

# Sintesi - Capitolo 8

## I sistemi termodinamici

La **termodinamica chimica**, scienza nata per studiare gli scambi di calore e i fenomeni connessi, ha assunto un'importanza sempre maggiore in quasi tutti i campi della fisica e della chimica, fino a diventarne uno dei cardini.

In chimica, tra l'altro, consente di prevedere se una reazione avverrà spontaneamente o meno.

### Sistema termodinamico, contorno del sistema e ambiente esterno

Danno luogo a un *sistema termodinamico* due o più sostanze che possono reagire tra loro (**sistema chimico**) oppure che possono essere chimicamente inerti (**sistema fisico**).

Un sistema viene detto:

- **Isolato**, se non può scambiare né energia né materia con l'ambiente
- **Chiuso**, se può scambiare energia ma non materia
- **Aperto**, se può scambiare sia energia sia materia.

Si definisce *contorno del sistema* la superficie che lo delimita, mentre l'*ambiente esterno* è identificabile con tutto il resto dell'Universo.

### Funzione di stato del sistema

Una grandezza del sistema il cui valore dipende solo dallo stato del sistema stesso, e non dal modo con cui tale stato viene raggiunto, prende il nome di *funzione di stato del sistema*.

Le **grandezze estensive** dipendono dalla quantità di materia presente nel sistema (per esempio, il volume), a differenza delle **grandezze intensive** (per esempio, la temperatura).

### Trasformazione

Per *trasformazione* si intende un cambiamento del sistema.

Essa può essere:

- **Chiusa**, se lo stato finale e quello iniziale del sistema coincidono, cosa che può comportare comunque scambi termici e dinamici con l'ambiente
- **Aperta**, se lo stato finale e quello iniziale del sistema non coincidono
- **Reversibile**, se avviene in assenza di **attriti** e in modo che i valori assunti da tutte le grandezze in un preciso istante differiscano da quelli assunti nell'istante precedente e in quello successivo per quantità infinitamente piccole (**processi quasi statici**).

Si tratta di condizioni che nella realtà non esistono, sebbene ci si possa approssimare abbastanza a esse. Tuttavia, consentono di utilizzare strumenti matematici molto potenti e, tutto sommato, non eccessivamente complicati (**calcolo infinitesimale**).

Il trucco sta nel fatto che, applicando tali condizioni irreali a funzioni di stato, data la particolare natura di queste, otteniamo comunque risultati corretti

- **Irreversibile**, se non risponde ai requisiti della trasformazione reversibile. Tutte le trasformazioni reali sono irreversibili. Ciò non significa che non si possano ricreare le condizioni iniziali di un sistema, ma solo che questo lascia inevitabilmente qualche traccia (per esempio, nell'ambiente).

## Convenzione dei segni

In generale si assume il **criterio misto**, che prevede il segno positivo per il calore che entra nel sistema e per il lavoro compiuto dal sistema, mentre il segno negativo per il calore che esce dal sistema e per il lavoro compiuto sul sistema stesso.

## Principio zero della termodinamica

Secondo il *principio zero della termodinamica*, due corpi in equilibrio termico con un terzo, sono in equilibrio termico tra loro.

La condizione perché due corpi si trovino in equilibrio termico è che abbiano la stessa temperatura.

I principi della termodinamica sono fatti non dimostrabili, che nessuno finora ha mai potuto contraddire. Possiedono una storia alquanto curiosa, che non può ricevere un adeguato approfondimento in questa sede; basti ricordare che, dei quattro principi, per primo è stato riconosciuto come tale il secondo, seguito dal primo, e poi dallo zero, mentre il terzo è stato definito per quarto e, tutto sommato, non è neanche un vero e proprio principio.

Eccone una enunciazione in forma generale, mentre la loro analisi verrà affrontata nei capitoli successivi:

- **Primo principio:** l'energia dell'Universo è costante. Questo principio asserisce: l'esistenza della funzione di stato **energia interna** ( $U$ ); l'esistenza di un'equivalenza tra calore e lavoro (James Joule dimostrò che  $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$ ); e che, una volta messo in moto un evento, non si può ricavare più energia di quella presente all'inizio.
- **Secondo principio:** non è possibile trasformare integralmente il calore in lavoro. Ciò implica l'esistenza della funzione di stato **entropia**, la quale, in una trasformazione che avviene in un sistema isolato, può solo crescere. Ne consegue che l'entropia dell'Universo, essendo questo l'unico sistema davvero isolato, aumenta continuamente.  
Una volta messo in moto un evento non si può ottenere tutto il lavoro utile che corrisponderebbe alla quantità di energia presente: essa in parte rimane o comunque si converte in calore.
- **Terzo principio:** l'entropia di un cristallo perfetto a  $0 \text{ K}$  è zero. Un altro possibile enunciato asserisce che non è possibile raggiungere la temperatura di  $0 \text{ K}$  con un numero finito di cicli di raffreddamento.