tutti questi stati, quando vengono rappresentati su un diagramma $Y-X$, giacciono su una curva del tipo della curva *I* nella figura 1.3, curva che chiameremo una *isoterma*. Un'isoterma è il luogo di tutti i punti che rappresentano stati in cui il sistema si trova in equilibrio termico con uno stesso stato di un altro sistema. Non supporremo nulla sulla continuità dell'isoterma, sebbene gli esperimenti su semplici sistemi mostrino che, almeno per un tratto, un'isoterma è una curva continua.

Analogamente si può trovare un insieme di stati Y'_1, X'_1, Y'_2, X'_2 ; etc., di *B*, ciascuno dei quali è in equilibrio termico con uno stato Y_1, X_1 di *A* e quindi con ognuno degli stati dell'insieme. Questi stati sono rappresentati nel diagramma $Y'-X'$ della figura 1.3 e giacciono sull'isoterma *I'*. Dal principio zero segue che tutti gli stati di *A* che giacciono sull'isoterma *I* sono in equilibrio termico con tutti gli stati di *B* che giacciono sull'isoterma *I'*. Chiameremo le curve *I* e *I'* *isoterme corrispondenti* dei due sistemi.

Se esperimenti del tipo descritto vengono ripetuti partendo da diverse condizioni iniziali, si può trovare un altro insieme di stati del sistema *A* giacenti sulla

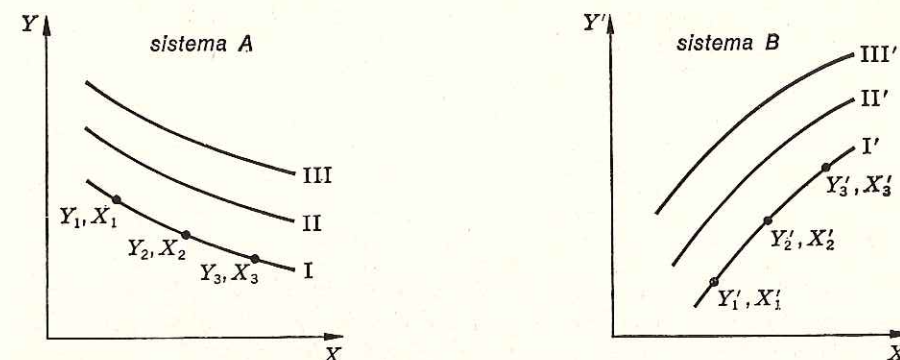


Fig. 1.3 Isoterme di due diversi sistemi.

curva *II*, ciascuno dei quali è in equilibrio termico con ogni stato del sistema *B* che giaccia sulla curva *II'*. In questo modo si possono costruire una famiglia di isoterme *I, II, III* etc. di *A* e una famiglia corrispondente *I', II', III'* etc. di *B*. Applicando ripetutamente il principio zero, si possono poi ottenere isoterme corrispondenti di altri sistemi *C, D* etc.

Tutti gli stati che appartengono a isoterme corrispondenti dei vari sistemi hanno in comune la proprietà di essere in equilibrio termico l'uno con l'altro. Si può dire che i sistemi stessi, in questi stati, possiedono una proprietà che assicura loro di essere in reciproco equilibrio termico. Chiameremo questa proprietà *temperatura*. La temperatura di un sistema è una proprietà che determina se un sistema sia o non sia in equilibrio termico con altri sistemi. Si può arrivare al concetto di temperatura seguendo un procedimento più raffinato. Se si considera un sistema *A*, di coordinate Y, X , e un sistema *C*, di coordinate Y'', X'' , ci si può accorgere di una evoluzione verso l'equilibrio termico dalla variazione delle quattro coordinate. Lo stato finale di equilibrio termico è caratterizzato da una relazione fra queste coordinate, relazione che, in forma molto generale, può essere scritta

$$f_{AC}(Y, X; Y'', X'') = 0. \quad (1-1)$$

Ad esempio, se *A* fosse un gas di coordinate P (pressione) e V (volume), che segue la legge di Boyle, e *C* un gas dello stesso tipo di coordinate P'' e V'' , l'equazione (1-1) si scriverebbe esplicitamente

$$PV - P''V'' = 0.$$

Analogamente, l'equilibrio termico fra un sistema *B*, di coordinate Y', X' , e il sistema *C* può essere espresso tramite la relazione

$$f_{BC}(Y', X'; Y'', X'') = 0, \quad (1-2)$$

dove f_{BC} può essere molto diversa da f_{AC} , ma si fa l'ipotesi che siano entrambe funzioni abbastanza regolari.

Supponiamo che si riescano a risolvere le (1-1) e (1-2) in modo da ottenere Y'' in funzione delle restanti coordinate

$$Y'' = g_{AO}(Y, X, X'')$$

$$Y'' = g_{BO}(Y', X', X'')$$

cioè

$$g_{AO}(Y, X, X'') = g_{BO}(Y', X', X''). \quad (1-3)$$

Ora, conformemente al principio zero, l'equilibrio termico fra A e C e quello fra B e C implicano l'equilibrio termico fra A e B , che quindi sarà esprimibile tramite una relazione fra le coordinate di A e B soltanto, cioè

$$f_{AB}(Y, X; Y', X') = 0. \quad (1-4)$$

Poiché l'equazione (1-3) descrive le stesse due situazioni di equilibrio, essa deve essere in accordo con la (1-4): cioè deve ridursi a una relazione fra $Y, X; Y', X'$ soltanto. Pertanto la dipendenza funzionale dei due membri della (1-3) da X'' deve essere la stessa, in modo tale da poter essere eliminata; fatto ciò la (1-3) diventa

$$h_A(Y, X) = h_B(Y', X').$$

Applicando lo stesso procedimento ai sistemi A e C in equilibrio con B , otteniamo, per l'equilibrio termico dei tre sistemi,

$$h_A(Y, X) = h_B(Y', X') = h_C(Y'', X''). \quad (1-5)$$

In altri termini, esiste una funzione di ogni insieme di coordinate, e tali funzioni sono tutte eguali quando i sistemi sono in equilibrio termico reciprocamente. Il valore comune t di queste funzioni è la temperatura empirica, che è la stessa per tutti i sistemi.

$$t = h_A(Y, X) = h_B(Y', X') = h_C(Y'', X''). \quad (1-6)$$

La relazione $t = h_A(Y, X)$ è semplicemente l'equazione di un'isoterma del sistema A , come ad esempio la curva I della figura 1.3. Se t assume un valore numerico diverso, si ottiene una curva diversa, come ad esempio la curva II della figura 1.3.

Si può rappresentare la temperatura di tutti i sistemi in equilibrio termico con un numero. Fissare una scala di temperatura significa semplicemente adottare un insieme di regole per associare un numero a ogni insieme di isoterme corrispondenti, in modo che a insiemi diversi corrispondano numeri diversi.

1.7 Misura della temperatura

Per fissare una scala empirica di temperatura, scegliamo come campione un qualunque sistema di coordinate X e Y , che chiameremo *termometro*, e adottiamo un sistema di regole per associare un valore numerico alla temperatura

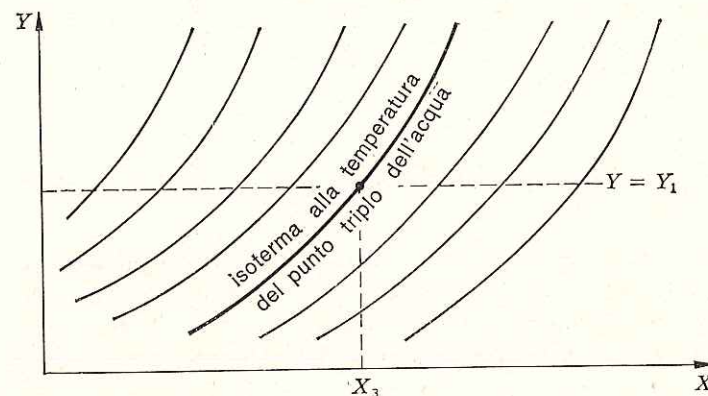


Fig. 1.4 La costruzione di una scala di temperatura implica l'assegnare certi valori numerici alle isoterme di un sistema qualunque scelto come riferimento, cioè di un termometro.

corrispondente a ognuna delle sue isoterme. Lo stesso numero andrà associato alla temperatura di qualunque altro sistema che si trovi in equilibrio termico con il termometro. Il procedimento più semplice consiste nello scegliere un qualunque cammino conveniente nel piano $Y-X$, quale ad es. quello rappresentato nella figura 1.4 dalla linea tratteggiata $Y=Y_1$, la quale interseca le isoterme in punti tutti con la stessa coordinata Y ma con diversa X . Si assume allora che la temperatura associata con ogni isoterma sia una funzione conveniente della X dei punti di intersezione. La coordinata X prende il nome di *caratteristica termometrica*, e la scala di temperatura è fissata dalla forma della *funzione termometrica* $\theta(X)$. Esistono sei tipi importanti di termometro, riassunti nella Tabella 1.1 assieme alle rispettive caratteristiche termometriche.

Tabella 1.1 Termometri e caratteristiche termometriche

Termometro	Caratteristica termometrica	Simbolo
Gas (volume costante)	Pressione	P
Resistore elettrico (d.d.p. costante)	Resistenza elettrica	R'
Termocoppia (d.d.p. costante)	F.e.m. termica	$\mathcal{E}$
Vapore di elio (saturo)	Pressione	P
Sale paramagnetico	Suscettività magnetica	χ
Radiazione di corpo nero	Potere emissivo	$\mathcal{R}_{BN}$

Indichiamo con X una delle caratteristiche termometriche elencate nella Tabella 1.1, e scegliamo (*arbitrariamente*) per la temperatura comune del termometro fondato su tale caratteristica termometrica e di tutti i sistemi in equilibrio termico con esso la seguente funzione lineare di X :

$$\theta(X) = aX \quad (Y = \text{cost.}),$$

Temperatura
Empirica

ove a è una costante arbitraria. Segue che due temperature, in questa scala «lineare in X », stanno fra loro come i corrispondenti X , cioè:

$$\frac{\theta(X_1)}{\theta(X_2)} = \frac{X_1}{X_2} \quad (1-7)$$

Per determinare la temperatura $\theta(X)$ di un sistema si può seguire uno di questi due procedimenti:

1. *Metodo usato fino al 1954.* Applichiamo la (1-7) a un termometro messo dapprima in contatto col sistema di cui si deve misurare la temperatura $\theta(X)$, e poi con un sistema campione arbitrariamente scelto che però si trovi in uno stato facilmente riproducibile e la cui temperatura sia $\theta(X_1)$. Allora

$$\frac{\theta(X_1)}{\theta(X)} = \frac{X_1}{X} \quad (1-8)$$

Applichiamo poi la (1-7) al termometro a temperatura $\theta(X)$ e alla temperatura di un altro sistema arbitrariamente scelto che si trovi anch'esso in uno stato facilmente riproducibile la cui temperatura sia $\theta(X_2)$. Allora

$$\frac{\theta(X_2)}{\theta(X)} = \frac{X_2}{X} \quad (1-9)$$

Sottraendo la (1-9) dalla (1-8), si ha

$$\frac{\theta(X_1) - \theta(X_2)}{\theta(X)} = \frac{X_1 - X_2}{X}$$

e, ricavando $\theta(X)$:

$$\theta(X) = \frac{\theta(X_1) - \theta(X_2)}{X_1 - X_2} X \quad (Y = \text{cost.})$$

Attribuiamo ora un numero arbitrario di «gradi» all'intervallo di temperatura $\theta(X_1) - \theta(X_2)$. Segue che $\theta(X)$ può essere calcolato dai tre valori misurati:

X, X_1, X_2 .

Uno stato facilmente riproducibile di un sistema campione arbitrariamente scelto si chiama un *punto fisso*. Prima del 1954 c'erano due punti fissi: (1) La temperatura alla quale il ghiaccio puro è in equilibrio con acqua satura d'aria alla pressione di una atmosfera (punto del ghiaccio); (2) la temperatura di equilibrio fra acqua pura e vapor d'acqua puro alla pressione di una atmosfera (punto del vapore d'acqua). L'intervallo di temperatura fra questi due punti fissi fu stabilito in 100 gradi. Nel paragrafo 1.12 è svolta una discussione critica di questo metodo ormai abbandonato.

2. *Metodo usato dopo il 1954.* Si sceglie un solo punto fisso, cioè la temperatura e la pressione alle quali ghiaccio, acqua (liquida) e vapor d'acqua sono in equilibrio. Questo stato prende il nome di *punto triplo dell'acqua*. Scegliamo poi

arbitrariamente per la temperatura di questo punto fisso 273,16 gradi Kelvin, in simboli 273,16 °K (vedremo più avanti il motivo dell'adozione del nome di Kelvin). Indicando con l'indice 3 il punto triplo dell'acqua, si ha dalla (1-7):

$$\frac{\theta(X)}{\theta(X_3)} = \frac{X}{X_3}$$

con

$$\theta(X_3) = 273,16^\circ \text{K}$$

e quindi

$$\theta(X) = 273,16^\circ \frac{X}{X_3} \quad (Y = \text{cost.}) \quad (1-10)$$

La temperatura del punto triplo dell'acqua è il *punto fisso campione* della termometria. Per raggiungere il punto triplo, si distilla acqua altamente purificata in un recipiente di vetro disegnato schematicamente nella figura 1.5. Fatta uscire tutta l'aria, il recipiente viene ermeticamente chiuso. Per mezzo di una miscela frigorifera posta a contatto della parete interna, si fa formare uno strato di ghiaccio attorno alla parete stessa. Se ora sostituiamo la miscela frigorifera col bulbo di un termometro, un sottile strato di ghiaccio si scioglie. Finché le fasi di solido, liquido e vapore coesistono in equilibrio, il sistema si trova al punto triplo. La figura 1.6 rappresenta lo strumento effettivamente usato a questo scopo all'U.S. National Bureau of Standards.

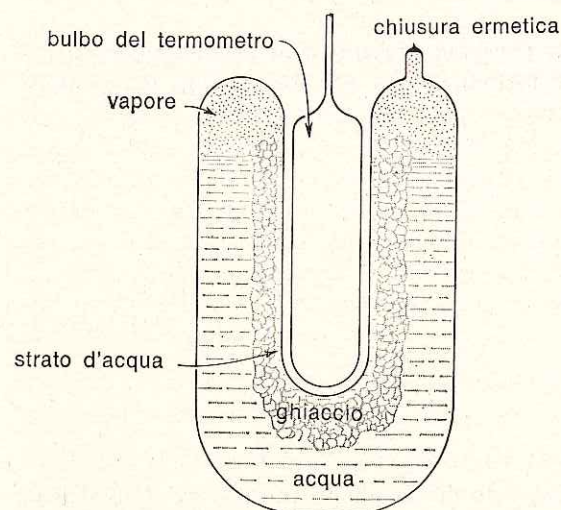


Fig. 1.5 Dispositivo per la misura del punto triplo.

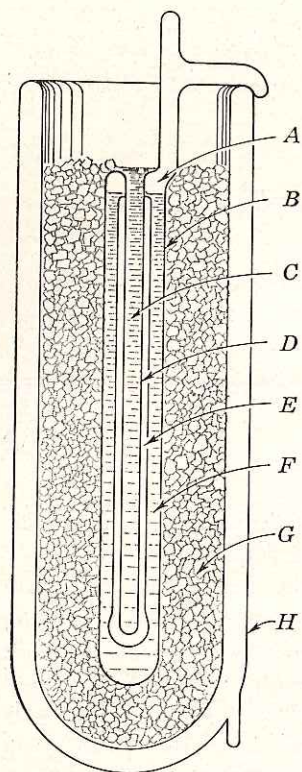


Fig. 1.6 Schema del dispositivo per la misura del punto triplo impiegato al NBS. Il dispositivo (B, D) viene usato immerso nel ghiaccio (G) contenuto in un vaso di Dewar (H). A, vapor d'acqua; C, sede per il termometro; E, strato di ghiaccio; F, acqua (liquida).

1.8 Confronto di termometri

Applicando i principi esposti nei paragrafi precedenti ai primi tre termometri della Tabella 1.1, otteniamo tre metodi diversi per misurare la temperatura. Così, per un gas a volume costante,

$$\theta(P) = 273,16^\circ \frac{P}{P_3} \quad (V = \text{cost.}),$$

per un resistore elettrico,

$$\theta(R') = 273,16^\circ \frac{R'}{R_3},$$

e per una termocoppia,

$$\theta(\mathcal{E}) = 273,16^\circ \frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_3}.$$

Immaginiamo ora una serie di prove in cui la temperatura di un dato sistema viene misurata con tutti e tre i termometri contemporaneamente. Un tale confronto è mostrato nella Tabella 1.2, dove PEN significa *punto di ebollizione normale* e rappresenta la temperatura a cui un liquido bolle a pressione atmosferica;

PFN significa *punto di fusione normale*; PSN significa *punto di sublimazione normale*, e PT significa *punto triplo*. I valori numerici riportati non sono esatti; così, ad esempio, si è scritto 273 invece di 273,16. Se si confrontano le colonne θ , si può vedere che ai punti fissi (eccezion fatta per il punto triplo dell'acqua) i termometri sono in disaccordo. Anche i due termometri a idrogeno mostrano un leggero disaccordo, ma le differenze fra i termometri a gas possono essere rese molto piccole usando basse pressioni; per questo è stato scelto un termometro a gas come campione attraverso il quale definire la scala empirica di temperatura.

Tabella 1.2 Confronto di termometri

Punto fisso	Termocoppia rame-nichel		Termometro a resistenza di platino		Termometro a H ₂ a volume costante		Termometro a H ₂ a volume costante	
	$\mathcal{E}$, mv	$\theta(\mathcal{E})$	R' , ohms	$\theta(R')$	P , atm	$\theta(P)$	P , atm	$\theta(P)$
N ₂ (PEN)	-0,10	-9,2	1,96	54,5	1,82	73	0,29	79
O ₂ (PEN)	0	0	2,50	69,5	2,13	86	0,33	90
CO ₂ (PSN)	+1,52	139	6,65	185	4,80	193	0,72	196
H ₂ O(PT)	$\mathcal{E}_3 = 2,98$	273	$R_3 = 9,83$	273	$P_3 = 6,80$	273	$P_3 = 1,00$	273
H ₂ O(PEN)	5,30	486	13,65	380	9,30	374	1,37	374
Sn(PFN)	9,02	826	18,56	516	12,70	510	1,85	505

1.9 Termometro a gas

La figura 1.7 mostra nei suoi elementi essenziali un termometro a gas a volume costante. Le tecniche costruttive, i materiali, le dimensioni sono diversi a seconda dei laboratori o istituti in cui questi strumenti vengono impiegati e dipendono dal tipo di gas e dall'intervallo di temperatura per cui il termometro è previsto. Il gas è contenuto nel bulbo *B*, (costituito generalmente in platino o con una lega di platino) che è messo in comunicazione da un capillare con la colonna di mercurio *M*. Il volume del gas può essere mantenuto costante variando l'altezza della colonna di mercurio *M* fino a che la superficie del mercurio non tocchi la punta di un piccolo indice posto nello spazio al di sopra di *M*, che prende il nome di *spazio morto*. L'altezza della colonna di mercurio *M* può essere variata alzando o abbassando il serbatoio. Si misura la differenza *h* fra le altezze delle due colonne di mercurio *M* e *M'* quando il bulbo è a contatto col sistema di cui si deve misurare la temperatura e quando è a contatto con dell'acqua al punto triplo.

I valori della pressione che così si ottengono devono venire corretti per tenere conto delle seguenti cause d'errore:

1. Il gas che riempie lo spazio morto (e qualunque altro volume inutilizzato) è a temperatura diversa da quella del gas contenuto nel bulbo.
2. Il gas contenuto nel capillare che connette il bulbo al manometro ha un gradiente di temperatura, cioè non è a temperatura uniforme.

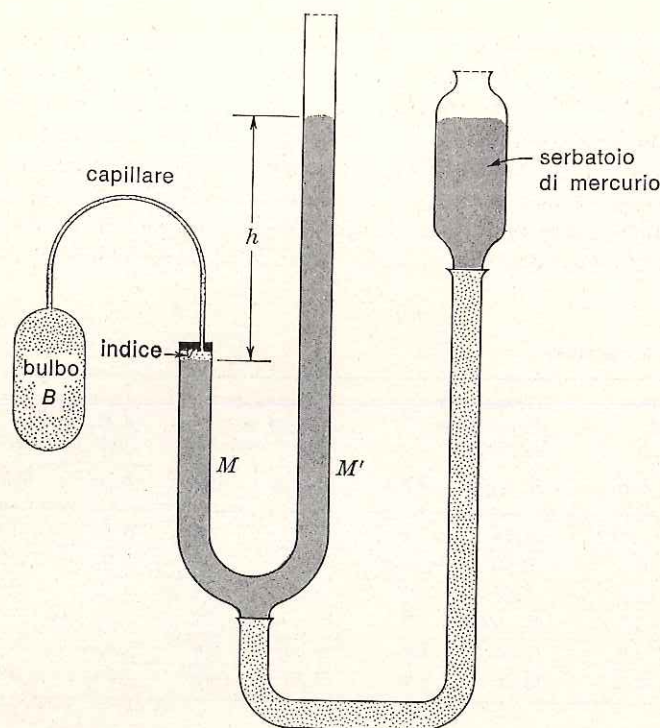


Fig. 1.7 Termometro a gas a volume costante (semplificato). Il serbatoio del mercurio può venire alzato o abbassato in modo che il menisco a sinistra tocchi sempre la punta dell'indice. La pressione nel bulbo è eguale a h più la pressione atmosferica.

3. Al variare della temperatura e della pressione, varia il volume del bulbo, del capillare e dello spazio morto.
4. Se il diametro del capillare è dell'ordine di grandezza del cammino libero medio delle molecole del gas, nel capillare si stabilisce un gradiente di pressione (effetto Knudsen).
5. Una certa quantità di gas è adsorbita nelle pareti del bulbo e del capillare, questo adsorbimento essendo tanto maggiore quanto più bassa è la temperatura.
6. Vi sono effetti dovuti alla temperatura e alla compressibilità del mercurio nel manometro.

Negli ultimi anni la progettazione dei termometri a gas ha compiuto sensibili progressi; la figura 1.8 illustra due perfezionamenti particolarmente importanti. Invece di lasciare venire a contatto direttamente il gas termometrico contenuto nel bulbo con il mercurio, si hanno due diversi gas che occupano volumi diversi: il gas termometrico che occupa lo spazio fra il bulbo e un diaframma, esercitando una certa pressione da una parte del diaframma stesso, e un gas mano-

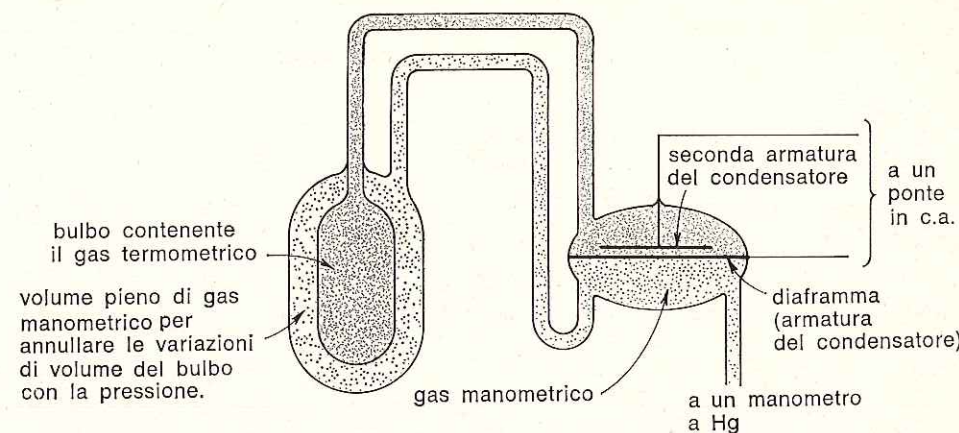


Fig. 1.8 Rappresentazione schematica di un termometro a gas utilizzato all'U. S. National Bureau of Standards. due miglioramenti apportati a un termometro a gas.

metrico che occupa lo spazio compreso fra l'altra faccia del diaframma e il manometro. Il diaframma costituisce una delle armature di un condensatore, mentre l'altra armatura è mantenuta fissa. Se la pressione esercitata su un lato del diaframma è diversa da quella che si esercita sull'altro lato, il diaframma si sposta leggermente provocando una variazione di capacità che può essere osservata tramite un ponte in corrente alternata. Attorno a 1 atm, si può mettere in evidenza una variazione di capacità di una parte per milione. Quando il diaframma è fermo, la pressione del gas manometrico eguaglia quella del gas termometrico e il manometro fornisce direttamente la pressione del gas nel bulbo.

Un altro miglioramento illustrato nella figura 1.8 consiste nel volume che circonda il bulbo e che è pieno di gas termometrico. Quando si esegue la lettura del manometro la forza risultante che si esercita sul bulbo (e che tenderebbe a deformarlo) è nulla e quindi non occorre apportare correzioni per tenere conto della variazione del volume del bulbo con la pressione.

I progressi maggiori si sono però avuti nella costruzione del manometro a mercurio. L'effetto del menisco è stato grandemente ridotto allargando i tubi, dal momento che lo spazio morto non dipende dal diametro dei tubi, come invece accadeva per gli strumenti più vecchi, del tipo di quello disegnato nella figura 1.7. Si determina la posizione del menisco del mercurio, usando questo ultimo come armatura di un condensatore la cui seconda armatura è mantenuta fissa, e misurando la capacità con un ponte in corrente alternata. Per misurare la differenza di altezza delle due colonne di mercurio si usano speciali strumenti. La pressione può essere misurata con una precisione di qualche decimillesimo di millimetro di mercurio.

È stato costruito anche un termometro a gas in cui il diaframma che separa gas termometrico e gas manometrico è posto nel bulbo stesso. Questo accorgimento ha permesso di eliminare completamente lo spazio morto.

1.10 Temperatura del termometro a gas ideale

Supponiamo di immettere nel bulbo di un termometro a gas a volume costante una certa quantità di gas in modo che la pressione P_3 del gas, quando il bulbo è immerso in acqua che si trovi al punto triplo, sia pari a 1000 mm Hg. Supponiamo ora, sempre mantenendo costante il volume V , di eseguire le seguenti operazioni:

1. Poniamo il bulbo a contatto con vapore d'acqua che sta condensando alla pressione di 1 atm, misuriamo la pressione P_s e calcoliamo

$$\theta(P_s) = 273,16^\circ \frac{P_s}{1000}.$$

2. Togliamo dal bulbo una certa quantità di gas in modo che P_3 assuma ad es. il valore 500 mm Hg, misuriamo il nuovo valore di P_s e calcoliamo

$$\theta(P_s) = 273,16^\circ \frac{P_s}{500}.$$

3. Continuiamo a togliere gas dal bulbo in modo che P_3 e P_s assumano valori sempre più piccoli (ad es. potremo fare in modo che P_3 valga successivamente 250 mm Hg, 100 mm Hg etc.). Per ogni valore di P_3 calcoliamo il valore corrispondente di $\theta(P_s)$.

4. Eseguiamo il grafico di $\theta(P_s)$ in funzione di P_3 ed estrapoliamo il valore $P_3 = 0$. Leggiamo sul grafico il valore di

$$\lim_{P_3 \rightarrow 0} \theta(P_s).$$

La figura 1.9 mostra i risultati di una serie di prove di questo tipo eseguite con quattro diversi gas per misurare $\theta(P)$ non solo del vapore d'acqua in condensazione ma anche dei vapori di zolfo in condensazione. Dai grafici si ricava che, nonostante le letture eseguite su un termometro a gas a volume costante dipendano dalla natura del gas impiegato per valori ordinari di P_3 , quando P_3 tende a zero, tutti i gas forniscono la stessa temperatura.

Possiamo quindi definire la *temperatura del termometro a gas ideale* mediante l'equazione

$$\theta = 273,16^\circ \lim_{P_3 \rightarrow 0} \left(\frac{P}{P_3} \right) \quad (V = \text{cost.}) \quad (1-11)$$

Sebbene la scala di temperatura del gas ideale sia indipendente dalle proprietà particolari di ciascun gas, essa dipende ancora dalle proprietà generali dei gas. Dal punto di vista termometrico, il gas più utile è l'elio, per due ragioni. A temperature elevate, l'elio non diffonde attraverso il platino, come viceversa accade per l'idrogeno. Inoltre l'elio è il gas che liquefa a temperatura più bassa, e quindi un termometro a elio permette di misurare temperature più basse di quelle misurabili con un termometro che utilizzi un qualunque altro gas.

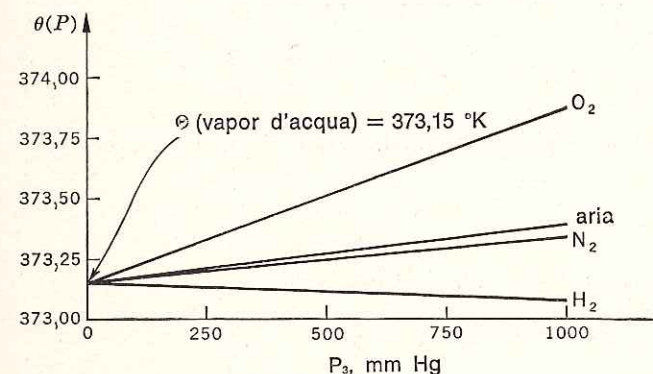
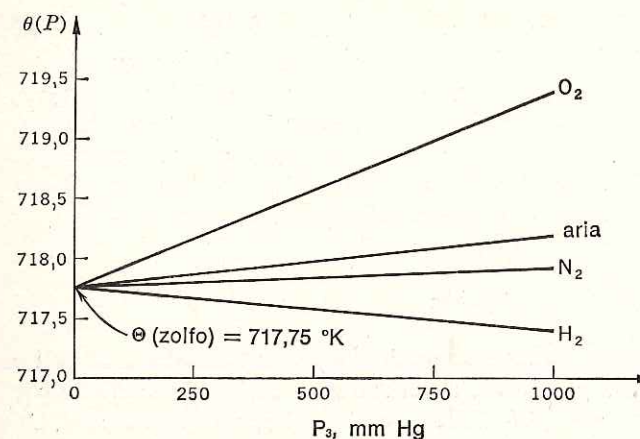


Fig. 1.9 Risultati delle letture, su un termometro a gas a volume costante, della temperatura del vapor d'acqua in condensazione, quando si usano diversi gas, per differenti valori di P_3 .

La più bassa temperatura che può essere misurata con un termometro a gas è circa $0,5^\circ\text{K}$ qualora si impieghi He^3 a bassa pressione. Non è definita per ora la temperatura $\theta = 0$.

Nel Cap. 7 introdurremo la scala di temperatura Kelvin, che è indipendente dalle proprietà di qualunque sostanza. Mostriamo che, nell'intervallo di temperatura in cui si può usare un termometro a gas, la scala del gas ideale e la scala Kelvin coincidono. Anticipando questo risultato, indicheremo la temperatura del termometro a gas ideale col simbolo $^\circ\text{K}$. Mostriamo anche, nel Cap. 7, come si definisca, nella scala Kelvin, lo zero assoluto di temperatura; fino ad allora le parole « zero assoluto » non avranno alcun senso. Va precisato a questo punto che l'affermazione, che di frequente ricorre in molti libri di fisica elementare, secondo cui, alla temperatura $\theta = 0$, cessa ogni movimento delle molecole, è del tutto sbagliata. Primo, perchè tale affermazione è legata a una particolare connessione fra il concetto macroscopico di temperatura e il concetto micro-

scopico di movimento molecolare: se vogliamo che la nostra teoria sia generale, bisogna assolutamente evitare assunzioni di questo tipo. Secondo, perché quando, in meccanica statistica, si avverte la necessità di mettere in relazione temperatura e movimenti molecolari, ci si accorge che la meccanica statistica classica deve essere modificata con l'aiuto della meccanica quantistica e che, come risultato di questa modifica, le molecole di una sostanza allo zero assoluto hanno una energia cinetica *finita*, nota come *energia del punto di zero*.

1.11 Scala di temperatura Celsius

La scala di temperatura Celsius utilizza un grado della stessa grandezza di quello della scala del termometro a gas ideale, ma il suo zero è spostato in modo che *la temperatura Celsius del punto triplo dell'acqua sia 0,01 gradi Celsius (0,01°C)*. Se dunque indichiamo con t la temperatura Celsius, si ha:

$$t = \theta - 273,15^\circ.$$

Ne segue che la temperatura Celsius t_s a cui il vapore d'acqua condensa alla pressione di 1 atm è:

$$t_s = \theta_s - 273,15^\circ.$$

Ricavando il valore di θ_s dalla figura 1.9, si ottiene:

$$t_s = 373,15^\circ - 273,15^\circ$$

cioè

$$t_s = 100,00^\circ\text{C}.$$

La misura accurata di una temperatura con un termometro a gas richiede mesi di faticoso lavoro e di calcoli matematici e quando è portata a termine costituisce un avvenimento internazionale. Essa viene pubblicata in una rivista di fisica ed eventualmente entra a far parte delle tavole delle costanti fisiche.

Nella Tabella 1.3 sono raccolti i risultati delle misure dei punti di ebollizione normali (PEN) e dei punti di fusione normali (PFN) di un certo numero di sostanze. I punti fissi che nella tabella sono classificati come principali sono usati per calibrare altri termometri secondo le modalità descritte nel paragrafo 1.14.

Si noti che fra i punti fissi principali vi sono due punti di ebollizione normale, quello dell'ossigeno e quello dell'acqua. Il punto di ebollizione normale è la temperatura alla quale un liquido è in equilibrio col suo vapore, quando questo esercita una pressione esattamente eguale a 1 atm. Per una variazione di temperatura di alcune decine di gradi. È essenziale pertanto poter controllare con precisione la pressione del vapore in modo da mantenerla costante entro qualche

Tabella 1.3 Temperature di alcuni punti fissi

<i>Punti fissi</i>		<i>Temp.</i> °C	<i>Temp.</i> °K
<i>Campione</i>	<i>Punto triplo dell'acqua</i>	0,01	273,16
Principali	PEN dell'idrogeno (punto dell'idrogeno)	-252,88	20,26
	PEN dell'ossigeno (punto dell'ossigeno)	-182,97	90,17
	Equilibrio di ghiaccio e acqua satura d'aria (punto del ghiaccio)	0,00	273,15
	PEN dell'acqua (punto del vapor d'acqua)	100,00	373,15
	PFN dello zinco (punto dello zinco)	419,51	692,66
	PFN dell'antimonio (punto dell'antimonio)	630,50	903,65
	PFN dell'argento (punto dell'argento)	961,90	1235,05
Secondari	PFN dell'oro (punto dell'oro)	1064,5	1337,65
	PEN dell'elio	-268,93	4,22
	PEN del neon	-246,09	27,09
	PEN dell'azoto	-195,81	77,35
	PFN del mercurio	-38,86	234,29
	Punto di transizione del solfato di sodio	32,38	305,53
	PEN della naftalina	217,96	491,11
	PFN dello stagno	231,913	505,00
	PEN del benzofenone	305,90	579,05
	PFN del cadmio	320,90	594,05
	PFN del piombo	327,30	600,45

decimo di millimetro di mercurio. Ovviamente questo è possibile solo nei maggiori laboratori di pesi e misure.

Anche i punti di fusione normali sono relativi alla pressione di 1 atm. Tuttavia, se la pressione che si esercita su un solido varia di 1 cm di mercurio, il punto di fusione varia solo di 0,00001 gradi circa, cosicché non si rende necessario prendere alcuna precauzione particolare. Di qui la tendenza sempre più diffusa a eliminare dai punti fissi tutti i punti di ebollizione, conservando solo punti di fusione e punti tripli.

1.12 Termometri a resistenza elettrica

Quando il termometro a resistenza ha la forma di un lungo filo sottile, esso è normalmente avvolto attorno a un sottile sostegno costruito in modo che il filo non debba sopportare eccessivi sforzi quando, raffreddandosi, si contrae. Quando le circostanze lo permettono, il filo può essere avvolto sul (o immerso nel) materiale di cui si deve misurare la temperatura. Nel campo delle temperature molto basse, i termometri a resistenza sono spesso costituiti da piccoli resistori a carbone e da cristalli di germanio (contenenti impurezze di arsenico) chiusi ermeticamente in una capsula piena di elio. Questi possono essere attac-