

## CALORIMETRIA E TERMODINAMICA

La termodinamica studia gli scambi di energia meccanica e termica.

### CALORE

Il **calore** è una forma energia che viene scambiata fra corpi a temperature diverse. La quantità di calore si indica con il simbolo  $Q$  e ha come unità di misura la caloria.

Una **caloria** è l'energia necessaria per innalzare di un grado la temperatura di un grammo di acqua.

Il calore non è una caratteristica propria dei corpi.

### PRINCIPI DI EQUIVALENZA TRA CALORE E LAVORO

Tramite l'**esperienza di joule** si è visto che il rapporto tra il lavoro e la quantità di energia è costante e vale 4.186 Joule/cal. Questo valore è l'equivalente meccanico della caloria.

$$\frac{L}{Q} = \text{costante} = 4,186 \frac{\text{joule}}{\text{cal}}$$

Da quanto si è appena affermato si può dire che  $1 \text{ cal} = 4.186 \text{ joule}$ .

Proprio per quanto espresso in precedenza si definisce il calore come forma di energia e di conseguenza possiede nel SI l'unità di misura della cal. Solo nel calcolo del valore energetico si utilizza la caloria.

### PROPAGAZIONE DEL CALORE

Il calore si propaga da un corpo a un altro in tre modi:

1. **Conduzione:** è una forma di propagazione del calore dei corpi solidi. Non è accompagnata da spostamento di materia. Se si mettono a contatto due corpi con temperature diverse, si ha un passaggio di calore per conduzione tra corpi. La velocità del passaggio di calore è direttamente proporzionale alla differenza di temperatura e all'area delle superfici.
2. **Convezione:** è una forma di propagazione del calore caratteristico dei fluidi. È accompagnato da spostamento di materia.
3. **Irraggiamento:** propagazione del calore mediante onde elettromagnetiche.

---

## CALORE SPECIFICO E CAPACITÀ TERMICA

La **capacità termica di un corpo** è la quantità di calore che esso deve assorbire affinché la sua temperatura aumenti di un grado.

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \text{ (si misura in } \frac{\text{J}}{\text{K}} \text{)}$$

Il **calore specifico di una sostanza** è la quantità di calore necessaria per elevare di un  $1^\circ$  la temperatura dell'unità di massa di quella sostanza.

$$c = \frac{\Delta Q}{m \cdot \Delta T} \text{ (si misura in } \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \text{)}$$

Valgono inoltre le seguenti relazione:

$$C = c \cdot m \quad \Delta Q = c \cdot m \cdot \Delta T \quad \Delta Q = C \cdot \Delta T$$

Nei gas si parla, a seconda della trasformazione, di: calore specifico a volume costante ( $C_v$ ) e a pressione costante ( $C_p$ ).

Nei liquidi e nei solidi si ha che  $C_p = C_v = C$  mentre nei gas perfetti vale la relazione di Mayer:  $C_p - C_v = R$ .

### **Variazioni del calore specifico con la temperatura**

Il calore specifico varia per ogni sostanza e dipende anche dalla temperatura anche se per alcuni intervalli può essere definito costante. Varia inoltre a seconda dello stato di aggregazione.

## **EQUILIBRIO TERMICO**

Se due corpi con massa  $m_1$  e  $m_2$ , calore specifico  $c_1$  e  $c_2$  e temperature  $T_1$  e  $T_2$ . Se queste vengono poste a contatto, si ha un passaggio dalla più calda alla più fredda fino a raggiungere la temperatura di equilibrio  $T_e$ . La quantità di calore ceduta è:

$$\Delta Q = m_1 \cdot c_1 \cdot (T_1 - T_e)$$

Il più freddo assorbe la quantità di calore:

$$\Delta Q = m_2 \cdot c_2 \cdot (T_e - T_2)$$

Se due oggetti con temperature diverse la temperatura di equilibrio avrà valore:

$$T_e = \frac{T_1 \cdot m_1 \cdot c_1 + T_2 \cdot m_2 \cdot c_2}{m_1 \cdot c_1 + m_2 \cdot c_2}$$

Nel caso i due oggetti abbiano la stessa natura ( $c_1 = c_2$ ) la formula può essere semplificata in:

$$T_e = \frac{T_1 \cdot m_1 + T_2 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

---

## **SISTEMA TERMODINAMICO E FUNZIONI DI STATO**

Un sistema termodinamico è costituito da una quantità fissata di un fluido omogeneo. Lo **stato termodinamico** del sistema è uno stato di equilibrio determinato dai valori di pressione, volume e temperatura, dette anche funzioni di stato.

Un sistema termodinamico può essere:

- **Isolato:** non scambia materia ed energia con l'ambiente
- **Chiuso:** scambia energia ma non materia con l'ambiente
- **Aperto:** scambia energia e materia con l'ambiente

Se in un sistema non avviene nessun cambiamento esso si dice in **equilibrio termodinamico**.

## TRASFORMAZIONI TERMODINAMICHE

Un sistema termodinamico subisce una **trasformazione termodinamica** quando scambia calore e lavoro con l'ambiente esterno. Tuttavia è necessario fissare dei segni:

- Calore: positivo se il calore viene acquisito dal sistema, negativo se questo viene ceduto all'ambiente
- Lavoro: negativo se viene acquisito dal sistema, positivo se viene ceduto all'ambiente.

## RAPPRESENTAZIONE NEL PIANO PV

Le distribuzioni disegnate nel sistema di assi cartesiani ha come variabili pressione e volume: si tratta del **piano PV o di Clapeyron**.

Le trasformazioni possono essere:

- **Isotherme**: avvengono a temperatura costante. In questo caso  $P \cdot V = \text{costante}$ . Nel piano vengono rappresentate da iperboli equilateri
- **Isobare**: avvengono a pressione costante. Sono rappresentate da rette orizzontali
- **Isocore**: avvengono a volume costante. Sono rappresentate da rette verticali
- **Adiabatiche**: avvengono senza scambio di calore con l'esterno. Sono iperboli simili alle isoterme ma più ripide.

---

## PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Il primo principio della termodinamica afferma che l'energia, in natura, non si crea e non si distrugge ma può solo trasformarsi da una forma all'altra. Questo estende il principio di conservazione dell'energia meccanica anche all'energia termica.

L'**energia interna** è la somma dell'energia cinetica e potenziale delle singole molecole.

Il primo principio della termodinamica si esprime tramite la relazione:  $\Delta U = Q - L$

dove:

- $U$  è l'energia interna del sistema; è una funzione di stato
- $Q$  è il calore che il sistema assorbe dall'ambiente; non è una funzione di stato
- $L$  è il lavoro che il sistema cede all'ambiente; non è una funzione di stato

Nei gas perfetti l'energia interna dipende esclusivamente dal gas.

Il lavoro compiuto da un gas per una trasformazione a pressione costante è uguale al prodotto tra la pressione e la variazione di volume:  $L = P \cdot \Delta V$

A seconda della trasformazione la relazione  $\Delta U = Q - L$  può assumere forme diverse:

- Isoterma: Lo stato energetico è determinato unicamente dalla temperatura. Se la temperatura è costante lo è anche l'energia interna e si ha:  $\Delta U = 0 \Rightarrow Q = L$
- Adiabatica:  $Q = 0 \Rightarrow \Delta U + L = 0$
- Isocora:  $\Delta V = 0$ ;  $L = P \cdot \Delta V = 0 \Rightarrow \Delta U = Q$
- Adiabatica ( $Q = 0$ ) e senza lavoro ( $L = 0$ ):  $Q = L = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$

## RENDIMENTO DI UNA MACCHINA TERMICA

Una macchina termica è un dispositivo in grado di trasformare l'energia termica in meccanica o viceversa. La trasformazione della macchina deve essere ciclica. Il ciclo avviene tra due sorgenti di calore alla temperatura  $T_f$  e  $T_c$ . Indicando con  $Q_f$  e  $Q_c$  il calore ceduto dal sistema alla sorgente fredda e del calore ceduto dalla sorgente calda al sistema è possibile definire il **rendimento**  $\eta$  come il rapporto fra il lavoro della macchina e il calore  $Q$  assorbito.

$$\eta = \frac{L}{Q} = \frac{Q_c - Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{Q_f}{Q_c}$$

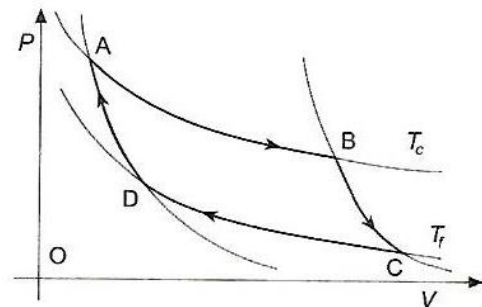
Poiché  $Q_f < Q_c$  il lavoro è sempre positivo e il rendimento è sempre positivo e minore o uguale a uno.

Il massimo valore di rendimento si ottiene quando tutto il calore assorbito viene trasformato in lavoro, tuttavia questo non è possibile

## CICLO DI CARNOT

Il massimo rendimento raggiungibile da una macchina termica è quello che si ottiene **dal ciclo di Carnot**. È costituito da due trasformazioni isoterme e due adiabatiche. Il lavoro prodotto è quello racchiuso dall'area della figura chiusa. Si ha inoltre:

$$\frac{T_f}{T_c} = \frac{Q_f}{Q_c} \Rightarrow \eta = 1 - \frac{Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$



Con la temperatura espressa in kelvin.

Il rendimento di una macchina che segue il ciclo di Carnot dipende dalle temperature dei due termostati.

Poiché la temperatura è sempre diverso da 0. Il rendimento è sempre minore di 1.

## TRASFORMAZIONI REVERSIBILI E IRREVERSIBILI

Una trasformazione si dice **reversibile** quando:

- Le cause che provocano la trasformazione sono entità piccole.
- La trasformazione può essere vista come una successione di stati di equilibrio.
- La trasformazione può avvenire in entrambi i versi.

Se in una trasformazione sono presenti attrici, la trasformazione è **non reversibile o irreversibile**.

## ENTROPIA E MOTO PERPETUO

L'entropia, indicato con il simbolo  $S$ , è una funzione di stato che ammette due definizioni.

### Entropia termica

La variazione di entropia di un sistema subisce una trasformazione isoterma reversibile dallo stato A allo stato B è uguale al rapporto fra il calore scambiato con l'esterno e la temperatura. A seconda che la trasformazione sia reversibile o irreversibile si ha:

$$\Delta S = S_B - S_A = \frac{\Delta Q_{rev}}{T} \quad \text{oppure} \quad \Delta S = S_B - S_A > \frac{\Delta Q_{irr}}{T}$$

L'evoluzione di un sistema isolato è spontanea quando avviene con un aumento di entropia

### Entropia configurazionale

L'entropia  $S$  di un sistema è una misura del disordine:  $S = k \cdot \ln W$

Dove  $W$  è la probabilità associata alla configurazione termodinamica.

Se il disordine aumenta, aumenta  $W$ .

## SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Il primo principio della termodinamica consiste nella legge di conservazione dell'energia totale: per compiere lavoro una macchina deve prendere calore dall'ambiente. Viene così negato la possibilità di un moto perpetuo di prima specie cioè senza assorbire calore.

Il primo non è in disaccordo con il fatto che una macchina termica può sfruttare in maniera ciclica con il calore. Si tratta del moto perpetuo di seconda specie. Tuttavia è necessario aver più sorgenti di calore a temperatura diversa. Questo è affermato con la teoria dell'entropia e il secondo principio della termodinamica.

Il secondo principio può essere enunciato in tre modi:

**Enunciato secondo Kelvin:** È impossibile far compiere a una macchina una trasformazione il cui unico risultato sia quello di trasformare integralmente in lavoro il calore assorbito da una sola sorgente. Dunque  $\eta < 1$

**Enunciato secondo Clausius:** Il calore passa spontaneamente dai corpi caldi a quelli freddi e non viceversa.

**Terzo enunciato:** In un sistema ogni trasformazione spontanea comporta un aumento dell'entropia.