

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

$$L=0 \quad \xrightarrow{\hspace{1cm}} \quad \Delta Q = \Delta U$$

- In una trasformazione isobara

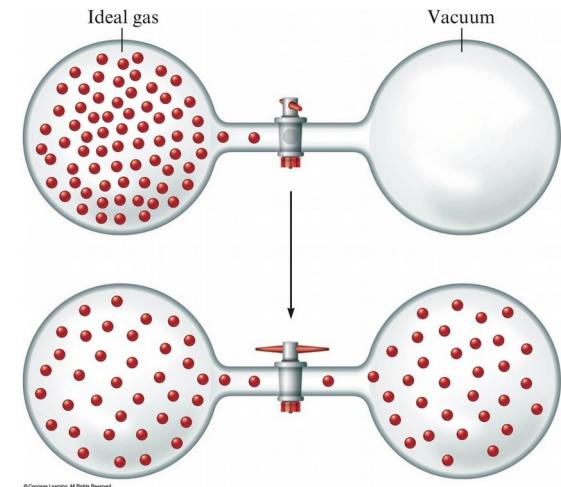
$$dU = \delta Q - p dV = \delta Q - d(pV) \quad \xrightarrow{\hspace{1cm}} \quad \delta Q = d(pV + U)$$

- In una trasformazione adiabatica

$$\Delta Q = 0 \quad \xrightarrow{\hspace{1cm}} \quad L = -\Delta U$$

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
- 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

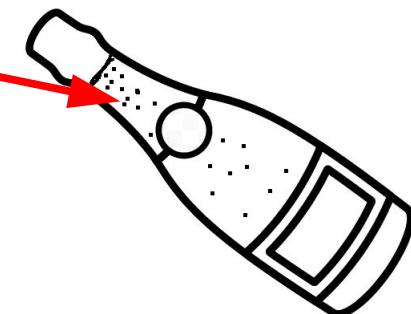
- Contiene CO₂ sotto pressione



- 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

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

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**

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

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

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

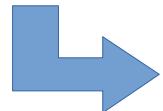
- analogamente per un gas perfetto **biatomico**
 - e per un gas perfetto **poliatomico**

$$c_v = 3 R$$

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

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

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

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