

Principio zero della termodinamica

- gli stati di equilibrio termico godono della particolare proprietà che i sistemi all'equilibrio termico tra loro condividono una stessa grandezza fisica, detta " **temperatura empirica** "

ma come si può misurare una grandezza fisica della quale si postula l'esistenza, ma di cui non si conosce nulla ?

chiaramente non sappiamo misurarla direttamente ma se constatiamo

che il suo variare è in qualche modo correlata alle variazioni di un'altra grandezza

fisica nota possiamo stimare le **variazioni** della **grandezza incognita**

misurando le **variazioni** della **grandezza nota**

e' una constatazione empirica che per la maggior parte delle sostanze

se si opera a *pressione* costante il volume dei corpi aumenta con la temperatura

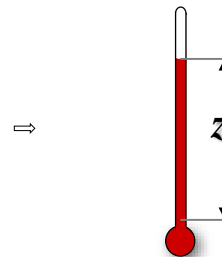
Nota Bene: il volume non e' l'unica scelta possibile altra possibilita' e' per es.
la resistenza elettrica

Procedura empirica per la misura della temperatura

si individua uno specifico fenomeno fisico che appaia dipendere dalla temperatura

⇒ storicamente → *dilatazione termica dei liquidi*

si realizza un sistema termodinamico di riferimento detto *termometro* descritto da una sola coordinata termodinamica (z) detta *caratteristica termometrica*



z → *caratteristica termometrica*

arbitrariamente si stabilisce quale sia la *funzione termometrica* → si stabilisce quale sia l'espressione matematica della relazione $T_\theta \equiv \theta = \tau(z)$

la scelta ragionevolmente più semplice è di assumere che la dipendenza sia lineare → che sia del tipo $T_\theta = a \cdot z + b$ **arbitrario**
 ⇒ ma anche una relazione semplice comporta complicazioni ad es. implica che per la taratura necessitino due punti fissi → due distinti fenomeni fisici di riferimento

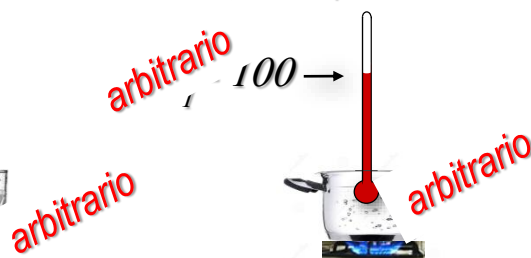
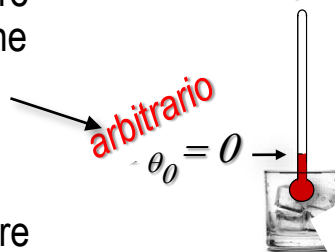
arbitrariamente si definisce una procedura per la *taratura* del termometro

sceglie lo zero della scala di temperatura

⇒ equivalente a scegliere dove collocare l'origine degli assi cartesiani

ghiaccio puro in equilibrio con acqua satura d'aria alla pressione di 1 atm

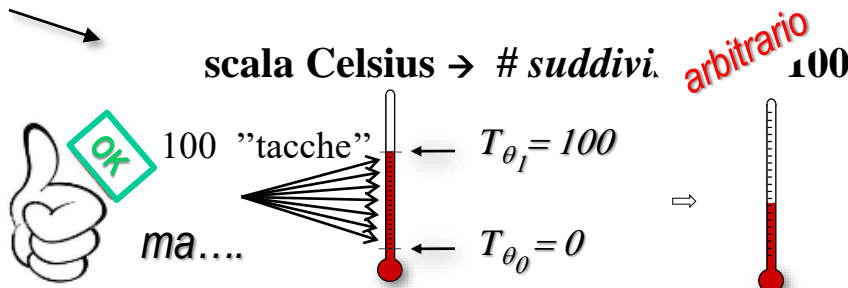
acqua in equilibrio con il vapore puro alla pressione di 1 atm



arbitrariamente si stabilisce una procedura per la *graduazione* del termometro

definizione del grado di temperatura

⇒ equivalente a scegliere quale unità di misura della lunghezza sia da riportare sugli assi (*)



per misurare la temperatura di un corpo lo si pone in contatto termico con il termometro e si attende che venga raggiunto l'equilibrio termico

(*) la temperatura empirica viene misurata con una **'scala di misura'** e non con un **'unità di misura'**

la natura empirica della procedura genera una serie di problematiche di ordine

”pratico”

proliferazione delle scale termometriche ⇒
 Celsius (°C)
 Reaumur (°r)
 Fahrenheit (°F)
 Rankine (°R)

”tecnico”

nell’operazione di misura della temperatura il termometro perturba il sistema perciò la massa del termometro deve essere resa trascurabile rispetto alla massa del sistema

Scale termometriche	Celsius (°C)	Reaumur (°r)	Fahrenheit (°F)	Rankine (°R)
fenomeno fisico utilizzato	dilatazione termica di un liquido	dilatazione termica di un liquido	dilatazione termica di un liquido	dilatazione termica di un liquido
dipendenza funzionale	lineare : $t_C = az + b$	lineare : $t_C = az + b$	lineare : $t_C = az + b$	lineare : $t_C = az + b$
# punti fissi	2	2	2	2
taratura della scala punto fisso inferiore (zero della scala)	0 °C ghiaccio fondente	0 °r ghiaccio fondente	32 °F origine: 0°F ghiaccio fondente e sale	491.688 (°R) punto triplo dell’acqua
taratura della scala punto fisso superiore	100 °C punto di ebollizione H_2O	80 °r punto di ebollizione H_2O	212 °F in origine: 96 °F temp. del sangue (equino)	671.67 °R punto di ebollizione H_2O
graduazione scala (# suddivisioni)	100	80	180 in origine (96)	180
funzione termometrica	$t_C = 100 \frac{z - z_0}{z_{100} - z_0}$	$°r = 1.25 * °C$	$°F = 1.80 * °C + 32$ $°F = 2.25 * °r + 32$	$°R = 1.80 * °C + 491,67$ $°R = 2,25 * °r + 491,67$ $°R = °F + 459,67$

”metodologico”

quale sia la vera forma dipendenza funzionale della della caratteristica termometrica z dalla temperatura non e' noto a priori e questo genera un serio problema di fondo: l'impossibilita' di determinare univocamente la temperatura di un corpo perche' mentre la funzione termometrica si assume lineare per definizione la dilatazione termica nei materiali e' lineare solo in prima approssimazione

→ se si misurano temperature al di fuori dell'intervallo di taratura del termometro la temperatura di uno stesso corpo risulta diversa a seconda della sostanza utilizzata nel termometro

soluzione: utilizzo di leggi fisiche (*leggi dei gas perfetti*) e del termometro a gas a volume costante

”metrologico”

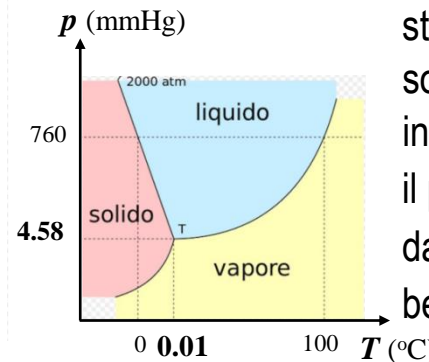
il campione di una grandezza fondamentale deve essere **stabile** e **riproducibile** mentre la temperatura di ebollizione dell'acqua varia sensibilmente con la pressione atmosferica 10 mmHg ~ alcune decine di °C

soluzione: **taratura con un solo punto fisso** (procedura adottata dopo il 1954)

$$T_{\theta} = az$$

fenomeno fisico di riferimento:

punto triplo dell'acqua



stato termodinamico in cui le fasi liquida, solida e gassosa dell' H₂O coesistono in equilibrio dinamico tra loro il punto triplo dell'acqua e' determinato da valori di temperatura e di pressione ben definiti: **0.01 °C** e **4.588 mmHg**

ciò ha portato ad una particolare scala termometrica per la misura della temperatura: **la scala Kelvin (K)**

detta anche **”temperatura assoluta”** graduazione della scala K → la stessa della scala °C → $1 K = 1^{\circ}C$

funzione termometrica $T_K = \frac{273.16}{z_{pt}} z$ conversione Kelvin → Celsius $^{\circ}C = K - 273.15$

perche' 273.15 ?

per i gas ideali (perfetti) vale, tra le altre, la seconda legge di Gay-Lussac isocora

$$p = p_0 \left(1 + \frac{t_C}{\alpha_0} \right) \quad \text{sperimentalmente si misura } \alpha_0 \quad \text{e riesce } \rightarrow \quad \alpha_0 = 273.15 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Termometro a gas a volume costante

la seconda legge di Gay-Lussac isocora fornisce la funzione termometrica e per la

costruzione della scala Celsius si utilizza il **termometro a gas rarefatto a volume costante**

data una quantità costante ($n = \text{costante}$) di gas reale mantenuta a volume costante

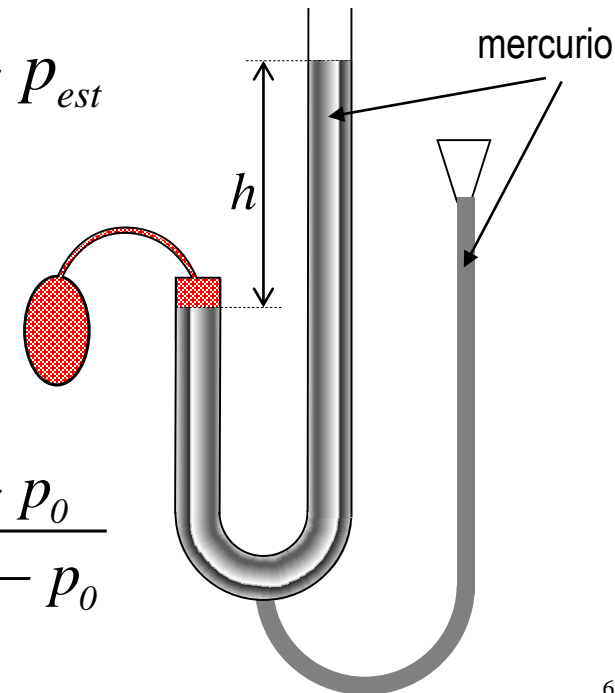
l'acquisizione o la cessione di calore determinano una variazione della pressione del gas

h misura la differenza di pressione tra gas e ambiente $h \propto p - p_{est}$

sfruttando la seconda legge di Gay-Lussac isocora

si assume una relazione lineare del tipo:

$$t = a p + b \quad \begin{cases} 0 = a p_0 + b \\ 100 = a p_{100} + b \end{cases} \quad \text{da cui} \quad t_C = 100 \frac{p - p_0}{p_{100} - p_0}$$



ma legge di Gay Lussac isocora \rightarrow gas *perfetto* e gas **reale** \neq gas perfetto

gas **reale** \approx gas perfetto $\left\{ \begin{array}{l} \text{ad alta temperatura} \\ \text{a bassa pressione} \end{array} \right. \Rightarrow$ qualunque sia il gas reale usato si deve operare a bassissima pressione

in pratica il valore finale della temperatura si ottiene tramite una successione

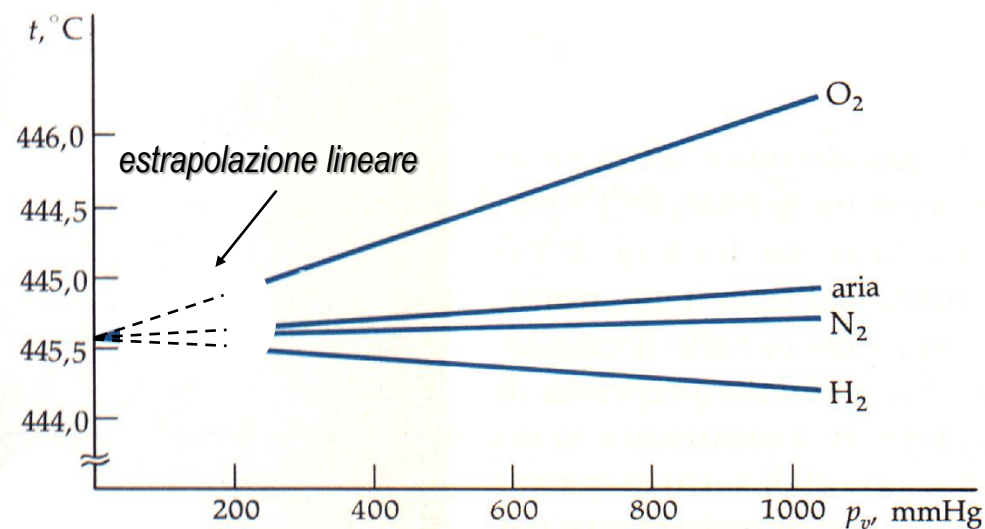
di misure fatte a pressioni decrescenti e ad una estrapolazione lineare a $p_0 \rightarrow 0$

ossia a pressione del gas nel bulbo nulla \Rightarrow

$$t_C = \lim_{p_0 \rightarrow 0} 100 \frac{p - p_0}{p_{100} - p_0}$$

$$= \lim_{p_0 \rightarrow 0} 100 \frac{p - p_0}{p_0 \left(1 + \frac{100}{\alpha_0}\right) - p_0}$$

$$= \lim_{p_0 \rightarrow 0} \alpha_0 \left(\frac{p}{p_0} - 1\right)$$



temperatura del punto di ebollizione dello zolfo misurata con un termometro a gas a volume costante

in conclusione

$$t_C = \lim_{p_0 \rightarrow 0} 273.15 \left(\frac{p}{p_0} - 1\right)$$

ma ogni volta che si riduce la pressione del gas nel bulbo per fare una misura si deve ritardare il termometro... alla fine si verifica sperimentalmente che la misura della temperatura così ottenuta è indipendente dal tipo di gas contenuto nel bulbo

ma, e ancora più importante : le proprietà dei gas rarefatti suggeriscono l'esistenza di una *temperatura limite* :

dato che il minimo valore della pressione è nullo $\rightarrow p(\min) = 0$ qualunque sia il valore (fisso) di p_0 si ha

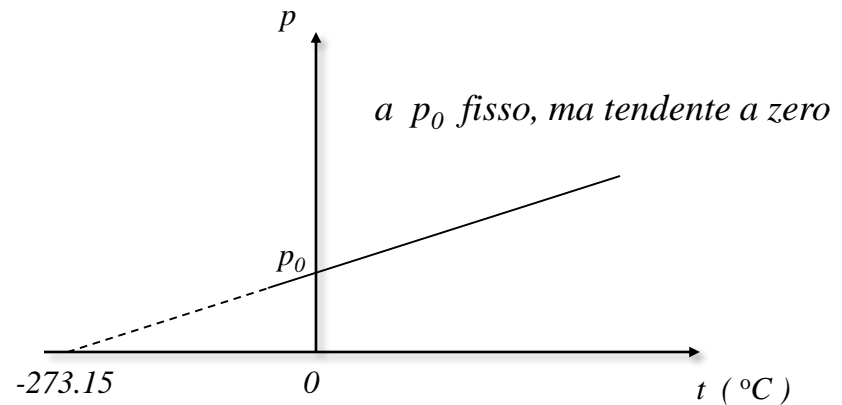
$$t_C(\min) = \lim_{p_0 \rightarrow 0} \alpha_0 \left(\frac{p(\min)}{p_0} - 1 \right) \quad \Rightarrow \quad t_C(\min) = \lim_{p_0 \rightarrow 0} \alpha_0 \left(\frac{0}{p_0} - 1 \right) \\ = -\alpha_0 = -273.15 \text{ } ^\circ\text{C}$$

temperatura che può essere assunta come *zero assoluto* delle temperature

mantenendo la stessa spaziatura tra i gradi, si ottiene $T_K \equiv T = t_C + \alpha_0 = t_C + 273.15$

"scala Kelvin" o **"scala assoluta"** delle temperature o semplicemente **"temperatura assoluta"**

Determinazione empirica del valore di α



Nota Bene : se $T_K = t_C + \alpha_0 \rightarrow t_C = T_K - \alpha_0$

e la seconda legge di Gay-Lussac isocora $p = p_0 \left(1 + \frac{t_{\text{°C}}}{\alpha_0} \right)$

diviene $p = p_0 \frac{T_K}{\alpha_0}$

Punto triplo dell'acqua

si pone un po' di acqua distillata in un bulbo *rigido* sigillato in cui viene tolta tutta l'aria e si mette il bulbo a contatto con una sostanza refrigerante fino a formare un sottile strato di ghiaccio

➤ all'equilibrio all'interno del bulbo si ha la coesistenza delle tre fasi dell'acqua

liquida, solida e gassosa ad temperatura ben definita : **0.01 °C** ovvero **273.16 °K**
 indipendente dalla pressione esterna

la pressione nel bulbo inizialmente sotto vuoto

si porta a **4.588** mm di mercurio (= 611.7 Pa = 0.0604 atm)

in conclusione: la *funzione termometrica* per la scala Kelvin delle temperature e'

$$T = az + b \quad \left\{ \begin{array}{l} b = 0 \\ 273.16 = a z_{pt} \end{array} \right. \Rightarrow a = \frac{273.16}{z_{pt}} \quad \text{quindi} \quad T = \frac{273.16}{z_{pt}} z$$

Dilatazione termica in solidi e liquidi

a *pressione* costante il volume dei corpi aumenta con la temperatura e per piccole variazioni

ΔT di temperatura la variazione Δl di lunghezza del corpo e' proporzionale a ΔT

$$\Delta l = \lambda l \Delta T \quad \Rightarrow \quad \lambda = \frac{1}{l} \frac{dl}{dT} \quad \lambda \text{ e' il coefficiente di dilatazione termica lineare}$$

Nota Bene : in generale λ dipende dalla temperatura, ossia : $\lambda \equiv \lambda(T)$

il coefficiente di dilatazione volumetrica e' definito come $\alpha = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}$ o piu' correttamente

come

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

se il corpo e' omogeneo ed isotropo, arrestandosi al primo ordine, si ha : $\alpha \approx 3\lambda$

Backup Slides