

## Il Principio Zero della Termodinamica

## Il Principio Zero della Termodinamica

Il cosiddetto *Principio Zero* della Termodinamica consente di definire la coordinata Temperatura, posseduta da qualsiasi sistema termodinamico.

*Due sistemi termodinamici in grado di scambiare calore sono in equilibrio termico se le loro coordinate termodinamiche non variano nel tempo.*

**Il Principio Zero della Termodinamica asserisce che se due sistemi termodinamici sono separatamente in equilibrio con un terzo, allora sono in equilibrio anche tra di loro.**

Se **A** è in equilibrio con **C**, e **B** è in equilibrio con **C**, allora anche **A** è in equilibrio con **B**.

L'equilibrio termico è perciò una **relazione di equivalenza**.

I sistemi termodinamici possono essere divisi in infiniti insiemi; ciascun insieme è composto da sistemi tutti in equilibrio termico tra loro.

## Il Principio Zero della Termodinamica

I sistemi termodinamici possono essere divisi in infiniti insiemi; ciascun insieme è composto da sistemi tutti in equilibrio termico tra loro.

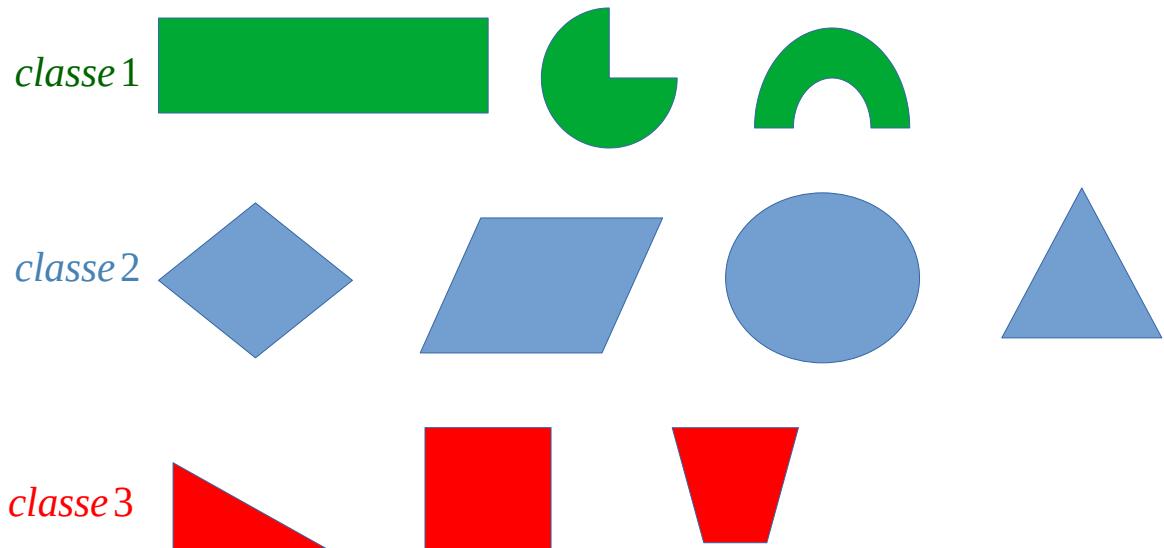
Ognuno di questi insiemi è una **classe di equivalenza**.

Ciascuna classe può essere rappresentata da un sistema, che funge da *campione* per quella classe.

È possibile numerare le classi di equivalenza.

Il numero assegnato alla classe è convenzionale, ed è detto *temperatura empirica*.

*Il Secondo Principio fornirà un'altra definizione di temperatura, ma essa avrà senso solo se prima si assume la validità del Principio Zero.*



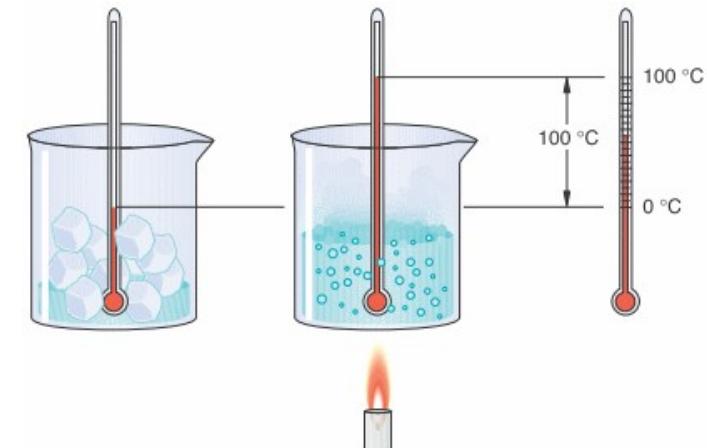
## La temperatura empirica

Il Principio Zero postula la possibilità di definire una coordinata termodinamica, detta temperatura, che esiste in qualsiasi sistema; ha quindi senso costruire un *termometro*, ossia uno strumento in grado di misurarla.

Preventivamente, va definita una *scala* di temperatura. Ad esempio, la scala Celsius fissa la temperatura di 0 °C al punto triplo dell'acqua (ossia punto in cui l'acqua congegna) e 100 °C per l'acqua bollente a 1 atm. La scala Fahrenheit invece assume 32 °F per il punto triplo e 212 °F per l'acqua bollente.

Una volta definita una scala di temperatura, si deve trovare un sistema dotato di una buona *proprietà termometrica*, ossia una coordinata termodinamica strettamente ed inequivocabilmente correlata alla temperatura empirica.

Ad esempio, nel termometro a liquido (mercurio), si considera un bulbo contenente un liquido che, riscaldato, può risalire una cannula a vuoto. La posizione raggiunta è funzione della temperatura, e anzi serve da definizione della scala. La temperatura empirica si indica con  $\theta$ .



**Nota: molti liquidi hanno un comportamento regolare; cambiando liquido, a parità di punti estremi, la scala potrebbe variare nel mezzo! Vedremo che i gas sono più affidabili (ma sicuramente meno comodi).**

## La temperatura empirica e i termometri a gas

I gas molto rarefatti hanno un comportamento comune: la pressione varia con la temperatura, e indipendentemente dal tipo di gas, **ma purché siano rarefatti** (ossia poco densi), si vede che:

$$\frac{p_{\text{gas}-A}(\theta)}{p_{\text{gas}-A}(0^\circ C)} = \frac{p_{\text{gas}-B}(\theta)}{p_{\text{gas}-B}(0^\circ C)}$$

Ossia: prendiamo sia per il gas A che per il gas B come riferimento la pressione assunta, **a volume costante**, quando ciascun gas è in equilibrio con un bagno di ghiaccio fondente; alla temperatura  $\theta$  accade che il rapporto tra le pressioni misurate e quelle di riferimento è uguale per entrambi i gas.

Ossia: se la pressione del gas A è raddoppiata/triplicata/quadruplicata, anche quella del gas B è raddoppiata/triplicata/quadruplicata.

$$\theta := 273,15^\circ K \frac{p}{p_{(0^\circ C)}}$$

## La temperatura empirica e i termometri a gas

Allora è conveniente definire la temperatura empirica proprio con i termometri a gas:

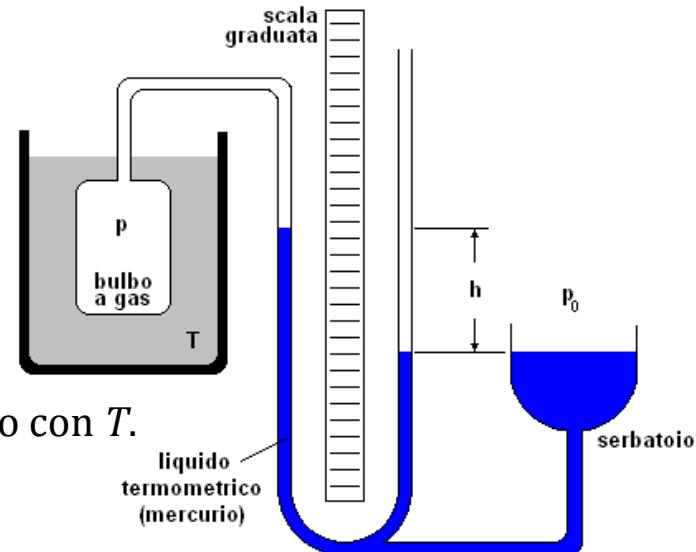
$$\theta := 273,15 \text{ } ^\circ K \frac{p}{p_{(0^\circ C)}}$$

La scelta della costante è dovuta all'osservazione, sperimentale, che a  $0 \text{ } ^\circ \text{K} = -273,15 \text{ } ^\circ \text{C}$ , le pressioni di tutti i gas sembrano andare a zero. Così la scala Kelvin ha uno zero naturale. Il grado Kelvin è uguale al grado Celsius.

Questa definizione di temperatura appare semplicemente *comoda*.

In realtà, per le proprietà fisiche dei gas, vedremo che numericamente questa coincide con la *temperatura termodinamica assoluta*, che indichiamo con  $T$ .

Nel seguito, confonderemo deliberatamente  $T$  e  $\theta$ , come avviene in quasi tutte le applicazioni pratiche.



## Dilatazione termica

Solidi e liquidi, all'aumentare della temperatura, si dilatano.

All'aumentare della temperatura aumenta l'eccitazione termica, ed atomi e molecole tendono a distanziarsi perché aumenta l'ampiezza dei loro moti oscillatori.

In generale, si può scrivere che per una dilatazione termica lineare si ha:

$$L(T) = L_0(1 + \alpha T)$$

Se la dilatazione coinvolge tutti e tre gli assi, abbiamo:

$$\begin{aligned} V(T) &= L_x(T)L_y(T)L_z(T) = L_{0x}(1 + \alpha T)L_{0y}(1 + \alpha T)L_{0z}(1 + \alpha T) = V_0(1 + \alpha T)^3 \simeq V_0(1 + 3\alpha) \\ (1 + \alpha T)^3 &= 1 + 3\alpha + 3\alpha^2 + \alpha^3 T^3 \\ \text{se } \alpha &\ll 1, \simeq V_0(1 + 3\alpha) \end{aligned}$$

Il coefficiente di dilatazione cubica è il triplo di quello lineare

Richiami ed argomenti correlati

## TERMODINAMICA



## La Termodinamica

Ci sono due punti di vista che dobbiamo conciliare, quello macroscopico e quello microscopico.

Dal punto di vista macroscopico, abbiamo bisogno di una descrizione di fenomeni che non si limitano al moto dei corpi, ma alla modificazione di loro proprietà che possono essere descritte quantitativamente. Storicamente, la *termodinamica*, ossia lo studio degli scambi e delle conversioni del *calore*, è nata così. Anche le prime applicazioni ingegneristiche, che hanno stravolto la nostra tecnologia e quindi la società, sono nate da uno studio macroscopico.

Dal punto di vista microscopico, oggi sappiamo che la materia è fatta di atomi organizzati in molecole e/o cristalli oppure in conglomerati amorfi. Non è praticamente possibile studiare questi stati organizzati risolvendo le equazioni del moto per ciascuno dei costituenti. Tuttavia è possibile derivare grandezze medie o totali di questi insiemi di costituenti. Questo è il compito della *meccanica statistica*, che raccorda la dinamica dei singoli costituenti alle proprietà dell'insieme. Il requisito, in questo caso, è che i costituenti siano in numero sufficiente da rendere trascurabili le fluttuazioni spaziali e temporali.

## La Termodinamica

Abbiamo bisogno di partire da definizioni precise e di validità generale.

Definizioni:

**Lavoro = prodotto scalare di una forza per lo spostamento del suo punto di applicazione.**

**Energia = capacità di un corpo o di un sistema di produrre lavoro.**

Il motivo per cui la termodinamica si studia subito dopo la meccanica è che ha bisogno di queste definizioni, che provengono dalla meccanica, come fondamenta.

L'esperienza mostra che un corpo o sistema può acquisire o cedere energia in due modi:

- 1) subendo lavoro dall'ambiente o effettuando lavoro sull'ambiente – quindi **scambiando lavoro**;
- 2) senza subire o effettuare lavoro – quindi **scambiando calore**.

**Calore = scambio di energia senza effettuazione di lavoro.**

## La Termodinamica

*Attenzione: su alcuni (discutibili) testi si trovano fantasiose e vaghe definizioni di energia termica, calore, agitazione termica di particelle. Sono pessime definizioni perché concettualmente scorrette e di validità limitata solo ad alcuni casi. Una definizione deve essere chiara, valida sempre e non richiedere concetti o conoscenze che non siano già stati definiti.*

*L'energia di un corpo o sistema nel riferimento del suo centro di massa è una. Non ci sono "diverse" energie e non c'è bisogno di introdurre differenziazioni.*

In ogni problema di termodinamica, va definito chiaramente e senza ambiguità qual è il **sistema termodinamico**, quale il suo **volumen di controllo**, quale la sua **superficie di controllo**.

Tutto ciò che non è compreso nel volume di controllo fa parte dell'**ambiente**.

Nello studio della termodinamica ci si riferisce sempre al sistema di riferimento del centro di massa del sistema termodinamico. Il moto rispetto ad altri corpi o sistemi non è termodinamicamente rilevante.

## La Termodinamica

Un sistema termodinamico può ammettere o no scambi di massa con l'ambiente.

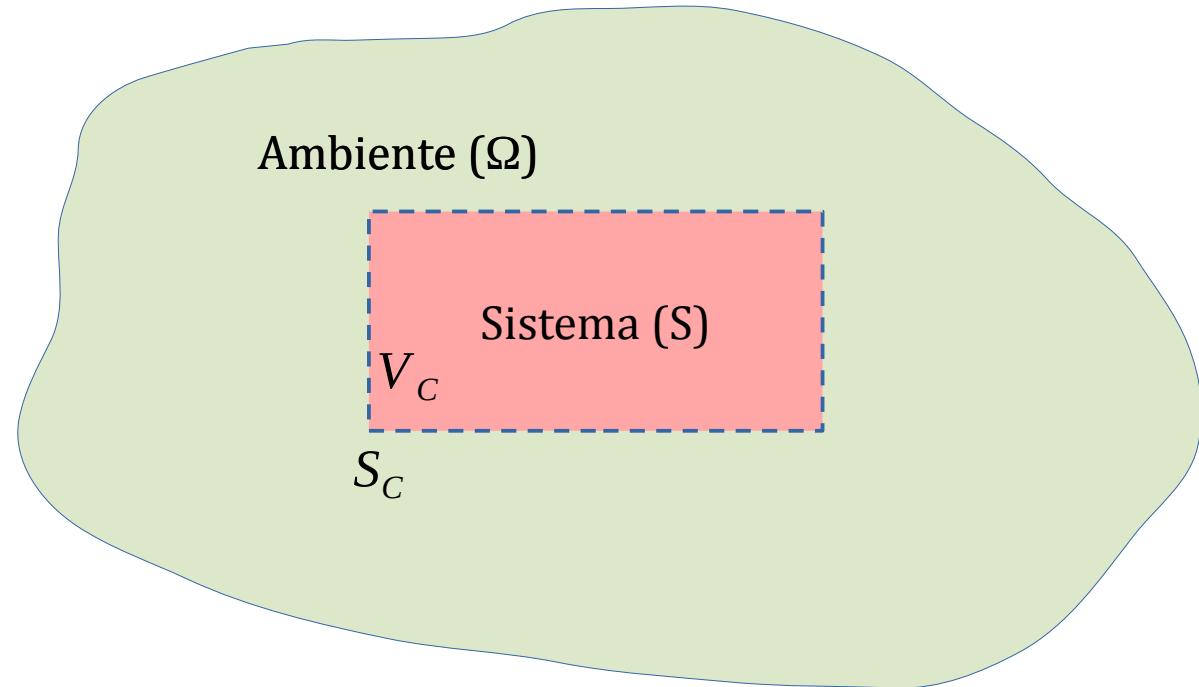
Nel primo caso si dice *sistema aperto*; se non ne ammette si dice *sistema chiuso*.

Un sistema chiuso che non può scambiare neanche energia con l'ambiente si dice *isolato*.

Le grandezze fisiche (coordinate termodinamiche) che descrivono un sistema termodinamico sono di due tipi:

1) *estensive*, se sono proporzionali alla massa del sistema (la massa è estensiva, ovviamente) – per es. Volume, Energia, ecc.

2) *intensive*, se non sono proporzionali alla massa – per es. Pressione, Temperatura



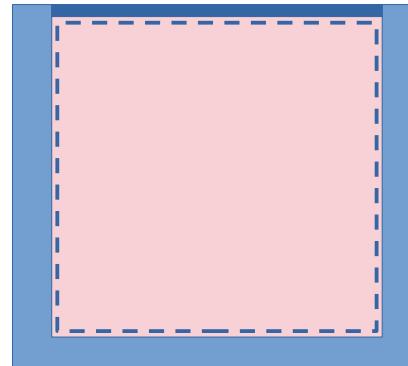
Si dice che un sistema termodinamico è in un certo stato termodinamico se **tutte** le sue coordinate termodinamiche estensive sono ben definite e tutte le grandezze intensive hanno lo stesso valore in ogni punto del sistema.

## La Termodinamica

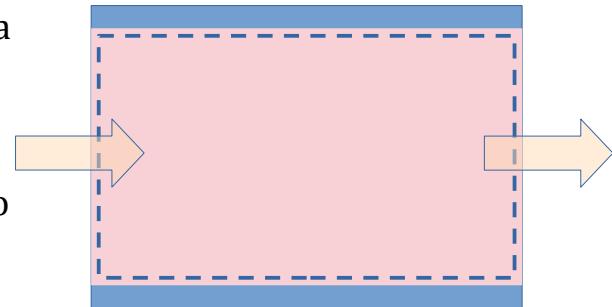
L'equilibrio termodinamico è una condizione che richiede:

- 1) *Equilibrio meccanico*: devono essere in equilibrio le forze che possono cambiare le coordinate termodinamiche, quindi non c'è lavoro.
- 2) *Equilibrio termico*: gli scambi netti di calore sono nulli.
- 3) *Equilibrio chimico*: gli scambi netti di materia sono nulli e le specie chimiche non variano in quantità e qualità.

Un gas in un cilindro con stantuffo mobile e con pareti adiabatiche (“che non permettono scambi di calore”) e alla stessa pressione dell’ambiente è un sistema chiuso in equilibrio termodinamico



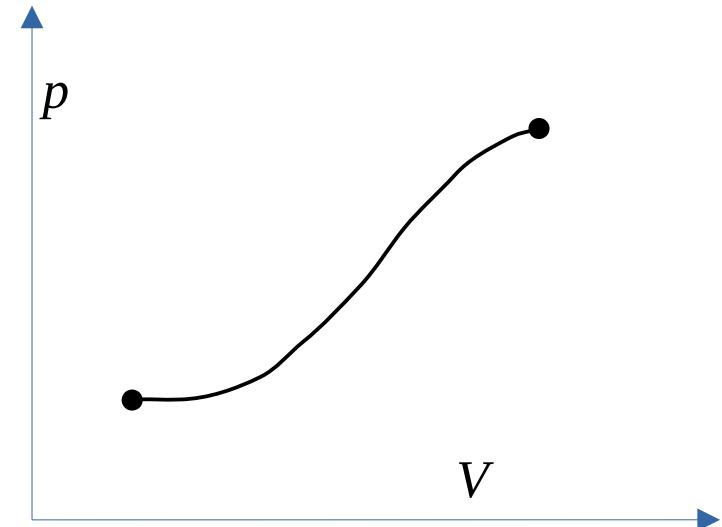
Un tratto di tubo adiabatico a pressione e temperatura costanti in cui fluisce un gas senza trasformazioni chimiche è un sistema aperto in equilibrio termodinamico



## La Termodinamica

Trasformazione termodinamica: un processo durante il quale una o più coordinate termodinamiche di un sistema cambia(no) di valore

In una trasformazione *quasistatica* i valori delle coordinate termodinamiche sono sempre ben definiti in tutto il sistema: è così lenta che non vi sono effetti transitori termodinamicamente rilevanti. Le fluttuazioni sono di entità così modesta da poter essere ignorate (ad esempio onde di pressione dovute al moto di un pistone mobile).

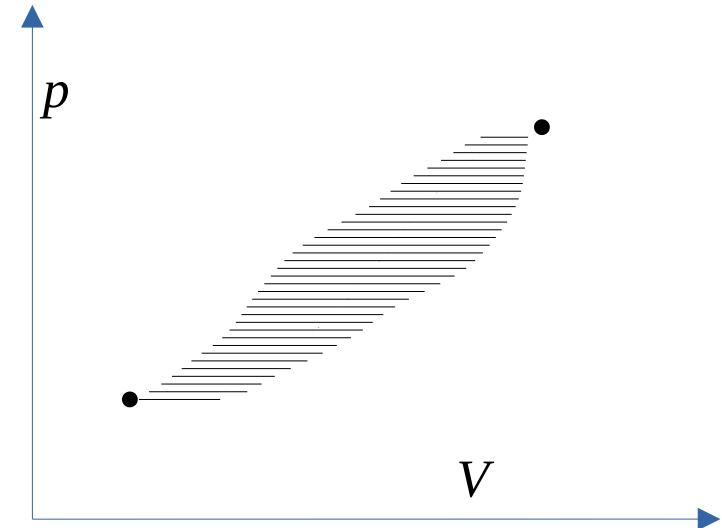


## La Termodinamica

Trasformazione termodinamica: un processo durante il quale una o più coordinate termodinamiche di un sistema cambia(no) di valore

In una trasformazione non *quasistatica* i valori delle coordinate termodinamiche non sono univoci o sono proprio indefiniti, tranne che nel punto iniziale e finale.

Ad esempio possono esistere gradienti di temperatura, onde di pressione, combustioni parziali, ecc.



## La Termodinamica

Una trasformazione termodinamica è **reversibile** se può essere ripercorsa all'indietro, riportando sia il sistema che l'ambiente nello stato iniziale.

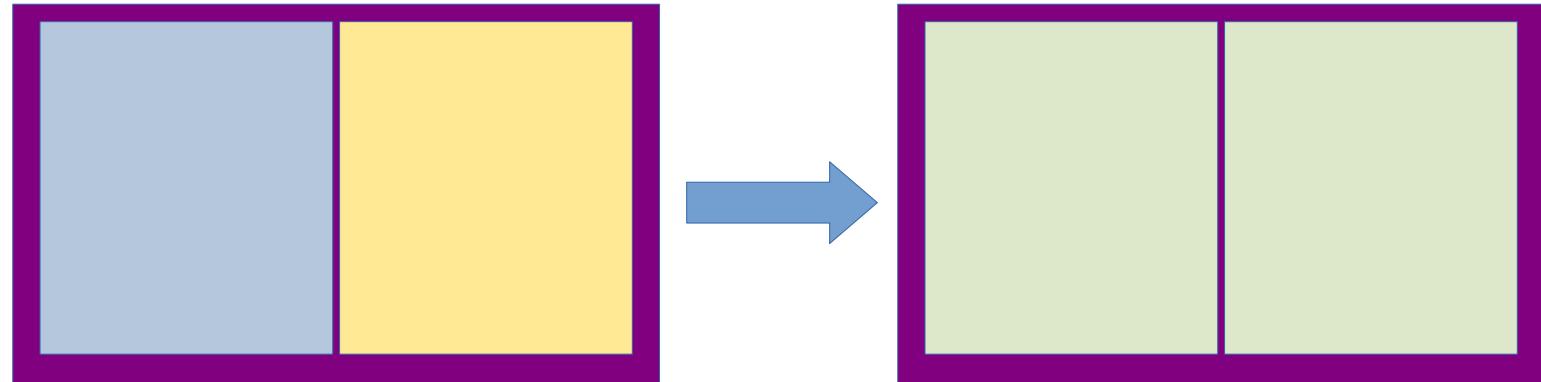
Una trasformazione termodinamica che non sia reversibile si dice **irreversibile**.

Una trasformazione non quasistatica non può essere reversibile.

Una trasformazione quasistatica *potrebbe* essere reversibile (ma non è detto).

Esempio di trasformazione quasistatica irreversibile:  
miscelazione di due gas attraverso una membrana permeabile ad entrambi.

Si possono separare i gas, inserendo una membrana selettiva e pompando il gas.



Il sistema torna allo stato iniziale, ma l'ambiente evidentemente no a causa del consumo di risorse ed energia.

## La Termodinamica

Una trasformazione termodinamica è **reversibile** se può essere ripercorsa all'indietro, riportando sia il sistema che l'ambiente nello stato iniziale.

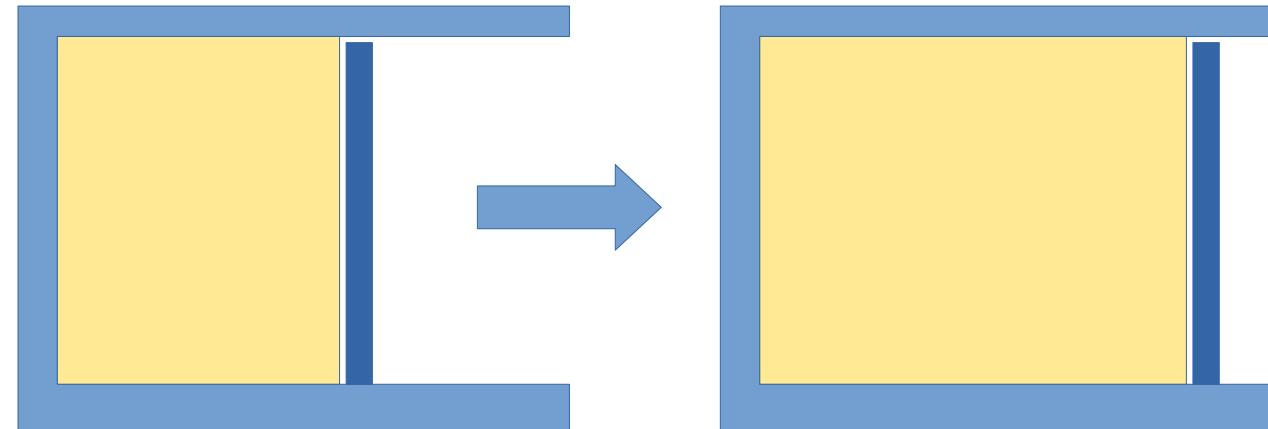
Una trasformazione termodinamica che non è reversibile si dice **irreversibile**.

Una trasformazione non quasistatica non può essere reversibile.

Una trasformazione quasistatica *potrebbe* essere reversibile (ma non è detto).

Esempio di trasformazione quasistatica reversibile:  
un gas in un recipiente adiabatico con un pistone mobile si espande in conseguenza della diminuzione di temperatura dell'ambiente.

Riportando l'ambiente alla temperatura originale il gas viene ricompresso



## La Termodinamica

Una trasformazione termodinamica è **reversibile** se può essere ripercorsa all'indietro, riportando sia il sistema che l'ambiente nello stato iniziale.

Una trasformazione termodinamica che non è reversibile si dice **irreversibile**.

Una trasformazione non quasistatica non può essere reversibile.

Una trasformazione quasistatica *potrebbe* essere reversibile (ma non è detto).

In generale, se vi sono fenomeni dissipativi o di aumento del disordine, anche una trasformazione quasistatica è irreversibile.

In pratica non si realizzano mai trasformazioni completamente reversibili, ma sono una buona approssimazione per alcuni fenomeni e consentono di stabilire parametri di confronto oggettivi.