

**Energia interna**

# Energia interna

---

- Esprimendo  $L$  e  $Q$  nelle **stesse unità** di misura, il I Principio diventa

$$\frac{\oint \delta L}{\oint \delta Q} = 1 \quad \Rightarrow \quad \oint \delta L = \oint \delta Q$$

quindi per un **qualsiasi** ciclo

$$\oint \delta Q - \oint \delta L = \oint (\delta Q - \delta L) = 0$$

- Posto  $dU = \delta Q - \delta L$ , per qualunque ciclo si ha

$$\oint dU = 0$$

# Energia interna

---

- Quindi la funzione  $U$  è tale che il suo **integrale** su un *qualunque* **cammino chiuso** (sul piano  $pV$ ) è **nullo**
  - » in analisi si dice che  $dU$  è un **differenziale esatto**

Pertanto il **lavoro non** è conservativo,  
lo scambio di **calore non** è conservativo,  
ma la **loro differenza** è conservativa!

- La funzione  $U$  prende il nome di **energia interna**

# Energia interna

---

- In un ciclo, se il sistema **ritorna** nello **stato iniziale**, la **variazione** di energia interna è **nulla**:  $\Delta U = 0$
- Se la trasformazione non è ciclica il I Principio diventa

$$\Delta Q - L = \Delta U$$

I Principio in forma finita

# Energia interna

---

- La variazione di energia interna dipende *solo* dagli **stati iniziale** e **finale** e *non* da **come** si passa da uno all'altro: è una **funzione di stato**

$$\Delta Q - L = \Delta U = U(B) - U(A)$$

- Si può conoscere (= misurare) *solo* la **variazione** di energia interna *non* il suo **valore**
- Nel SI:  $[U] = \text{J}$ 
  - è un'energia

# Energia interna

---

- In una trasformazione isocora

$$L = 0 \quad \longrightarrow \quad \Delta Q = \Delta U$$

- In una trasformazione isobara

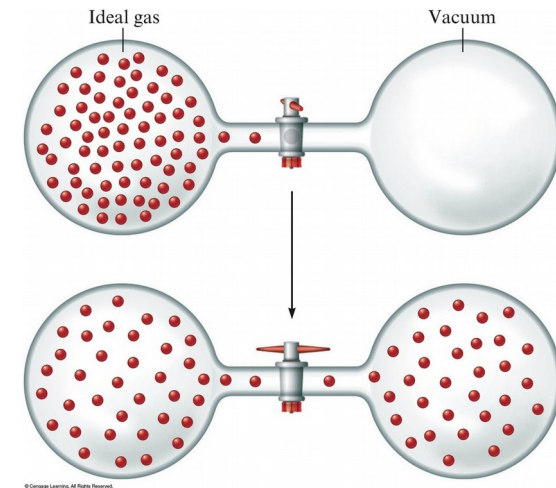
$$dU = \delta Q - p dV = \delta Q - d(pV) \quad \longrightarrow \quad \delta Q = d(pV + U)$$

- In una trasformazione adiabatica

$$\Delta Q = 0 \quad \longrightarrow \quad L = -\Delta U$$

# Espansione libera di un gas

- Due contenitori A e B, collegati da una valvola, inizialmente chiusa, immersi in un calorimetro
  - uno contiene del gas perfetto
  - l'altro è vuoto
- Aprendo il rubinetto, il gas si espande
  - espansione libera di Joule
- Sperimentalmente si osserva che
  - la temperatura rimane costante:  $T = \text{cost}$
  - non c'è scambio di calore:  $\Delta Q = 0$



# Espansione libera di un gas

---

- Il **lavoro** è nullo
  - perchè il gas si espande contro il **vuoto**
- Quindi per il I Principio  $\Delta U = \Delta Q$
- Ma  $\Delta Q = 0$  quindi  $\Delta U = 0$  !
- $p$  e  $V$  sono cambiati ma  $U$  no  $\rightarrow$  per un **gas perfetto**  $U$  dipende **solo** da  $T$
- Un **gas reale** invece si **raffredda** espandendosi
  - vincere i legami molecolari richiede energia
  - su questo si basano i sistemi di refrigerazione



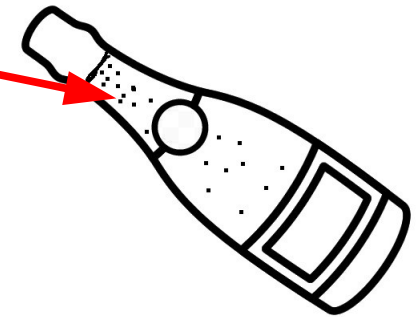
# Bottiglia di spumante

---

- Contiene CO<sub>2</sub> sotto pressione



- Togliendo il tappo → il gas si espande **rapidamente** → espansione **adiabatica**



$$\Delta Q = 0 \quad \Rightarrow \quad L = p \Delta V = -\Delta U$$

- $\Delta T < 0$  : il gas si **raffredda** → l'umidità dell'aria **condensa**

# Energia interna di un gas perfetto

---

- In un gas perfetto la **variazione** di **energia interna** è data dalla **variazione** di **energia cinetica** delle sue particelle
- Se il gas è **monoatomico** è solo energia cinetica **traslazionale**
  - considerando le particelle come **puntiformi**
  - per un gas poliatomico si deve tener conto di *altri* tipi di energia legati ad altri moti come la **rotazione** o la **vibrazione**

# Energia interna di un gas perfetto

---

- Quindi dato un gas **monoatomico**

$$\Delta U = \Delta K = K_f - K_i$$

ma l'energia cinetica **totale** è la **somma** dell'energia cinetica di tutte le particelle

$$K = \sum_j K_j = \sum_j \frac{1}{2} m v_j^2 = \frac{1}{2} m N v_{qm}^2$$

dove  $N$  è il numero totale di atomi e  $v_{qm}$  è la velocità quadratica media

$$v_{qm}^2 = \frac{1}{N} \sum_j v_j^2$$

# Energia interna di un gas perfetto

---

- Dalla teoria cinetica dei gas

$$v_{qm} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

dove  $k = R/N_A$  è la costante di Boltzman; perciò

$$K = \frac{1}{2} m N v_{qm}^2 = \frac{3}{2} k N T = \frac{3}{2} R \frac{N}{N_A} = \frac{3}{2} n R T$$

essendo  $n = N / N_A$  il numero di moli; quindi rimane

$$\Delta U = K_f - K_i = \frac{3}{2} n R (T_f - T_i) = \frac{3}{2} n R \Delta T$$

si può dimostrare che

$$\Delta U = \frac{5}{2} n R \Delta T$$

per un gas **biatomico**

$$\Delta U = 3 n R \Delta T$$

per un gas **poliatomico**

# Capacità termica molare

---

- Se un gas perfetto **monoatomico** subisce una trasformazione a **volume costante**

$$L=0 \Rightarrow \Delta Q = \Delta U = \frac{3}{2} n R \Delta T$$

- Da cui la **capacità termica molare a volume costante**

$$c_V = \frac{1}{n} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{3}{2} R$$

– analogamente per un gas perfetto **biatomico**

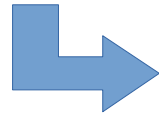
– e per un gas perfetto **poliatomico**

$$c_V = 3 R$$

# Capacità termica molare

- Se un gas perfetto **monoatomico** subisce una trasformazione a **pressione costante**

$$L = p \Delta V = p (V_f - V_i) = n R T_f - n R T_i = n R \Delta T$$



$$\Delta Q = \Delta U + L = \frac{3}{2} n R \Delta T + n R \Delta T = \frac{5}{2} n R \Delta T$$

- Da cui la **capacità termica molare a pressione costante**

$$c_p = \frac{1}{n} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{5}{2} R$$

analogamente per un gas perfetto

$$c_p = \frac{7}{2} R$$

**biatomico**

$$c_p = 4 R$$

**poliatomico**

# Capacità termica molare

---

- Si noti che è sempre

$$c_p > c_v$$

e che

$$c_p - c_v = R \quad \text{relazione di Mayer}$$

- Per una trasformazione adiabatica  $\gamma = c_p / c_v$ , quindi

$$\gamma = \frac{5}{3} \quad \text{per un gas monoatomico}$$

$$\gamma = \frac{7}{5} \quad \text{per un gas biatomico}$$

$$\gamma = \frac{4}{3} \quad \text{per un gas poliatomico}$$