

Argomento # 21

Il primo principio della Termodinamica

Abbriemo gio' incontrato il principio di conservazione dell'energia (vedi "Argomento # 8"):

$$\Delta K + \Delta U + \Delta E_{int} = W + Q + \dots$$

Energia meccanica Lavoro delle forze esterne
 ↓ ↓ Calore
 Variazione dell'
 energia del sistema Energia trasferita
 dall'esterno sul sistema

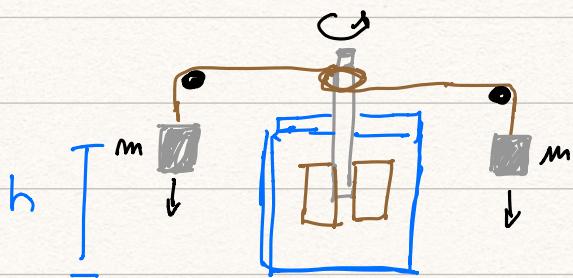
... altre forme di trasferimento
 di energia

Nell'ambito della Termodinamica ci concentriamo sulle variazioni dell'energia interna del sistema, che possiamo definire come "tutto l'energia del sistema associabile con i suoi componenti microscopici - atomi e molecole - quando questi vengono osservati in un sistema di riferimento in quiete rispetto al centro di massa del sistema".

L'energia interna include l'energia cinetica dovuta ai moti consul. di traslazione, rotazione e vibrazione delle molecole, l'energia potenziale dovuta alle interazioni tra molecole, ma non include l'energia cinetica del centro di massa del sistema, eventuali energie potenziali associate a forze esterne.

A membro di destra dell'equazione compare W , il lavoro eseguito sul sistema e ΔQ il calore fornito ($\Delta Q > 0$) o ceduto dal sistema ($\Delta Q < 0$). W e Q sono entrambi forme di scambio di energia del sistema con l'ambiente esterno.

EQUIVALENTE MECCANICO DEL CALORE



ESPERIMENTO DI JOULE

La discesa delle masse trasforma l'energia potenziale, $2mg h$, in aumento dell'energia interna del sistema, manifestato da un aumento della temperatura.

$$\Delta E_{int} = W = 2mg h \text{ (Joule)}$$

$$L_p = C_{H_2O} M_{H_2O} \Delta T$$

Lo stesso aumento di temperatura può essere ottenuto fornendo una quantità di calore Q ceduta da

$$Q = 1 \text{ cal} \cdot M_{H_2O} (g) \cdot \Delta T$$

Egualando $W = Q$ trovo il corrispettivo tra calorie e Joule:

$1 \text{ cal} = 4.186 \text{ J}$

Il calore Q puo' essere espresso, come il lavoro W , in Joule.

La "calorie" e' un'unità introdotto storicamente prima che

Joule mostrasse l'equivalenza fra calore e lavoro.

Calore specifico Forzare calore a una sostanza, generalmente,

provoca un aumento d. temperatura (la

transizione di fase), che discuteremo più avanti, sono un'eccezione)

Analogamente, se il sistema cede calore ($Q < 0$) ridurrà

le temperature calore. La quantità di calore necessaria

per ottenere una data variazione ΔT delle temperature, e'

proporzionale alla massa totale. Quindi avremo

$$Q = c m \Delta T, \text{ dove}$$

Q : calore assorbito (> 0) o ceduto (< 0)

m : massa

ΔT : variazione di temperatura (in $^{\circ}\text{C}$ o in $^{\circ}\text{K}$)

c : calore specifico del materiale

Es: calore specifico a 25°C e $P=P_0=1\text{ atm}$

Acqua (15°C) 4186 $\text{J}(\text{kg} \cdot ^{\circ}\text{C})$

Alcool etilico 2400 "

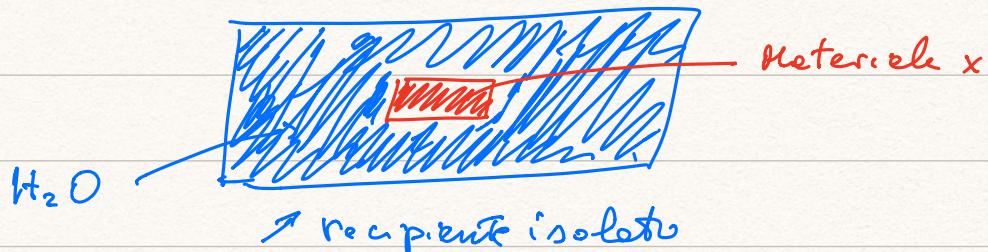
Vetro 837 "

Rame 382 "

Oro 129 "

Notare l'elevato valore di c per l'acqua. Ci vuole tanto calore per cambiare le temperature, per questo il clima vicino a grandi masse di acqua (laghi, oceani) è generalmente più mite.

Un CALORIMETRO è uno strumento che serve a misurare il calore, attraverso la misura della variazione di temperatura di una massa nota di acqua. Può essere usato anche per misurare il calore specifico di un altro materiale:



Imizialmente H_2O ha $T = T_{H_2O}$ e X ha $T = T_x$

Alla fine entrambi hanno temperatura T_f .

Se $T_x > T_{H_2O}$, X cede calore all'acqua:

$$\mathcal{Q}_x = -\mathcal{Q}_{H_2O}, \text{ perche' il sistema e' isolato} (\mathcal{Q}_x + \mathcal{Q}_{H_2O} = 0)$$

$$c_x M_x (T_f - T_x) = -c_{H_2O} M_{H_2O} (T_f - T_{H_2O})$$

Quindi:

$$c_x = \frac{M_{H_2O}}{M_x} \frac{T_f - T_{H_2O}}{T_x - T_f}$$

TRANSIZIONI DI FASE E CALORE LATENTE

Consideriamo ancora il modello a molle che abbiamo usato per descrivere la struttura microscopica di solidi e liquidi. Per piccole variazioni di temperatura le oscillazioni dei costituenti microscopici (atomi/molecole) attorno alle posizioni di equilibrio sono piccole, e il modello descrive bene il comportamento macroscopico. Per esempio si ha una relazione $\frac{\Delta f}{L} = \alpha \Delta T$. Formando calore, la temperatura aumenta seguendo la legge già vista $\Delta T = \frac{Q}{cm}$.

Ma se la temperatura raggiunge un valore critico, le oscillazioni di atomi e molecole diventano così grandi da rompere i legami. Il calore fornito viene utilizzato per rompere i legami piuttosto che per aumentare le ampiezze delle oscillazioni e quindi aumentare la temperatura.

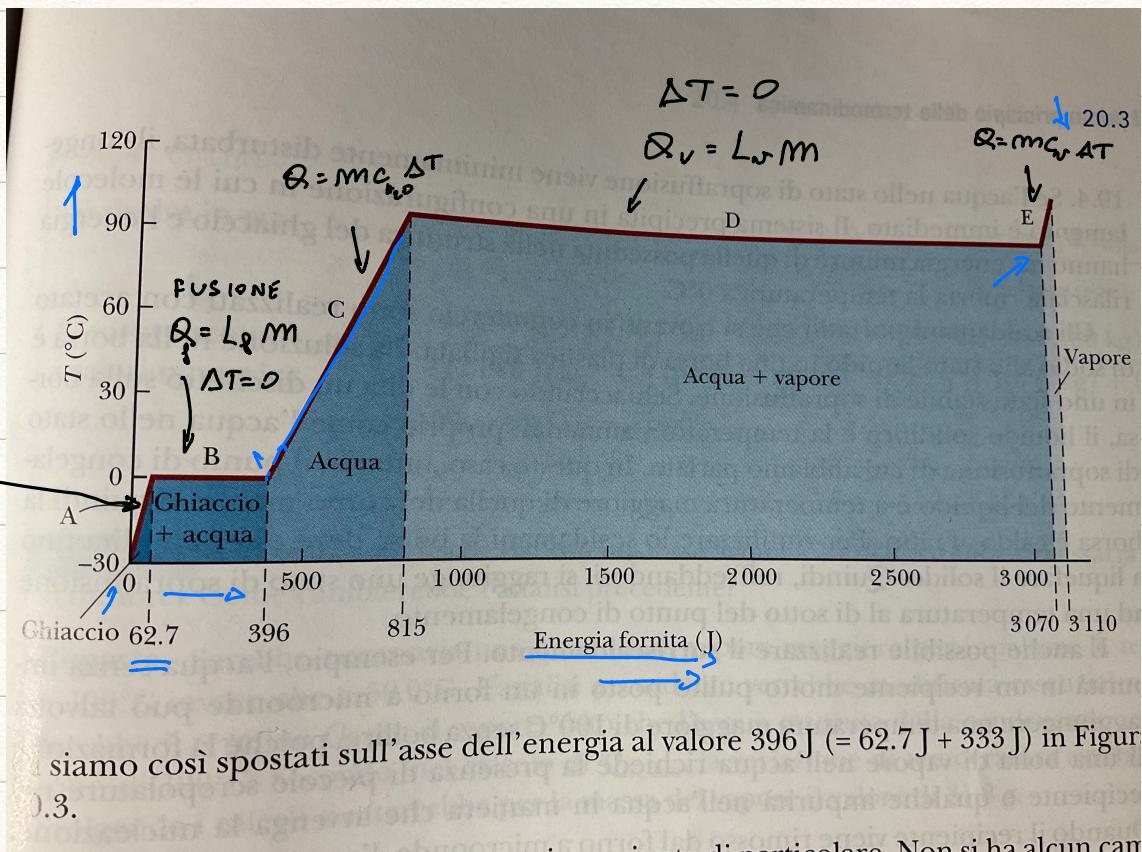
Le conseguenze delle rotture dei legami è una "TRANSIZIONE DI FASE", in cui il solido diventa liquido, o il liquido diventa gas (o viceversa se $Q < 0$).

Questo calore, cui corrisponde un $\Delta T = 0$, viene chiamato CALORE LATENTE:

$$L = \frac{Q}{\Delta m},$$

dove $\Delta m = M_f - M_i$, con M_f e M_i le masse iniziali e finali della materia nella fase o temperatura più alta. P. es. in una transizione SOLIDO \leftrightarrow LIQUIDO, $\Delta m = M_f^{\text{Liq}} - M_i^{\text{Liq}}$, mentre in una LIQUIDO \leftrightarrow GAS, $\Delta m = M_f^{\text{Gas}} - M_i^{\text{Gas}}$.

ES: Energia necessaria per trasformare 1.00 g di ghiaccio a $T = -30.0^\circ\text{C}$ in vapore d'acqua a $T_c = 120.0^\circ\text{C}$.



siamo così spostati sull'asse dell'energia al valore 396 J (= 62.7 J + 333 J) in Figura 0.3.

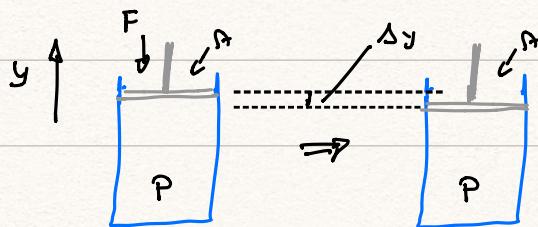
De Seveay - Jewett
(Ed. SES)

TRASFORMAZIONI TERMODINAMICHE

Lo stato di un sistema in termodinamica è descritto da variabili di stato come P, V, T, E_{int} .

Queste variabili possono combiner qualsiasi viene fornita (o assorbita) energia del sistema sotto forma d' lavoro meccanico W o calore Q .

Per esempio, considerando un cilindro riempito d' gas e chiuso ermeticamente da un pistone, possiamo compiere lavoro sull'esterno comprimendo il gas:



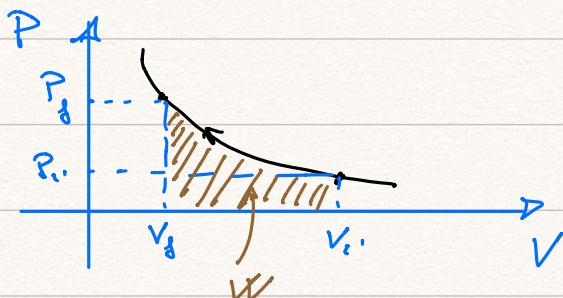
$$dW = + \vec{F} \cdot \vec{dy} = F dy = P A dy$$

il volume varia di una

$$\text{quantità } dV = - A dy$$

Quindi: $dW = - P dV$.

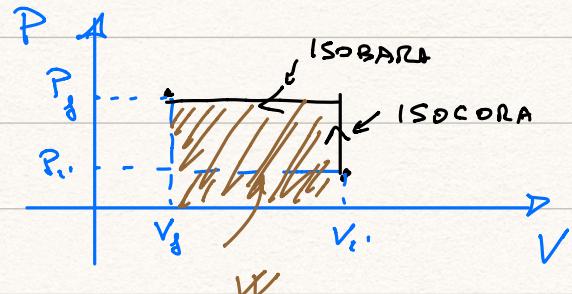
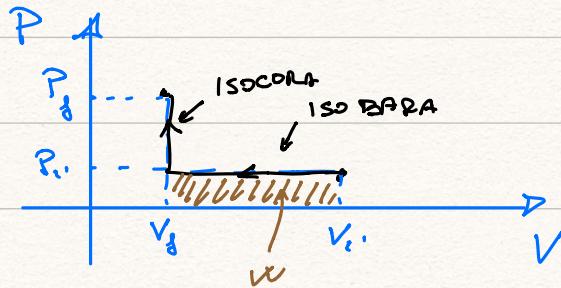
In una variazione da V_i a V_f si ha $W = - \int_{V_i}^{V_f} P dV$, dove in generale P dipende da V .



$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P dV = \int_{V_f}^{V_i} P dV$$

Potrei però ponere dello stesso stato iniziale allo stesso stato finale attraverso altri tipi di trasformazioni:

ES:

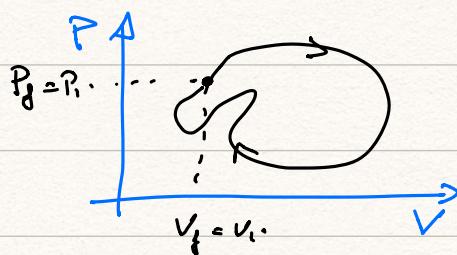


Dunque chi queste richiede un lavoro diverso. Questi diversi processi devono tutti conservare l'energia. Considerando trasformazioni in cui $\Delta U = 0$, abbiamo il Potenziale di forze esterni

PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA, che è la forma assunta in questo caso del principio di conservazione dell'energia:

$$\Delta E_{int} = Q + W \quad (\Delta E_{int} = dQ - PdV)$$

Consideriamo una trasformazione circolare:



$$E_{int}^{\circ} = E_{int}^f \Rightarrow Q = -W$$

Trasf. circolare.

Possiamo poi classificare altre trasformazioni notevoli.

Una TRASFORMAZIONE ADIABATICA si ha quando $Q=0$.

$$Q=0 \Rightarrow \Delta E_{\text{int}} = W$$

Vale per sistemi isolati termicamente dall'esterno, e quindi le trasformazioni avvengono su tempi molto più rapidi e quelli in cui avviene il processo di calore.

Una TRASFORMAZIONE ISOBARA si ha quando $P=\text{cost}$.

$$\Rightarrow W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = -P(V_2 - V_1)$$

$P = \text{cost}$

Una TRASFORMAZIONE ISOCORA o ISOVOLMETRICA si ha per

$$V = \text{cost}. \quad \text{In questo caso } W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = 0$$

e quindi $\boxed{\Delta E_{\text{int}} = Q} \quad (V = \text{cost})$

Infine, se la trasformazione avviene a $T = \text{cost}$ si chiama ISOTERMIC. In questo caso, per un gas perfetto,

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{mRT}{V} dV = - mRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Rightarrow \boxed{W = mRT \ln \frac{V_1}{V_2}} \quad (T = \text{cost})$$