

PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Energie interne e calore

Energie interne di un sistema: e' l'energia associata ai componenti microscopici di un sistema (atomi e molecole) rispetto a un osservatore solidale con il centro di massa del sistema; comprende i contributi cinetici (traslatori, rotazionali, vibrazionali) e potenziali (associati alle interazioni tra atomi e/o molecole)

L'esempio più immediato e' l'espressione dell'energia interna di un gas monoatomico: $E_{int} = \frac{3}{2} n R T$, in cui compare solo il contributo traslatoriale.

Calore: in prima istanza, e' l'energia scambiata tra un sistema e l'ambiente circostante in seguito a una differenza di temperatura tra essi (con una notevolissima eccezione che vedremo nel seguito).

Storicamente il calore ha avuto una propria unità di misura, chiamata CALORIA: 1 cal e' la quantità di calore necessarie per aumentare la temperatura di 1g di acqua da $14,5^{\circ}\text{C}$ a $15,5^{\circ}\text{C}$.

Nel 1847 James Prescott Joule mise a punto una semplice esperienza grazie alla quale si riuscì a stabilire l'equivalente meccanico del calore, cioè risultò

$$1 \text{ cal} = 4,186 \text{ J}$$

[Dunque, per riscaldare 1 kg di acqua da $14,5^{\circ}\text{C}$ a $15,5^{\circ}\text{C}$ occorrono $4,186 \times 10^3 \text{ J}$.]

Esempio 1

Una persona mangia e deve avere una quantità di cibo corrispondente a 2000 kcal. Successivamente vuole smaltire l'energia eccedente sollevando ripetutamente un bilanciere avente una massa $m = 50 \text{ kg}$. Quante volte deve sollevare il bilanciere per spendere tale energia? Si assume che il bilanciere venga sollevato ogni volta da terra fino a un'altezza $h = 2 \text{ m}$, e che la persona non guadagni energia quando abbassa il bilanciere.

Per ogni sollevamento la persona deve spendere un'energia pari a $\Delta U = mgh$, per cui dopo N sollevamenti avrà speso l'energia $\Delta U_{\text{TOT}} = Nmgh$

Affinché queste energie bilancino esattamente l'energia assimilata mangiando, deve risultare

$$\Delta U_{\text{TOT}} = Q = 2000 \text{ kcal} \Rightarrow Nmgh = Q \Rightarrow N = \frac{Q}{mgh} = \\ = \frac{(2 \times 10^6 \text{ cal}) \cdot (4,186 \text{ J/cal})}{(50 \text{ kg} \cdot 9,81 \text{ m/s}^2 \cdot 2 \text{ m})} = 8,5341 \times 10^3$$

Calore specifico

In generale la quantità di energia che occorre trasferire a un campione di una data sostanza per aumentare di ΔT le sue temperature dipende dalle sostanze stesse, tranne che in situazioni particolari che vedremo a parte, risultate

$\Delta Q = C \Delta T$, cioè la quantità di energia richiesta ΔQ è proporzionale a ΔT .

Il parametro C è detto CAPACITÀ TERMICA delle quantità di sostanze considerata. Se m è la massa del campione in esame, la quantità

$$c = \frac{C}{m}$$

e' detta CALORE SPECIFICO

delle sostanze in esame; C si misura in J/K ;
 c si misura in $J/(kg \cdot K)$

Si utilizzerà la seguente convenzione per i segni:

$Q > 0$ se il sistema assorbe energie in seguito a una differenza di temperatura con l'ambiente circostante.

$Q < 0$ se il sistema cede energie in seguito a una differenza di temperatura con l'ambiente circostante.

Dunque, la legge fondamentale della calorimetria è

$$\boxed{\Delta Q = m c \Delta T}$$

Calore specifico di alcune sostanze a 25 °C

| Sostanza | Calore specifico c | |
|------------------------|----------------------|------------|
| | J/kg · °C | cal/g · °C |
| Elementi solidi | | |
| Alluminio | 900 | 0.215 |
| Argento | 234 | 0.056 |
| Berillio | 1 830 | 0.436 |
| Cadmio | 230 | 0.055 |
| Ferro | 448 | 0.107 |
| Germanio | 322 | 0.077 |
| Oro | 129 | 0.030 8 |
| Piombo | 128 | 0.030 5 |
| Rame | 387 | 0.092 4 |
| Silicio | 703 | 0.168 |
| Altri solidi | | |
| Ghiaccio (-5°C) | 2 090 | 0.50 |
| Legno | 1 700 | 0.41 |
| Marmo | 860 | 0.21 |
| Ottone | 380 | 0.092 |
| Vetro | 837 | 0.200 |
| Liquidi | | |
| Acqua (15°C) | 4 186 | 1.00 |
| Alcool (etilico) | 2 400 | 0.58 |
| Mercurio | 140 | 0.033 |
| Gas | | |
| Vapore (100°C) | 2 010 | 0.48 |

Per misurare il calore specifico di una sostanza solida o liquida si puo' procedere nel modo seguente:

- 1) si riscalda un campione di massa m_x della sostanza in esame fino a una temperatura T_x che viene misurata;
- 2) si immmerge il campione così preparato in un recipiente contenente una quantità nota di acqua (massa m_a) alle temperature T_a (nota, tipicamente $T_a < T_x$);
- 3) si attende che il sistema raggiunga l'equilibrio termico, e si misure la temperatura T di equilibrio.

Il recipiente utilizzato per le misure deve ovviamente avere le pareti e il coperchio che isolano termicamente l'interno del recipiente dall'esterno.

Un recipiente di questo tipo e' chiamato CALORIMETRO DELLE MESCOLANZE o di REGNAULT.

Se la massa dell'acqua nel recipiente e' molto maggiore delle masse del recipiente, l'effetto di questo sulle temperature di equilibrio finale non e' fatto trascurabile.

Se non c'e' trasferimento di energia tra l'interno e l'esterno del recipiente dopo che il campione e' stato immerso nell'acqua, tutti gli scambi energetici fra il campione e l'acqua si devono compensare esattamente:

$$\Delta Q_x + \Delta Q_a = 0$$

Nelle condizioni descritte, il campione cedera' una certa quantita' di calore all'acqua, e l'acqua assorbira' le stesse quantita' di calore (dunque $\Delta Q_x < 0$ e $\Delta Q_a > 0$).

Indicato con c_x il calore specifico incognito delle sostanze in esame, dalla legge fondamentale delle calorimetrie otteniamo:

$$m_x c_x (T - T_x) + m_a c_a (T - T_a) = 0, \text{ cioè}$$

$$m_x c_x (T_x - T) = m_a c_a (T - T_a), \text{ e infine ottieniamo}$$

$$c_x = \frac{m_a c_a (T - T_a)}{m_x (T_x - T)}$$

Esempio 2

Un lingotto di metallo avente massa $m_x = 0,05 \text{ kg}$ e' riscaldato alle temperature $T_x = 473,15 \text{ K}$ e poi introdotto in un calorimetro contenente una massa di acque $m_a = 0,4 \text{ kg}$ alle temperature $T_a = 293,15 \text{ K}$. La temperatura di equilibrio finale del sistema e' $T = 295,55 \text{ K}$. Trovare il calore specifico del metallo.

→ →

Dalle spiegazione svolte in precedenze otteniamo:

$$c_x = \frac{m_a c_a (T - T_a)}{m_x (T_x - T)} = \frac{(0,4 \text{ kg}) (4,186 \times 10^3 \frac{\text{J}}{\text{kg K}}) \cdot (2,4 \text{ K})}{(0,05 \text{ kg}) \cdot (177,6 \text{ K})} = \\ = 452,54 \frac{\text{J}}{\text{kg K}}$$

Questo valore e' molto vicino al valore del calore specifico del ferro, per cui con tutta probabilita' il campione in esame e' fatto di ferro.

Calore latente

Esistono condizioni molto particolari nelle quali la temperatura di una sostanza resta costante anche se c'è un trasferimento di energia tra la sostanza e l'ambiente circostante legato a delle differenze di temperature.

Ciò si verifica durante una TRANSIZIONE DI FASE: ad esempio, nel passaggio da solido a liquido (fusione), da liquido a gas (ebollizione), ecc.

[Durante una transizione di fase viene l'energia interna ma non la temperatura: viene, per la precisione, l'energia potenziale di legame intermolecolare, ma non l'energia cinetica di traslazione.]

L'energia necessaria per provocare una transizione di fase di una massa m di una data sostanza è, in valore assoluto:

$$|Q| = m L$$

dove L è detto CALORE LATENTE della sostanza per la transizione di fase considerata.

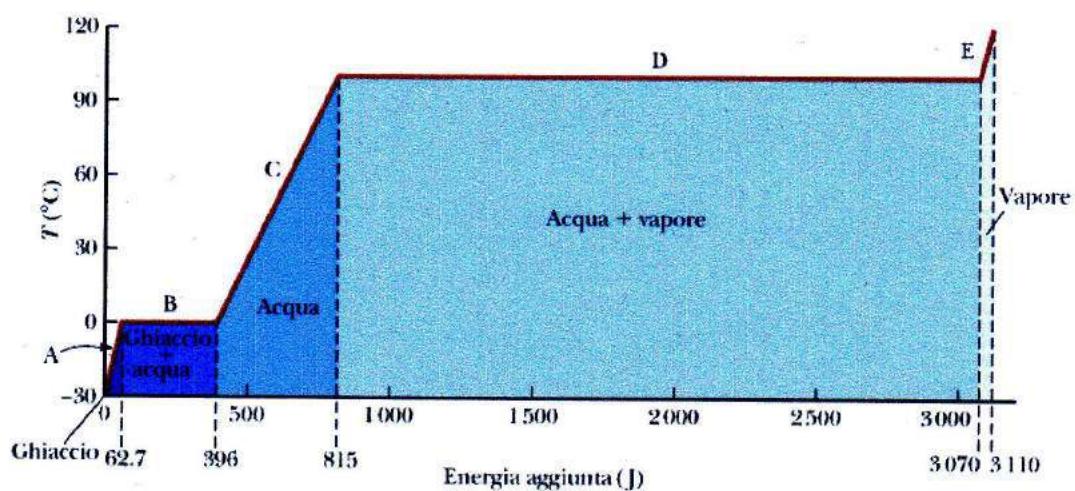
Nella transizione acque-ghiaccio risulta $Q < 0$.

Nella transizione ghiaccio-acqua risulta $Q > 0$.

| Sostanza | Punto di fusione (°C) | Calore latente di fusione (J/kg) | Punto di ebollizione (°C) | Calore latente di vaporizzazione (J/kg) |
|----------------|-----------------------|----------------------------------|---------------------------|-----------------------------------------|
| Elio* | - 272.2 | 5.23×10^3 | - 268.93 | 2.09×10^4 |
| Ossigeno | - 218.79 | 1.38×10^4 | - 182.97 | 2.13×10^5 |
| Azoto | - 209.97 | 2.55×10^4 | - 195.81 | 2.01×10^5 |
| Alcool etilico | - 114 | 1.04×10^5 | 78 | 8.54×10^5 |
| Acqua | 0.00 | 3.33×10^5 | 100.00 | 2.26×10^6 |
| Zolfo | 119 | 3.81×10^4 | 444.60 | 3.26×10^5 |
| Piombo | 327.3 | 2.45×10^4 | 1 750 | 8.70×10^5 |
| Alluminio | 660 | 3.97×10^5 | 2 450 | 1.14×10^7 |
| Argento | 960.80 | 8.82×10^4 | 2 193 | 2.33×10^6 |
| Oro | 1 063.00 | 6.44×10^4 | 2 660 | 1.58×10^6 |
| Rame | 1 083 | 1.34×10^5 | 1 187 | 5.06×10^5 |

*L'olio non solidifica a pressione atmosferica. Perciò, il suo punto di fusione è indicato a pressione 2.5 MPa.

In generale risulta che il calore latente di vaporizzazione di una sostanza è maggiore del calore latente di fusione delle stesse sostanze (vedi tabelle qui sopra).



Nel grafico qui sopra è mostrato l'andamento delle temperature di 1 g di acque inizialmente a -30 °C non meno che queste quantità di acque viene fornita energia, fino ad arrivare a 120 °C.

Vediamo le quantità di calore assorbito dal campione di esame nei vari passi di questo processo:

• da -30°C a 0°C : $(Q_2)_1 = m_a c_g (0^{\circ}\text{C} - (-30^{\circ}\text{C})) = 62,7 \text{ J}$

• transizione di fase (fusione) a 0°C :

$$(Q_2)_2 = m_a L_f = 333 \text{ J}$$

• da 0°C a 100°C : $(Q_2)_3 = m_a c_a (100^{\circ}\text{C} - 0^{\circ}\text{C}) = 418,6 \text{ J}$

• transizione di fase (ebollizione) a 100°C :

$$(Q_2)_4 = m_a L_v = 2260 \text{ J}$$

• da 100°C a 120°C : $(Q_2)_5 = m_a c_v (120^{\circ}\text{C} - 100^{\circ}\text{C}) = 40,2 \text{ J}$

$$Q_{\text{tot}} = 3114,5 \text{ J}$$

Esempio 3

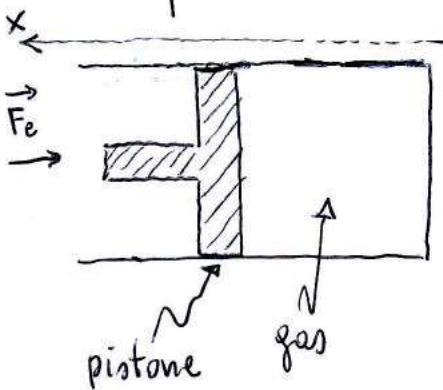
Sia date una massa $m=1 \text{ kg}$ di elio liquido alla temperatura $T = 4,2 \text{ K}$. Sapendo che il calore latente di vaporizzazione dell'elio è $L_v = 2,09 \times 10^4 \frac{\text{J}}{\text{kg}}$, quanto tempo occorre per far evaporare le quantità considerate di sostanze se viene fornita una potenza costante $P = 10 \text{ W}$?

Dove risultare $Q = P\Delta t$, cioè $mL_v = P\Delta t$, da cui ottieniamo

$$\Delta t = \frac{mL_v}{P} = \frac{(1 \text{ kg}) \cdot (2,09 \times 10^4 \text{ J/kg})}{10 \text{ W}} = 2,09 \times 10^3 \text{ s} = 34 \text{ min } 50 \text{ s} \quad (g)$$

Lavoro nelle trasformazioni termodinamiche

Lo STATO di un sistema è definito dai valori assunti da certe grandezze caratteristiche, ad esempio pressione, volume, temperatura, energia interna. Queste grandezze sono VARIABILI DI STATO. È importante osservare che uno stato macroscopico di un sistema è definibile solo se il sistema si trova in equilibrio termico interno; nel caso di un gas ciò vuole dire che tutte le parti del volume di gas considerato devono trovarsi alle stesse pressione e alle stesse temperature (altrimenti non potrebbe valere l'equazione di stato).



Consideriamo un gas racchiuso in un cilindro con una base costituita da un pistone mobile avente superficie A che può scorrere senza attrito lungo l'asse del cilindro. Supponiamo che il gas ritrovi in equilibrio termico: in queste condizioni il gas occupa un volume V ed esercita una pressione uniforme p sulle pareti del cilindro e sul pistone. Supponiamo adesso di modificare il volume occupato dal gas muovendo il pistone molto lentamente, in modo che la trasformazione di stato del gas sia QUASI STATICA, cioè costituita da una successione di stati di equilibrio termico (in modo tale che le temperature del gas sia uniforme in tutto il volume del gas a ogni istante, anche se il suo volume sta lentamente variando nel tempo).

Spingiamo il pistone verso destra (vedi figura a pag. ⑩) di un tratto Δx applicando una forza esterna $\vec{F}_e = -F_e \hat{i}$, con $F_e = |\vec{F}_e|$; in corrispondenza di uno spostamento $\vec{\Delta r} = \Delta x \hat{i}$ del pistone, il lavoro svolto sul gas diventa quindi

$$\Delta W_e = \vec{F}_e \cdot \vec{\Delta r} = -F_e \Delta x$$

Per la terza legge della dinamica, quindi, le forze esercitate dal gas sul pistone e' $\vec{F}_{gas} = -\vec{F}_e = p A \hat{i}$, sulla base delle ipotesi di partenza.

Dunque, il lavoro svolto sul gas si puo' scrivere così:

$$\Delta W_e = -p A \Delta x = -p \Delta V,$$

per cui il lavoro svolto DAL gas sul pistone e'

$$\Delta W = p \Delta V$$

Risulta $\Delta W > 0$ se $\Delta V > 0$, cioè se il gas si espande;

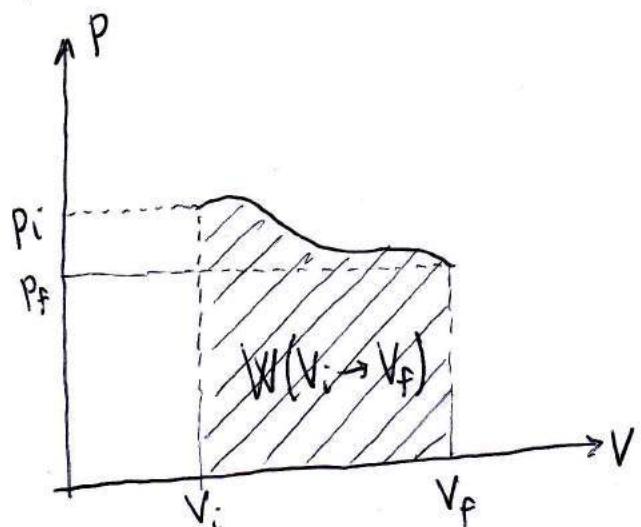
risulta $\Delta W < 0$ se $\Delta V < 0$, cioè se il gas si comprime.

Se ΔV e' un volume molto piccolo e p e' praticamente costante in ΔV mentre il volume del gas sta variando lentamente, il lavoro totale compiuto dal gas allorché il suo volume varia da V_i a V_f e' :

$$W(V_i \rightarrow V_f) \approx \sum_i p_i \Delta V, \text{ che per } \Delta V \rightarrow 0 \text{ tende a}$$

$$W(V_i \rightarrow V_f) = \int_{V_i}^{V_f} p(V) dV$$

Pertanto, e' essenziale conoscere l'andamento delle premesse di un gas al varire del volume occupato per poter calcolare il lavoro svolto dal gas. E' usuale rappresentare l'andamento delle funzione $p(V)$ nel cosiddetto DIAGRAMMA DI CLAPEYRON:



E' immediato vedere che il lavoro svolto dal gas quando il volume occupato pese da V_i a V_f e' rappresentato graficamente dall'area compresa

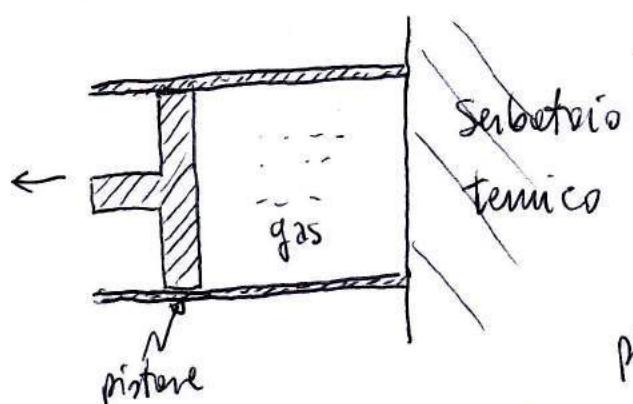
tra le curve $p(V)$ e l'area orizzontale V fra i due estremi V_i e V_f .

- Osserviamo che il lavoro W dipende dalla legge $p(V)$ considerata (cioè, dipende dalla trasformazione considerata per andare da V_i a V_f): se queste cambia, cambia il area sotto le curve $p(V)$ e quindi cambia W .
- Inoltre, finiti lo stato iniziale e lo stato finale, anche le quantità di calore assorbito dal gas dipende dalla trasformazione considerata.

Prima di procedere, introduciamo il concetto di TERMOSTATO o SERBATOIO DI ENERGIA o SORGENTE DI CALORE: si tratta di un sistema ideale che puo' scambiare energie (per differenze di temperatura) con altri sistemi con cui viene a contatto, senza che le sue temperature vari.

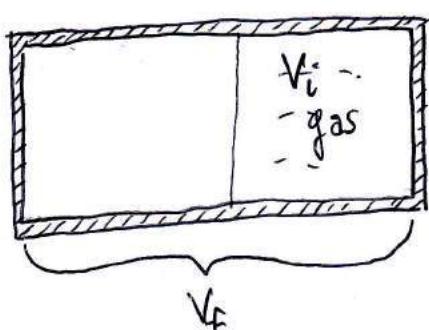
Verifichiamo adesso le dipendenze di W e di Q dalla trasformazione seguita per passare da uno stato fineto (V_i, p_i) a un altro stato fineto (V_f, p_f) .

a) Supponiamo che pistone e cilindro siano isolati, ma con la base del cilindro opposta al pistone in contatto con un serbatoio termico a temperatura finita. Se facciamo



espandere il gas estendendo il pistone lentamente, il gas assorbe una certa quantità di calore dal serbatoio in modo che le sue temperature siano a ogni istante in equilibrio con quelle del serbatoio. Dunque, in questo caso risultano

$W > 0$ e $Q > 0$, nel cambiamento di stato $(V_i, p_i) \rightarrow (V_f, p_f)$, allorché il pistone parte lentamente il volume occupato dal gas da V_i a $V_f > V_i$.



b) Consideriamo adesso una situazione in cui un cilindro, di volume V_f , è interamente isolato termicamente dall'ambiente esterno. Supponiamo che inizialmente il gas occupi un volume V_i , con $V_i < V_f$, dentro il cilindro, e ne separa del resto del volume del cilindro da una membrana rigida; nel resto del cilindro supponiamo che ci sia il vuoto. Se la membrana non rompe, il gas endera' e riempire l'intero volume V_f del cilindro, ma adesso NON COMPIE LA LAVORO poiché non espanderà

nel vuoto; nessuna forza agisce sul gas e quindi il gas non esercita alcuna forza durante l'espansione. Inoltre il gas non emette calore in quanto è completamente isolato dall'esterno. Dunque, in questo caso risultano

$$W=0 \quad \text{e} \quad Q=0 \quad \text{nel cambiamento di stato}$$

$$(V_i, p_i) \rightarrow (V_f, p_f).$$

{ Pertanto sia W sia Q dipendono dalla trasformazione
che porta il sistema da uno stato iniziale a uno stato
finale finiti. }

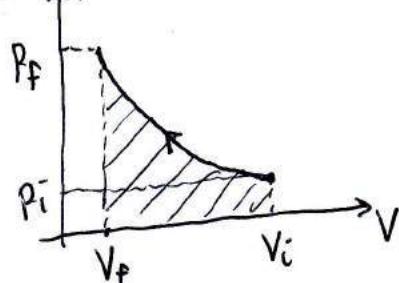
Esempio 4

Un gas ideale è sotto posto a due processi in cui $p_f = 10^5 \text{ Pa}$,

$$V_f = 2 \text{ m}^3, \quad p_i = 0,2 \times 10^5 \text{ Pa}, \quad V_i = 10 \text{ m}^3.$$

Consideriamo un primo processo in cui il sistema passa da (V_i, p_i) a (V_f, p_f) mediante una trasformazione quanistica in cui la temperatura rimane costante, e un secondo processo in cui il sistema prima passa da (V_i, p_i) a (V_f, p_i) a pressione costante, e infine passa da (V_f, p_i) a (V_f, p_f) a volume costante. Quel è il rapporto fra il lavoro W_1 nello stato del gas nel primo caso e il lavoro W_2 nello dal gas nel secondo processo?

Caso 1.



Perché $p_i V_i = p_f V_f = 2 \times 10^5 \text{ J}$,

se T resta costante durante il processo,
in modo quasi statico, allora vale

la legge di Boyle a ogni istante del processo:

$$pV = 2 \times 10^5 \text{ J} = p_i V_i$$

Dunque, nelle trasformazione in esame risulta

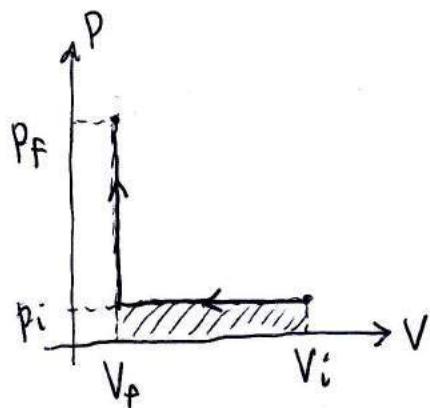
$$p(V) = \frac{p_i V_i}{V}$$

Dunque, il lavoro svolto dal gas in queste trasformazione e'

$$W_1 = \int_{V_i}^{V_f} p(V) dV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{p_i V_i}{V} dV = p_i V_i \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} dV =$$

$$= p_i V_i \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) < 0 \quad \text{dato che} \quad \frac{V_f}{V_i} < 1$$

Caso 2



In queste trasformazione il gas compie lavoro soltanto nelle prime fasi delle trasformazione, cioè le fasi a pressione costante, in quanto nelle fasi a volume costante il gas non compie lavoro. Risulta perciò:

$$W_2 = \int_{V_i}^{V_f} p_i dV = p_i (V_f - V_i) < 0 \quad \text{dato che} \quad V_f < V_i$$

Primita quindi

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{p_i V_i \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)}{p_i (V_f - V_i)} = \frac{-p_i V_i \ln \left(\frac{V_i}{V_f} \right)}{-p_i V_i \left(1 - \frac{V_f}{V_i} \right)} = \frac{\ln \left(\frac{V_i}{V_f} \right)}{1 - \frac{V_f}{V_i}} = 2,01$$

Primo principio della termodinamica

Sulle basi di quanto e' stato esposto in precedenze, poniamo dire che un sistema puo' scambiare energie con l'ambiente esterno mediante due processi:

- 1) lavoro meccanico svolto sul sistema dalle forze esterne agenti su di esso;
- 2) calore trasferito al sistema quando questo si trova in contatto con un altro sistema che si trova a temperature diverse.

La somma algebrica di questi due contributi, pertanto, deve dare come risultato la variazione totale dell'energia interna del sistema nell'intervalle di tempo considerato:

$$\Delta E_{int} = Q + W_{est}$$

Ma se indichiamo con W il lavoro svolto dal sistema in reazione all'azione delle forze esterne, risulta $W_{est} = -W$, per cui poniamo scrivere la relazione

$$\boxed{\Delta E_{int} = Q - W}$$

, o in modo equivalente

$$\boxed{Q = W + \Delta E_{int}}$$

Questa relazione esprime il PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA: di fatto generalizza la legge di conservazione dell'energia a sistemi costituiti da un numero enorme di punti materiali.

Intuitivamente, W puo' essere associato a variazioni di volume del sistema, mentre ΔE_{int} nei casi piu' semplici puo' essere associata a variazioni dell'energia cinetica media di traslazione delle molecole del sistema rispetto al centro di massa.

Applicazioni del primo principio della termodinamica

A] TRASFORMAZIONE ADIABATICA: e' una trasformazione che si verifica quando il sistema e' isolato termicamente, cioè risulta $Q = 0$.

Una trasformazione molto rapida spesso si puo' considerare adiabatica, dato che il trasferimento di energia sotto forma di calore e' spesso un processo lento.

Dunque, il primo principio della termodinamica applicato a una trasformazione adiabatica diventa:

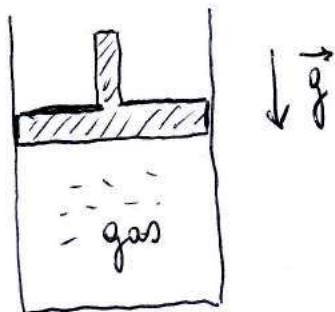
$$\boxed{\Delta E_{int} = -W}$$

Pertanto quando un gas viene compreso adiabaticamente ($W < 0$) si ha un aumento delle sue energie interne ($\Delta E_{int} > 0$).

Molti processi che coinvolgono i gas nel funzionamento di motori sono di tipo adiabatico.

Un processo molto particolare e' l'ESPANSIONE LIBERA (cioe' nel vuoto, vedi caso b) e pag. (13)): si tratta di una trasformazione in cui risulta $W=0$ e $Q=0$, e di conseguenza deve anche risultare $\Delta E_{int}=0$. Poiché in un gas perfetto l'energia interna dipende solo dalla temperatura del gas, ci aspettiamo dunque che nell'espansione libera di un gas perfetto la temperatura del gas non varii (se l'interazione fra le molecole e' trascurabile).

B] TRASFORMAZIONE ISOBARA: e' una trasformazione a pressione costante. Ad esempio, si puo' realizzare mettendo un cilindro con pistone, contenente un gas, in posizione verticale.

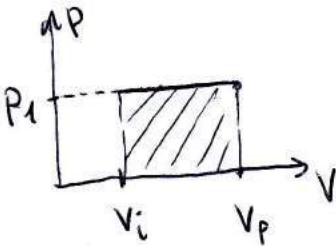


All'equilibrio, la pressione del gas p_1 equilibrata pressione atmosferica sommata alla pressione esercitata dal pistone:

$$p_1 = p_0 + \frac{Mg}{A}, \text{ dove } M \text{ e' la massa del pistone e } A \text{ e' la sua area.}$$

Se il pistone e' lasciato libero di scorrere, quando il gas scambia calore con l'esterno subira' una trasformazione isobara. Il lavoro svolto dal gas essendone passato da un volume V_i a un volume V_f e' quindi

$$W = p_1 (V_f - V_i) \quad (\text{vedi figure e finca})$$



Nel caso di un gas perfetto monoatomico risulta quindi: $Q = W + \Delta E_{int} = W + \frac{3}{2} nR(T_f - T_i)$

$$= p_1 (V_f - V_i) + \frac{3}{2} nR (T_f - T_i) = \frac{5}{2} nR (T_f - T_i)$$

c) TRASFORMAZIONE ISOCORA: e' una trasformazione a volume costante. Si realizzerà tenendo fermo il pistone del cilindro mentre il gas scambia calore con l'esterno. In questo caso risulta $W=0$, ovviamente (il pistone non si sposta), per cui il primo principio delle Termodinamiche in questo caso diventa

$$\boxed{\Delta E_{\text{int}} = Q}$$

Tutto il calore scambiato dal sistema con l'esterno contribuisce alla variazione dell'energia interna del sistema, senza che questo compie lavori, in una trasformazione isocora.

d) TRASFORMAZIONE ISOTERMA: e' una trasformazione a temperatura costante. L'energia interna di un gas perfetto dipende solo dalla temperatura, per cui in una trasformazione isotermica risulta $\Delta E_{\text{int}}=0$; dunque il primo principio delle Termodinamiche in questo caso diventa

$$\boxed{Q = W}$$

Tutto il calore scambiato da un gas perfetto con l'esterno in una trasformazione isotermica viene interamente convertito in lavoro svolto dal gas.

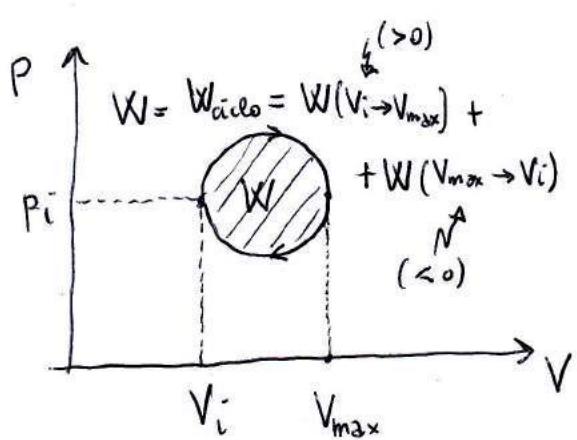
Abbiamo già calcolato il lavoro svolto da un gas perfetto in una trasformazione isotermica quasi statica:

$$W(V_i \rightarrow V_f) = \int_{V_i}^{V_f} p(V) dV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} dV = \\ = nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

E] TRASFORMAZIONE CICLICA: e' una trasformazione in cui lo stato finale del sistema coincide (ma ovviamente con $t_f \neq t_i$) con lo stato iniziale; cioè nello stato finale tutti i parametri di stato hanno gli stessi valori che avevano nello stato iniziale.

In questo caso, dato che in queste ipotesi risultano $E_{int,f} = E_{int,i}$, e' quindi $\Delta E_{int} = 0$, per cui anche in una trasformazione ciclica il primo principio della termodinamica diventa

$$Q = W$$



Il lavoro compiuto dal sistema in una trasformazione ciclica e' rappresentato graficamente dall'area racchiusa dal ciclo nel piano di Clapeyron.

W e' positivo se il ciclo e' percorso in senso orario, mentre W e' negativo se il ciclo e' percorso in senso antiorario.

Lo studio delle trasformazioni cicliche e' fondamentale per comprendere il funzionamento dei MOTORI TERMICI, che sono dispositivi nei quali una parte dell'energia immessa nel sistema sotto forme di calore viene convertita in lavoro meccanico.

Esempio 5

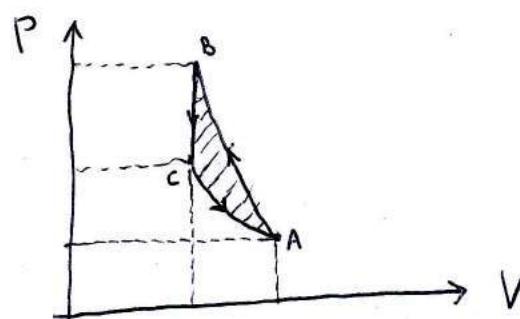
Un cilindro ha le pareti termicamente conduttrici ed e' immerso in un bagno di acqua e ghiaccio. Il gas all'interno del cilindro subisce tre trasformazioni:

- (1) il pistone viene spinto rapidamente verso il basso, comprimendo il gas nel cilindro;
- (2) il pistone e' tenuto nella posizione finale della precedente trasformazione mentre il gas ritorna alle temperature del bagno;
- (3) il pistone viene sollevato molto lentamente fino a raggiungere la sua posizione iniziale.

Il lavoro svolto sul gas durante il ciclo e' $W_{ext} = 500 \text{ J}$. Quel e' la massa di ghiaccio del bagno che fonde durante il ciclo?



Il ciclo nel piano di Clapeyron e' rappresentabile con:



Nel ciclo risultano $\Delta E_{int} = 0$, per cui risulta $Q = W = -500 \text{ J}$, poiché $W = -W_{ext}$: il gas cede 500 J al bagno di acqua e ghiaccio.

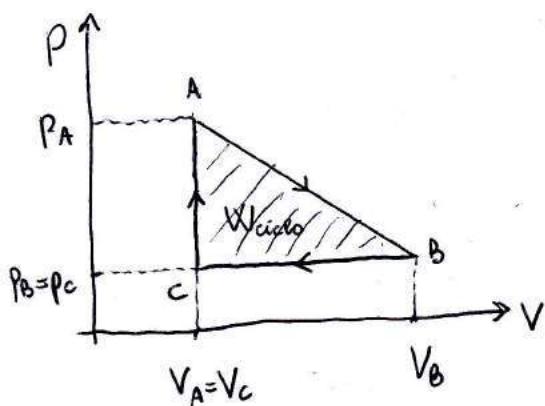
ha massa m di ghiaccio che viene fusa nel processo deve quindi rispettare la legge seguente:

$m L_f = |Q|$, dove L_f e' il calore latente di fusione del ghiaccio (vedi tabelle a pag. ⑧); quindi in un ciclo la massa di ghiaccio che fonde e'

$$m = \frac{|Q|}{L_f} = \frac{500 \text{ J}}{3,33 \times 10^5 (\text{J/kg})} = 1,5 \times 10^{-3} \text{ kg}$$

Esempio 6

Si consideri il ciclo con' rappresentato nel piano di Clapeyron, per un gas perfetto monatomico.



$$V_A = V_C = 2 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \quad V_B = 8 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$P_A = 3 \times 10^6 \text{ Pa} \quad P_B = P_C = 10^6 \text{ Pa}$$

Questo ciclo viene ripetuto 100 volte al minuto. Calcolare le potenze prodotte.

~~~~~

Il lavoro compiuto in un ciclo e' positivo (il ciclo e' percorso in senso orario), ed e' uguale a  $W_{\text{ciclo}} = \frac{1}{2} (P_A - P_B)(V_B - V_A) =$

$$= \frac{1}{2} \cdot (2 \times 10^6 \text{ Pa}) \cdot (6 \times 10^{-3} \text{ m}^3) = 6 \text{ kJ}$$

La potenza sviluppata da 100 cicli al minuto e' quindi

$$P = W_{\text{ciclo}} \cdot \frac{100}{60 \text{ s}} = 10 \text{ kW}$$

## Calori specifici molari di un gas perfetto

Abbiamo visto che in un gas perfetto l'energia interne dipende solo dalla temperatura. Consideriamo ora una trasformazione in cui  $n$  moli di gas passano dalla temperatura iniziale  $T_i$  alla temperatura finale  $T_f$ . Sappiamo già che il lavoro compiuto dal gas in una trasformazione dipende dalla trasformazione stessa. Per il primo principio della termodinamica risulta

$$Q = W + \Delta E_{\text{int}},$$

per cui anche la quantità di calore scambiato dal gas con l'esterno dipende dalla trasformazione seguita per passare dallo stato a temperatura  $T_i$  allo stato a temperatura  $T_f$ .

Allora, introduciamo la seguente notazione per indicare la quantità di calore necessaria affinché  $n$  moli di gas perfetto subiscano una variazione di temperatura  $\Delta T$ :

$$Q_v = n C_v \Delta T \quad \text{se la trasformazione e' a volume costante}$$

$$Q_p = n C_p \Delta T \quad \text{se la trasformazione e' a pressione costante}$$

$C_v$ : CALORE SPECIFICO MOLARE A VOLUME COSTANTE

$C_p$ : CALORE SPECIFICO MOLARE A PRESSIONE COSTANTE

Abbiamo già visto che nel caso di un gas monoatomico (ad es., He, Ne, Ar) tutta l'energia fornita al gas va ad aumentare l'energia cinetica media di traslazione degli atomi del gas. Risulta

$$E_{\text{int}} = \frac{3}{2} n R T$$

In una trasformazione a volume costante di un gas perfetto monoatomico risulta  $W=0$ , per cui dal primo principio delle termodinamica otteniamo:

$$Q_v = \Delta E_{\text{int}} = \frac{3}{2} n R \Delta T = n C_v \Delta T,$$

per cui il calore specifico molare a volume costante di un gas perfetto monoatomico è:

$$C_v = \frac{3}{2} R = 12,4717 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

Queste analisi ci permette di scrivere un'equazione valida in generale per un gas perfetto, indipendentemente dalla trasformazione seguita per passare dello stato iniziale allo stato finale:

$$(*) \quad \boxed{\Delta E_{\text{int}} = n C_v \Delta T}, \text{ dove } C_v \text{ e' il calore}$$

specifico molare del gas perfetto considerato. Infatti  $E_{\text{int}}$  è una FUNZIONE DI STATO, cioè la sua variazione in una trasformazione non dipende dalla particolare trasformazione seguita, ma dipende soltanto dai valori dei parametri di stato (la temperatura, nel caso di un gas perfetto) nello stato iniziale e nello stato finale.

L'equazione (\*) a pag. 24 è stata determinata in una trasformazione particolare (trasformazione isocora), ma risulta valida (in seguito alle osservazioni appena fatte) indipendentemente dalla trasformazione seguita dal gas perfetto, ed è valida anche per gas perfetti poliatomici.

Possiamo scrivere

$$C_V = \frac{1}{n} \frac{\Delta E_{int}}{\Delta T},$$

per cui nel caso di "trasformazioni infinitesime" con  $\Delta T$  molto piccolo vale l'equazione

$$\boxed{C_V = \frac{1}{n} \frac{dE_{int}(T)}{dT}}$$

Adesso consideriamo una trasformazione isobara (e pressione costante) per passare dello stato a temperatura  $T_i$  allo stato a temperatura  $T_f$ . Per il primo principio della termodinamica risulta, per questa trasformazione:

$$\Delta E_{int} = Q - W = n C_p \Delta T - p \Delta V, \text{ in quanto}$$

$W = p \Delta V$  in una trasformazione a pressione costante.

Per l'equazione di stato dei gas perfetti, e pressione costante risulta  $p \Delta V = n R \Delta T$  ( $n$  costante), e quindi:

$$\Delta E_{int} = n C_p \Delta T - n R \Delta T$$

Usando l'equazione (\*) e pag. 24 otterremo quindi:

$$m C_v \Delta T = m C_p \Delta T - m R \Delta T, \text{ e infine}$$

$$C_p - C_v = R$$

, note come LEGGE DI MAYER,

valida per qualsiasi gas perfetto.

Dunque, questo ci dice che per un gas perfetto risulta sempre  $C_p > C_v$ .

Qualitativamente, questo fatto si puo' giustificare osservando che, in una trasformazione a pressione costante, una parte delle quantita' di calore cedute a una data quantita' di gas perfetto viene convertita in lavoro di espansione del gas e non contribuisce quindi all'aumento dell'energia interna (e quindi della temperatura) del gas. Di conseguenza, per ottenere lo stesso aumento di temperatura del gas che si avrebbe tramite una trasformazione a volume costante, occorre fornire una maggiore quantita' di calore al gas.

Dunque, nel caso di un gas perfetto monoatomico risulta (per la legge di Mayer):

$$C_p = C_v + R = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R$$

Una quantita' importante, caratteristica di un gas perfetto, e' il rapporto  $r = \frac{C_p}{C_v}$ ; nel caso di un gas perfetto monoatomico

risulta

$$r = \frac{\frac{5}{2}R}{\frac{3}{2}R} = \frac{5}{3} \approx 1,667$$

### Esempio 7

Un cilindro contiene  $n = 3$  mol di gas elio alle temperature  $T_i = 300 \text{ K}$ .

- a) Quante energie si deve trasferire al gas sotto forme di calore per aumentare le sue temperature fino a  $T_f = 500 \text{ K}$  se il gas è riscaldato a volume costante?
- b) Quante energie deve essere trasferita sotto forme di calore al gas a pressione costante per portare le temperature a  $T_f = 500 \text{ K}$ ?

-----

a) Si risulta  $Q_1 = \frac{3}{2} n R (T_f - T_i) =$

$$= \frac{3}{2} \cdot (3 \text{ mol}) \cdot (8,3145 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}) \cdot (500 \text{ K} - 300 \text{ K}) = 7,483 \times 10^3 \text{ J}$$

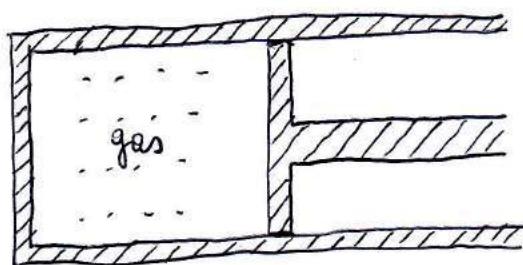
b) Si risulta  $Q_2 = \frac{5}{2} n R (T_f - T_i) = \frac{5}{3} Q_1 = 12,472 \times 10^3 \text{ J}$

## Trasformazioni adiabatiche di un gas perfetto

Abbiamo definito una trasformazione adiabatica come una trasformazione in cui non si verifica alcuno scambio di calore tra il sistema e l'ambiente esterno:  $Q=0$ .

Vediamo ora più in dettaglio il caso di una trasformazione adiabatica QUASI STATICÀ (cioè molto lenta) di un gas perfetto.

Consideriamo quindi un gas che si espande in modo adiabatico in un cilindro termicamente isolato, con pistone anch'esso isolante termico:



Consideriamo una piccola variazione di volume  $\Delta V$ , e la corrispondente variazione di temperatura  $\Delta T$ .

Per il primo principio della termodinamica risulta:

$$\Delta E_{\text{int}} = -\Delta W, \text{ che per un gas perfetto diventa}$$

$$n C_V \Delta T = -p \Delta V \quad (\text{sempre vero se } \Delta V \text{ è piccola}).$$

Allora, in una trasformazione adiabatica quasi statica risulta

$$\frac{\Delta V}{\Delta T} = -\frac{n C_V}{p}, \text{ che per } \Delta T \text{ molto piccole si puo' scrivere}$$

$$\text{cioè: } \frac{dV(T)}{dT} = -\frac{n C_V}{p}$$

Consideriamo ora l'equazione di stato dei gas perfetti:

$$pV = nRT,$$

e deriviamo i due membri rispetto alle temperature  $T$ :

$$\frac{dp}{dT} \cdot V + p \cdot \frac{dV}{dT} = nR$$

Usando l'espressione ottenuta in fondo a pag. ②8) risulta:

$$V \frac{dp}{dT} + p \left( -\frac{nC_V}{p} \right) = nR, \text{ da cui:}$$

$$V \frac{dp}{dT} = n(C_V + R) \Rightarrow V \frac{dp}{dT} = nC_p$$

Per un gas perfetto risulta  $V = \frac{nRT}{p}$ , e quindi:

$$\frac{nRT}{p} \frac{dp}{dT} = nC_p$$

Dalla legge di Mayer  $C_p - C_V = R$  e dalla notazione  $\frac{C_p}{C_V} = \gamma$

otteniamo:

$$C_p - \frac{1}{\gamma} C_p = R \Rightarrow \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) C_p = R \Rightarrow C_p = \left(\frac{\gamma}{\gamma-1}\right) R$$

Allora:  $\frac{R}{p} \frac{dp}{dT} = \left(\frac{\gamma}{\gamma-1}\right) R$ , che si può scrivere così:

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \left(\frac{\gamma}{\gamma-1}\right) \frac{1}{T}$$

Integrando i due membri di queste relazioni nelle variabili  $T$ , tra i due estremi  $T_i$  e  $T_f$ :

$$\int_{T_i}^{T_f} \frac{1}{P(T)} \left( \frac{dP}{dT} \right) dT = \frac{\gamma}{\gamma-1} \int_{T_i}^{T_f} \frac{1}{P} dT$$

Poiché, in generale, risulta  $\int_{x_i}^{x_f} \frac{1}{x} dx = \ln \left| \frac{x_f}{x_i} \right|$ , e

$$\int_{x_i}^{x_f} \frac{1}{f(x)} f'(x) dx = \ln \frac{|f(x_f)|}{|f(x_i)|}, \text{ otteniamo}$$

$$\ln \left[ \frac{P(T_f)}{P(T_i)} \right] = \frac{\gamma}{\gamma-1} \ln \left( \frac{T_f}{T_i} \right), \text{ cioè'}$$

$$\ln \left[ \frac{P(T_f)}{P(T_i)} \right] + \frac{\gamma}{1-\gamma} \ln \left( \frac{T_f}{T_i} \right) = 0, \text{ e ancora:}$$

$$\ln \left[ \frac{P(T_f)}{P(T_i)} \right] + \ln \left[ \left( \frac{T_f}{T_i} \right)^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} \right] = 0, \text{ e quindi'}$$

$$\ln \left\{ \left[ \frac{P(T_f)}{P(T_i)} \right] \left[ \left( \frac{T_f}{T_i} \right)^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} \right] \right\} = 0, \text{ che implica}$$

$$\frac{P(T_f)}{P(T_i)} \cdot \left( \frac{T_f}{T_i} \right)^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} = 1, \text{ cioè' } P(T_f) T_f^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} = P(T_i) T_i^{\frac{\gamma}{1-\gamma}}$$

Dato che gli stati iniziale e finale, con temperature  $T_i$  e  $T_f$  rispettivamente, sono scelti arbitrariamente, concludiamo che in una trasformazione adiabatica quasi statica di un gas perfetto con coefficiente  $\gamma = C_p/C_v$  vale la condizione

$$\boxed{p^T \frac{\gamma}{\gamma-1} = \text{costante}}$$

Poiché  $pV = nRT$ , possiamo scrivere queste relazioni in due altri modi, tutti equivalenti a quello appena visto:

$$\boxed{T V^{\gamma-1} = \text{costante}}$$

$$\boxed{p V^\gamma = \text{costante}}$$

Le tre leggi equivalenti appena scritte sono anche note come EQUAZIONI DI POISSON.

In una espansione adiabatica risulta sempre  $\Delta E_{\text{int}} = -W < 0$ , per cui nel caso di un gas perfetto la temperatura diminuisce.

Il lavoro svolto da un gas perfetto in una trasformazione adiabatica quasi statica si può calcolare senza eccessivo sforzo:

$$W = -\Delta E_{\text{int}} = n C_v (T_i - T_f) = \frac{C_v}{R} (p_i V_i - p_f V_f)$$

Dalle legge di Mayer e dalla condizione  $C_p = \gamma C_v$  ricaviamo:

$$C_p - C_v = R \Rightarrow (\gamma - 1) C_v = R \Rightarrow C_v = \frac{R}{\gamma - 1}, \text{ e quindi}$$

$$\boxed{W = \frac{R}{\gamma - 1} \cdot \frac{1}{R} (p_i V_i - p_f V_f) = \frac{p_i V_i - p_f V_f}{\gamma - 1}}$$

### Esempio 8

Le miscele gasolio-aria nel cilindro di un motore diesel ha temperature iniziale  $T_i = 20^\circ C = 293,15 K$  e compresa da una pressione iniziale  $p_i = 1 \text{ atm} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$  e un volume iniziale  $V_i = 800 \text{ cm}^3 = 0,8 \times 10^{-3} \text{ m}^3$  e un volume finale  $V_f = 60 \text{ cm}^3 = 0,6 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ .

Anumendo che le miscele si comporti come un gas perfetto, con  $\gamma = 1,4$ , e che la compressione sia adiabatica quasi statica, trovare la pressione finale e la temperatura finale delle miscele.

-----

Dalla legge  $pV^\gamma = \text{costante}$  ottieniamo:

$$p_f V_f^\gamma = p_i V_i^\gamma, \text{ cioè}$$

$$p_f = \left( \frac{V_i}{V_f} \right)^\gamma p_i = \left( \frac{0,8 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{0,6 \times 10^{-4} \text{ m}^3} \right)^{1,4} \cdot (1,013 \times 10^5 \text{ Pa}) = \\ = 3,8065 \times 10^6 \text{ Pa} = 37,5763 \text{ atm}$$

Dalla legge  $T V^{\gamma-1} = \text{costante}$  ottieniamo:

$$T_f V_f^{\gamma-1} = T_i V_i^{\gamma-1}, \text{ cioè}$$

$$T_f = \left( \frac{V_i}{V_f} \right)^{\gamma-1} T_i = \left( \frac{0,8 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{0,6 \times 10^{-4} \text{ m}^3} \right)^{0,4} \cdot (293,15 \text{ K}) = 826,1623 \text{ K} = 553,01^\circ C$$

## Calori specifici moleni ed equipartizione dell'energia

Nel caso in cui un gas sia costituito da molecole bietomiche.

I contributi al moto di una molecola bietonica sono i seguenti (vedi figure):

- a) traslazione del centro di massa delle molecole;
- b) rotazione rigida delle molecole attorno a un asse nello spazio;
- c) vibrazione dei due atomi lungo la direzione delle rette congiungente.

In particolare, il centro di massa delle molecole puo' muoversi con componenti delle velocita' lungo i tre assi cartesiani

(3 gradi di liberta' traslatoriali); il "manubrio" con cui le molecole puo' essere schematizzate e priori puo' ruotare attorno a tre assi tra loro perpendicolari, ma dato che il momento d'inerzia delle molecole bietonica rispetto all'asse coincidente con la retta che congiunge i due atomi e' trascurabile, i gradi di liberta' rotazionali sono soltanto due: queste conclusioni si puo' giustificare anche con il fatto che l'orientamento spaziale di un manubrio rigido, rispetto al suo centro di massa, e' fissato da due coordinate angolari (angoli  $\theta$  e  $\varphi$  nelle coordinate polari sferiche, vedi le lezioni sui complementi ed esercizi sui vettori).



Nello studio delle meccaniche statistiche si dimostra che anche ciascuno di questi gradi di libertà aggiuntivi fornisce un contributo pari a  $\frac{1}{2} k_B T$  per molecola all'energia interna del gas. In definitiva, quindi, l'energia interna totale di un gas bietomico costituito da  $N$  molecole è:

$$E_{\text{int}} = 3N \cdot \left(\frac{1}{2} k_B T\right) + 2N \cdot \left(\frac{1}{2} k_B T\right) = \frac{5}{2} N k_B T = \frac{5}{2} n R T$$

Dunque, il calore specifico molare a volume costante di un gas bietomico è:

$$C_V = \frac{1}{n} \frac{dE_{\text{int}}}{dT} = \frac{5}{2} R = 20,7862 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

e il calore specifico molare a pressione costante è:

$$C_P = C_V + R = \frac{7}{2} R = 29,1007 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}, \text{ per cui}$$

per un gas bietomico risultano

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{7}{5} = 1,4$$

A temperature ordinarie i valori di  $C_V$ ,  $C_P$  e  $\gamma$  per i più importanti gas bietomici sono in perfetto accordo con queste previsioni. Se le temperature sole, però, ad esempio di circa 1000 °C si osserva un aumento dei valori di  $C_V$  e  $C_P$ , perché a quel punto si "attivano" altri due gradi di libertà.

associati al moto vibrazionale (oscillatorio) lungo le rette che congiunge i due atomi. Anche a ciascuno di questi ulteriori gradi di libertà corrisponde un contributo pari a  $\frac{1}{2} k_B T$  per molecola all'energie interne del gas.

In un gas perfetto con tutti e 7 i gradi di libertà "effettivi" abbiamo quindi:

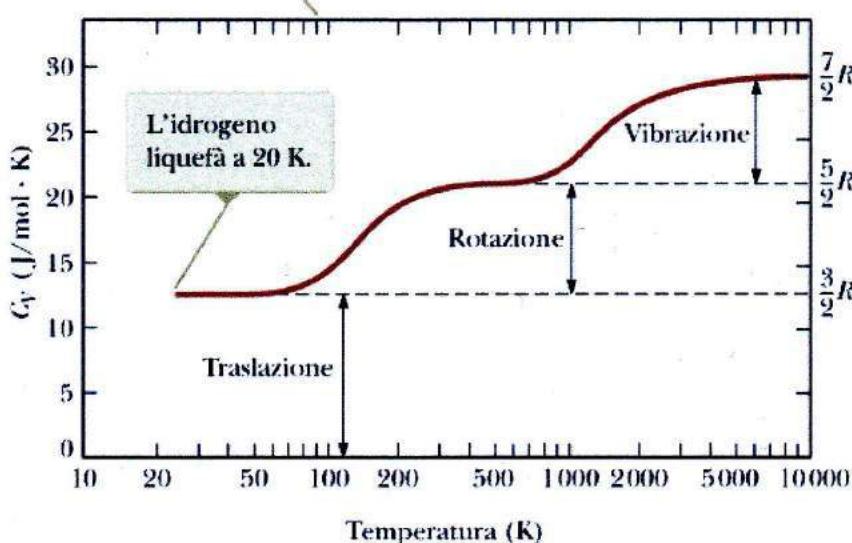
$$E_{\text{int}} = \frac{7}{2} N k_B T = \frac{7}{2} n R T, \quad \text{e dunque}$$

$$C_V = \frac{1}{n} \frac{d E_{\text{int}}}{dT} = \frac{7}{2} R = 29,1007 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

$$C_P = \frac{9}{2} R = 37,4151 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

Dunque, il numero di gradi di libertà molecolari che contribuiscono al calore specifico e volume costante di un gas polietonomico dipende dalla temperatura. Nelle figure qui sotto vediamo l'aumento di  $C_V$  in funzione della temperatura per l'idrogeno gassoso ( $H_2$ ).

La scala orizzontale è logaritmica.



L'andamento del grafico mostrato a pag. (35) non si può spiegare con le sole nozioni apprese nello studio delle meccaniche classica, e occorre ricorrere a concetti di meccanica quantistica: i valori di energie permessi per i "modi" rotazionali e vibrazionali sono "quantizzati", cioè possono solo assumere certi valori ben precisi, e differenze dell'energie di moto del centro di massa che non ha questa limitazione. Al crescere delle temperature, già a temperature ordinarie i primi modi rotazionali sono eccitabili, mentre per eccitare il primo modo vibrazionale occorre salire a  $1000^{\circ}\text{C}$  e oltre.

### Trasferimento di energie nei processi termici

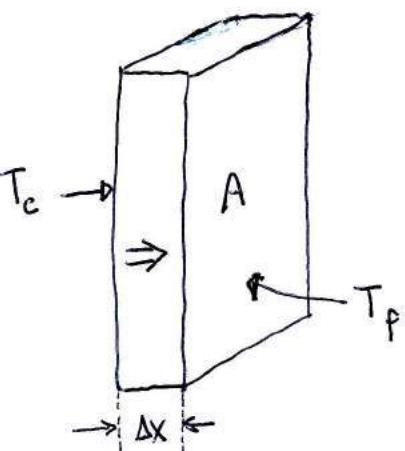
Analizziamo più in dettaglio tre modalità di trasferimento di energie: conduzione termica, convezione e irraggiamento.

#### Conduzione termica

E' un processo tramite il quale viene scambiato calore tra due corpi a temperature diverse. E' un trasferimento di energie che avviene, in scala molecolare e/o atomica, tramite uno scambio di energie tra le molecole: particelle con minore energia guadagnano energie attraverso contatti con particelle più energetiche. Oltre che delle vibrazioni atomicche, la velocità di conduzione termica dipende anche delle sostanze coinvolte: ad esempio, nei conduttori al trasporto di energia termica contribuisce anche il moto degli elettroni di conduzione.

Al contrario, l'enviato, il sughero, le carte e le lenze di vetro sono attivi conduttori termici, come pure i gas (a causa delle grande distanze medie tra le molecole).

Ribadiamo che puo' verificarsi conduzione termica solo se c'e' una differenza di temperature tra due parti del mezzo.



Consideriamo una lastre di materiale di spessore  $\Delta x$  e superficie  $A$ , con due facce opposte rispettivamente alle temperature  $T_f$  e  $T_c$ , con  $T_c > T_f$ .

Per conduzione termica, attraverso lo spessore delle lastre si ha trasferimento di energia dalla regione a temperatura maggiore alla regione a temperatura minore. La POTENZA TERMICA, cioe' la velocita' di trasferimento di energie per conduzione termica, e' proporzionale alla superficie  $A$  delle lastre e alla differenza di temperature  $\Delta T = T_c - T_f$ , ed e' inversamente proporzionale allo spessore delle lastre  $\Delta x$ :

$$P = \frac{\Delta Q}{\Delta t} \propto A \frac{\Delta T}{\Delta x}$$

Al limite per  $\Delta x \rightarrow 0$  risulta quindi:

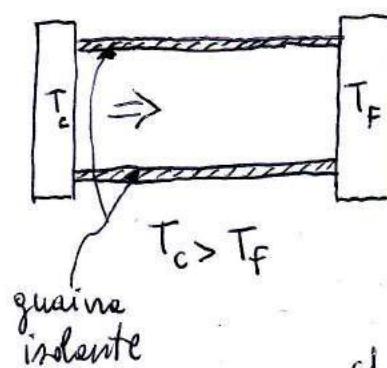
|                                        |                                           |
|----------------------------------------|-------------------------------------------|
| $P = k A \left  \frac{dT}{dx} \right $ | LEGGE DI FOURIER DELLA CONDUZIONE TERMICA |
|----------------------------------------|-------------------------------------------|

La costante  $k$  e' la CONDUCIBILITA' TERMICA del materiale

$\frac{dT}{dx}$  è il GRADIENTE DI TEMPERATURA nello spessore di materiale considerato (purché sia molto sottile).

| Sostanza                                     | Conducibilità termica<br>(W/m · °C) |
|----------------------------------------------|-------------------------------------|
| <b>Metalli (a 25°C)</b>                      |                                     |
| Alluminio                                    | 238                                 |
| Argento                                      | 427                                 |
| Ferro                                        | 79.5                                |
| Oro                                          | 314                                 |
| Piombo                                       | 34.7                                |
| Rame                                         | 397                                 |
| <b>Non metalli<br/>(valori approssimati)</b> |                                     |
| Acqua                                        | 0.6                                 |
| Amianto                                      | 0.08                                |
| Cemento                                      | 0.8                                 |
| Diamante                                     | 2 300                               |
| Ghiaccio                                     | 2                                   |
| Gomma                                        | 0.2                                 |
| Legno                                        | 0.08                                |
| Vetro                                        | 0.8                                 |
| <b>Gas (a 20 °C)</b>                         |                                     |
| Aria                                         | 0.023 4                             |
| Azoto                                        | 0.023 4                             |
| Elio                                         | 0.138                               |
| Idrogeno                                     | 0.172                               |
| Ossigeno                                     | 0.023 8                             |

Qui a fianco sono mostrati i valori delle conducibilità termica di diverse sostanze solide e gassose, oltre che dell'acqua.



Supponiamo di prendere una lunga sbarretta uniforme di un dato materiale, avvolta da una guaina che la isola termicamente.

Gli estremi della sbarretta sono in contatto con due sorgenti a temperature diverse (vedi schema qui sopra). In condizioni stazionarie le temperature in ogni punto finito delle sbarrette è costante nel tempo (anche se puo' variare da punto a punto). In questo caso risulta

$$\left| \frac{dT}{dx} \right| = \frac{T_c - T_f}{L}, \text{ per cui la potenza termica è}$$

$$P = k A \frac{T_c - T_f}{L}$$

In pratica, in condizioni stazionarie il gradiente di temperatura rimane costante lungo tutta la sbarretta.

### Esempio 9

Una finestra avere superficie  $A = 2 \text{ m}^2$  e fornita di una lastra di vetro avere uno spessore  $L = 4 \text{ mm} = 4 \times 10^{-3} \text{ m}$ . La finestra si trova nelle pareti di una casa, e le temperature esterne e'  $T_f = 10^\circ\text{C} = 283,15 \text{ K}$ . La temperatura all'interno delle casa e'  $T_c = 25^\circ\text{C} = 298,15 \text{ K}$ .

Quante energie si trasferisce attraverso la finestra per metto del calore in un intervallo di tempo  $\Delta t = 1 \text{ h} = 3,6 \times 10^3 \text{ s}$ ?

Potenze termica trasferita:

$$k = 0,8 \frac{\text{W}}{\text{m K}} \quad \text{per il vetro}$$

$$P = kA \left( \frac{T_c - T_f}{L} \right)$$

Energie termica trasferita in 1 h:

$$\begin{aligned} Q &= P\Delta t = kA \left( \frac{T_c - T_f}{L} \right) \Delta t = \\ &= \left( 0,8 \frac{\text{W}}{\text{m K}} \right) \cdot (2 \text{ m}^2) \cdot \left( \frac{298,15 \text{ K} - 283,15 \text{ K}}{4 \times 10^{-3} \text{ m}} \right) (3,6 \times 10^3 \text{ s}) = \\ &= 2,16 \times 10^7 \text{ J} \end{aligned}$$

### Convezione

E' un processo tramite il quale viene trasferito calore attraverso il moto di un fluido. Se il moto e' prodotto da differenze di densita tra due regioni, allora si tratta di CONVEZIONE NATURALE. Se le sostanze calde e' messe in moto da mezzi artificieli (ventole, pompe) si parla di CONVEZIONE FORZATA.

Processi in cui si ha convezione: bollitura dell'acqua in una pentola, moto del plasma ad estremamente alte temperature nel Sole, moto dell'aria riscaldata da un termofone in una stanza.

### Irraggiamento

Il calore puo' anche essere trasferito per irraggiamento: tutti i corpi irradiano energie in forme di onde elettromagnetiche. Si produce radiazione elettromagnetica accelerando cariche elettriche. La temperatura di un corpo e' legata all'energia cinetica media di un gran numero di molecole che in continuazione subiscono urti, e quindi accelerano. E dato che le molecole hanno al loro interno cariche elettriche, tali cariche accelerano anch'esse. Per queste ragioni ogni corpo emette radiazione elettromagnetica in seguito al moto termico casuale delle molecole (RADIAZIONE TERMICA).

Il Sole, tramite irraggiamento, invia nelle Terre circa 1370 J di energie al secondo su 1 m<sup>2</sup> della perte superiore dell'atmosfera terrestre; solo una parte di queste energie raggiunge le superficie terrestre, che comunque sarebbe oltre 100 volte maggiore dell'energie richieste del nostro pianeta.

Le potenze di irraggiamento di un corpo avente superficie totale A, e temperatura superficiale T e' data dalla LEGGE DI STEFAN-

BOLTZMANN:

$$P = \epsilon \sigma A T^4$$

dove

$$\sigma = 5,670367 \times 10^{-8} \frac{W}{m^2 K^4}$$

e' la costante universale di Stefan-Boltzmann

E' una costante, detta EMISSIVITA', che rappresenta la frazione di radiazione incidente che la superficie del corpo emette (e che influenza anche sulla frazione di radiazione emessa).

Teniamo presente che un corpo, oltre a irradiare, deve anche assorbire radiazione elettromagnetica dell'ambiente esterno, altrimenti la sua temperatura nel tempo decrescerebbe fino allo zero assoluto.

## Primo principio delle termodinamica - approccio classico

### Equivalente meccanico delle calorie



Qui a fianco sono schematizzate le due fasi della cosiddetta ESPERIENZA di Joule, che è solo uno dei molti esperimenti svolti da James Prescott Joule (1847).

Nelle prime fasi dell'esperienza, si considera una quantità di acque all'interno di un contenitore isolato (calorimetro); nel calorimetro c'è inserito anche un mulinello, che può essere messo in rotazione dall'esterno grazie al lavoro fornito da un pesetto, collegato a un filo che, se tirato, mette in rotazione il mulinello; il pesetto compie lavoro scendendo di quota sotto l'azione della forza peso.

Con venire palette fisse immerse nell'acqua, si impedisce che esse entrino in rotazione. L'acqua, agitata dal mulinello, viene riscaldata per effetto dell'attrito.

Nelle seconde fasi, si mette la base del contenitore e contenuto con una sorgente fredda fino a riportare il sistema alle temperature iniziali, con segnando e portando a termine una trasformazione ciclica.

Nelle prime fasi il sistema (cioè l'acqua nel recipiente in <sup>(43)</sup> fatto termicamente) compie un lavoro negativo (per la terza legge delle dinamiche, essendo positivo il lavoro svolto dall'esterno), mentre la quantità di calore scambiata con l'esterno è nulla:

$$W < 0; Q = 0$$

Nelle seconde fasi, in cui il mulinello è fermo, il sistema non compie lavoro, e cede calore all'esterno:

$$W = 0; Q < 0$$

Tutte le misure eseguite mostrano che il rapporto tra  $W$  (misurato in J) e il calore  $Q$  (misurato in cal) che il sistema ha scambiato con l'esterno è costante, ed è indipendente del valore di  $W$ , del tipo di sistema (si può eseguire un esperimento di questo tipo anche con altre sostanze diverse dell'acqua) e dallo stato del sistema. Risulta cioè

$$\frac{W}{Q} = J, \text{ e } J \text{ è una costante universale.}$$

Si è verificato sperimentalmente che risulta  $J = 4,1855 \text{ J/cal}$  (EQUIVALENTE MECCANICO DELLA CALORIA).

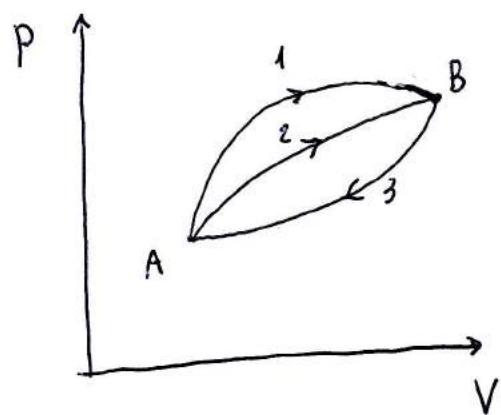
Il risultato delle esperienze di Joule consente pertanto di identificare il calore come una grandezza finita omogenea con il lavoro, cioè, detto in altri termini, come una forma di energia che viene trasmessa. Per questo motivo è facile misurare il calore in Joule.

[Dunque se calore e lavoro vengono espressi nelle stesse unità di misura, risultato in un ciclo termodinamico:  $Q - W = 0$ .]

## Primo principio delle termodinamiche

(44)

Dalle leggi eppure si trae poniamo dedurre che in una trasformazione non ciclica che porta un sistema da uno stato A a uno stato B la quantità  $Q - W$  dipende solo dallo stato iniziale A e dello stato finale B, e non dalla particolare trasformazione seguita per andare da A a B.



Consideriamo infatti due diverse trasformazioni, 1 e 2, che portano il sistema da A a B; e una terza trasformazione, 3, che riporta il sistema da B ad A.

L'insieme delle due trasformazioni 1 e 3 costituisce una trasformazione ciclica, come pure l'insieme delle due trasformazioni 2 e 3. Per quanto abbiamo visto in precedenza, risultato quindi:

$$(Q - W)_1 + (Q - W)_3 = 0 \quad (\text{ciclo } 1+3)$$

$$(Q - W)_2 + (Q - W)_3 = 0 \quad (\text{ciclo } 2+3)$$

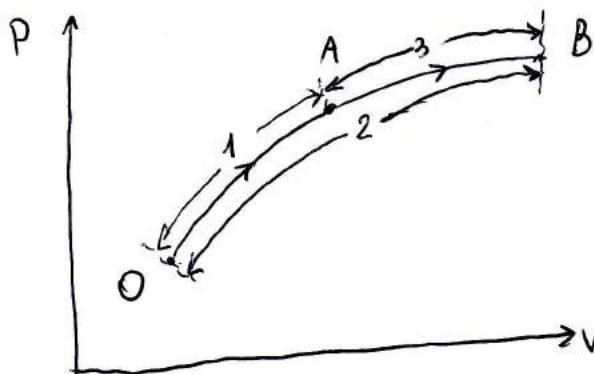
Sottraendo membro a membro queste due relazioni ottieniamo:

$$(Q - W)_1 - (Q - W)_2 = 0, \quad \text{per cui risulta:}$$

$$(Q - W)_1 = (Q - W)_2$$

Riportato e dimostrato che la quantità  $Q - W$  non dipende dalle trasformazioni seguite per passare da A a B, e quindi  $Q - W$  può solo essere funzione degli stati A e B:  $\boxed{Q - W = f(A, B)}$ .

Consideriamo adesso una trasformazione che, a partire da uno stato di riferimento O, porta il sistema prima nello stato A e poi nello stato B:



- 1: trasformazione OA
- 2: trasformazione OB  
(pari per A)
- 3: trasformazione AB  
(ultimo tratto della trasformazione OB)

Per le relazioni scritte in fondo alle pagine precedenti, poniamo scrivere:

$$(Q-W)_1 = f(O, A) \quad (\text{trasformazione 1})$$

$$(Q-W)_2 = f(O, B) \quad (\text{trasformazione 2})$$

Sottraendo membro a membro le prime equazioni delle seconde otteniamo:

$$(Q-W)_2 - (Q-W)_1 = f(O, B) - f(O, A)$$

Ma la quantità al primo membro rappresenta  $(Q-W)_3 = f(A, B)$ , per cui vale l'identità  $f(A, B) = f(O, B) - f(O, A)$

Se poniamo  $f(O, S) = U_S$  per uno stato generico S, con stato O di riferimento finito, poniamo scrivere, per una trasformazione tra due stati A e B:

$$\boxed{Q - W = U_B - U_A = \Delta U}$$

La funzione di stato U è detta ENERGIA INTERNA DEL SISTEMA, anche indicata con  $E_{int}$ , e la relazione sopra rappresenta il PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA.