Il Calore

- Attualmente sappiamo che la temperatura è una misura macroscopica dell’energia cinetica associata ai moti delle particelle costituenti un sistema
- Sappiamo altresì che dati due corpi a temperatura diversa, messi a contatto fra loro, raggiungono l’equilibrio termico (raggiungono la stessa temperatura)
- Questo era spiegato (nel 18^{esimo} secolo) come il flusso di un fluido invisibile ed imponderabile da un corpo all’altro
  – La teoria del calorico prevedeva che questo fluido era contenuto nei corpi e che passasse da un corpo all’altro
- La teoria del calorico fu messa in crisi dalle osservazioni di Thomson sul taglio dei metalli e fu dimostrata erronea con gli esperimenti di Joule sull’equivalenza fra calore ed energia
- Tuttavia, anche se conosciamo **l’identita fra calore o energia termica ed energia interna delle particelle costituenti un sistema**, continuiamo per comodità ad usare concetti come il calore

Capacità termica e Calore specifico

- Somministrando una certa quantità di calore Q ad un corpo di massa m, si nota che esso varia la sua temperatura di una quantità ΔT tale che:

$$\boxed{\Delta T = \frac{Q}{C}}$$

- La grandezza C è detta Capacità termica. Si nota che la variazione di temperatura ottenibile dipende, a parità di materiale, dalla massa del corpo in questione, cioè C dipende da *m*. Si definisce allora il calore specifico *c* come:

$$\boxed{c = \frac{C}{m} \Rightarrow \begin{cases} C = \dfrac{Q}{\Delta T} \\ c = \dfrac{1}{m}\dfrac{Q}{\Delta T} \end{cases}}$$

…capacità termica e calore specifico 2

- Il calore specifico di un corpo è una caratteristica del materiale che compone tale corpo, ma varia con la temperatura.
  - La medesima sostanza a temperature diverse presenta calore specifico diverso
- Esso dipende anche dalla modalità di trasferimento del calore
  - Calore specifico a pressione costante c_p
  - Calore specifico a volume costante c_V
- Si nota che, specialmente nei gas, trasferendo una quantità di calore Q ad un sistema mantenuto a volume costante, l'innalzamento della temperatura ΔT_V ottenuto è decisamente maggiore dell'innalzamento ΔT_p ottenibile trasferendo la medesima quantità Q di calore ad un sistema a pressione costante

$$\Delta T_V > \Delta T_p \Rightarrow \frac{Q}{mc_V} > \frac{Q}{mc_p} \Rightarrow \boxed{c_V < c_p}$$

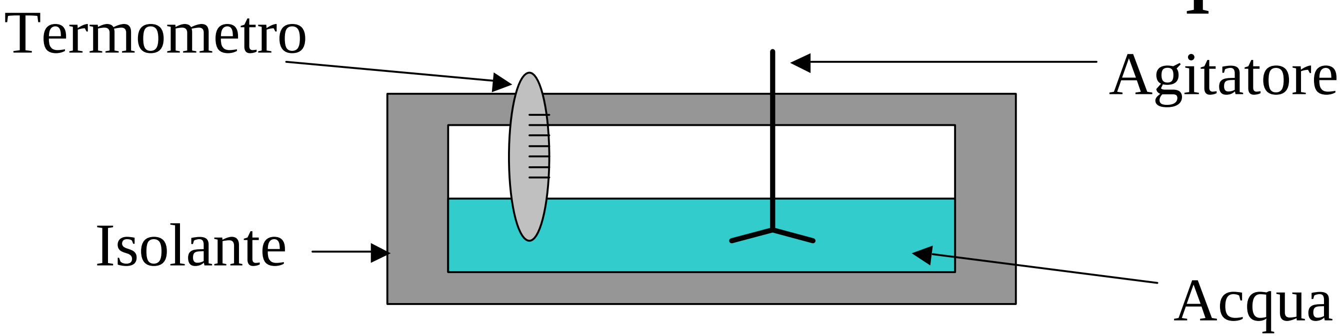
…capacità termica e calore specifico 3

- Il calore specifico a volume costante c_V è inferiore di quello a pressione costante c_p perché, come vedremo in seguito, parte del calore trasferito è usato in processi a *p* costante, per compiere lavoro
- Quanto ottenuto è valido, in minor misura, anche per i liquidi ed i solidi

Caloria

- Il calore, in quanto energia, può essere espresso in Joule, ma per ragioni storiche si utilizza la caloria.
- La sua definizione storica è:
  - Una caloria è la quantità di calore necessaria per determinare una variazione di 1°C in un grammo di acqua fra 14,5° e 15,5°C
  - Una chilocaloria è la quantità di calore necessaria per determinare una variazione di 1°C in un chilogrammo di acqua fra 14,5° e 15,5°C
  - Le "calorie" usate per definire il valore energetico degli alimenti sono in realtà le chilocalorie
- Il simbolo dell'unità di misura della caloria è *cal*
- La capacità termica si misura quindi in $cal \cdot °K^{-1}$ e il calore specifico in $cal \cdot g^{-1} °K^{-1}$ (oppure in $kcal \cdot kg^{-1} °K^{-1}$)

Calorimetro ad acqua



- Supponiamo il sistema Adiabatico, cioè non ci siano scambi di calore con l’esterno
- Sia t_0 la temperatura del calorimetro
- Supponiamo di immergere un corpo solido insolubile di massa nota *m’* e di calore specifico incognito *c’* a temperatura nota $t>t_0$.
- Con l’uso dell’agitatore si raggiunge rapidamente l’equilibrio termico caratterizzato da una temperatura di equilibrio t_e:

$$t_0<t_e<t$$

… calorimetro ad acqua 2

- Se indichiamo con m, m_A, m_T, m_C le masse rispettivamente dell'acqua, dell'agitatore, del termometro e delle pareti del calorimetro e con c, c_A, c_T,c_C i loro calori specifici, la quantità di calore Q assorbita da essi è:

$$Q = Q_{H_2O} + Q_A + Q_T + Q_C = mc \cdot \Delta t + m_A c_A \cdot \Delta t + m_T c_T \cdot \Delta t + m_C c_C \cdot \Delta t$$

$$Q = \left(mc + m_A c_A + m_T c_T + m_C c_C\right) \cdot \left(t_e - t_0\right)$$

- La quantità di calore ceduta dal corpo caldo *m'* è:

$$Q' = m'c' \cdot \left(t_e - t\right)$$

- Le due debbono essere uguali (sist. adiabatico→nessuno scambio con l'esterno):

$$Q = Q'$$

cioè

… calorimetro ad acqua 3

$$\left(mc+m_A c_A+m_T c_T+m_C c_C\right)\cdot\left(t_e-t_0\right)=m'c'\cdot\left(t_e-t\right)$$

- Questa relazione permette di ricavare c’ una volta nota la somma dentro parentesi

Calore latente

- Fornendo calore ad un corpo, si innalza la sua temperatura, cioè l'energia cinetica delle particelle che lo compongono
- Se partiamo da un corpo solido ($K \ll |W|$) si arriva ad una condizione $K \approx |W|$, cioè si ha il passaggio di fase da solido a liquido→Fusione
- Si nota che, al momento di questo passaggio di fase, pur continuando a somministrare calore, la temperatura del corpo non sale. L'energia fornita viene usata per rompere i legami che costituiscono il solido.
- Similarmente, nel passaggio di stato fase liquida ($|W| \approx K$) → fase gassosa ($K \gg |W|$) (Evaporazione), occorre fornire energia per vincere le forze (pressione superficiale) che trattengono le molecole all'interno del liquido
- Il processo di Ebollizione è un caso particolare di evaporazione, ad una temperatura ben definita, in cui lo sviluppo di gas avviene ovunque nel liquido e non solo sulla superficie libera di esso

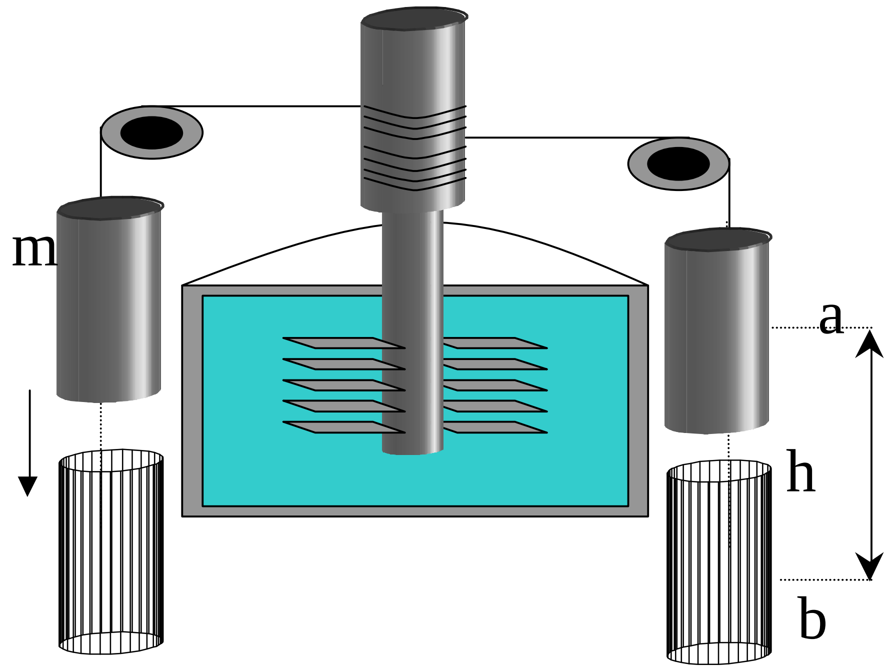
… calore latente 2

- Il calore (energia) che occorre fornire affinchè avvenga il passaggio di fase dipende dalla pressione a cui avviene il processo
- Esso prende il nome di Calore latente, perché non si manifesta come innalzamento della temperatura ma come cambiamento di stato
- Per un corpo di massa *m* esso è $\boxed{Q_l = m\,l}$
- Dove λ è il calore latente per unità di massa
- Solido→Liquido: calore latente di fusione
- Liquido→Gassoso: calore latente di evaporazione
- Il calore necessario per le suddette transizioni viene restituito nelle transizioni inverse:
  - Gas →Liquido: Condensazione
  - Liquido→Solido: Solidificazione
- Alla pressione (atmosferica) normale è $l_{H_2O}^{fusione} = 79{,}7\ cal/g \quad @0°C$

$$l_{H_2O}^{evaporazione} = 539{,}1\ cal/g \quad @100°C$$

Equivalenza fra Calore ed Energia Meccanica

- Esperienza di **Joule**:
- Si fanno cadere i due blocchi di massa m per gravità



- La viscosità dell'acqua è tale che i blocchi cadono con velocità bassissima→Energia cinetica all'arrivo trascurabile
- Tutta l'energia potenziale W=2mgh (pari al lavoro effettuato per andare da a ad b) si è trasformata i qualcos'altro

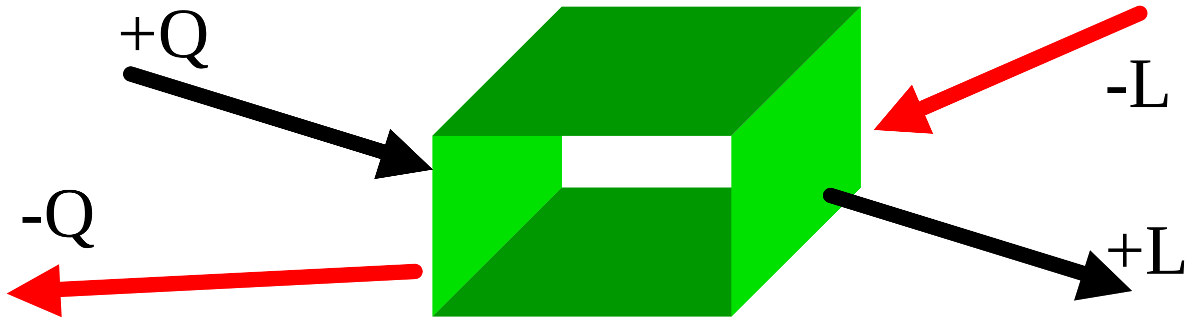
- Questo "qualcos'altro" è calore all'interno del recipiente
- Abbiamo trasformato Energia meccanica in calore
- Sperimentalmente si nota che, ripetendo più volte l'esperimento nelle medesime condizioni, il lavoro meccanico necessario per innalzare di 1°C un grammo d'acqua è sempre eguale a 4,186J, cioè

Nuova definizione della caloria →

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

Primo Principio della Termodinamica

- Abbiamo in precedenza detto che lo stato energetico di un sistema è definito dalla sua energia interna U
- Un sistema può scambiare con l'ambiente esterno energia tramite lavoro (energia meccanica) o calore (energia termica)
- L'energia meccanica è coincidente a parte il segno con il lavoro effettuato dal sistema (basti pensare all'energia potenziale : $L=-\Delta W$)
- Siccome la termodinamica si è sviluppata con lo studio delle macchine termiche era interesse degli studiosi realizzare delle macchine che assorbissero calore e producessero lavoro
- Per questo motivo si è adottata la convenzione che il calore è positivo quando fornito al sistema e negativo quando ceduto da esso e che il lavoro sia positivo quando fatto dal sistema (cessione di energia meccanica) e negativo quando subito da esso (acquisizione di energia meccanica da parte del sistema)



… Primo Principio della Termodinamica 2

- Il primo principio della termodinamica sancisce che in ogni processo la variazione di energia interna ΔU è la somma algebrica dell'energia termica e di quella meccanica scambiate, cioè:

$$\boxed{\Delta U = Q - L}$$

1° principio
della Termodinamica

dove i segni dipendono dalla convenzione adottata

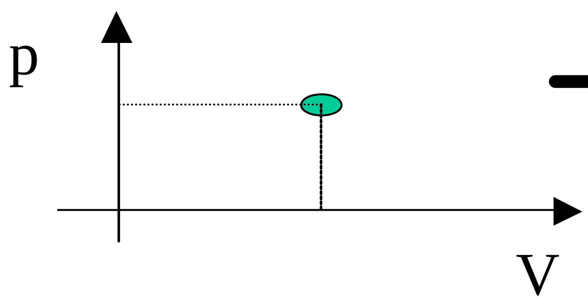
- Un processo per il quale sia $(Q-L)<0$ porta ad una diminuzione dell'energia interna U del sistema.
- Se $(Q-L)>0$, invece, l'energia interna del sistema aumenta.

… primo principio della termodinamica 3

- E’ fondamentale notare che: U è una funzione di stato, cioè dipende solo dalle grandezze macroscopiche che definiscono lo stato di equilibrio del sistema:
  - Nei gas e nei fluidi in genere: T,p,V
  - Nei solidi occorre aggiungere altri parametri, come la forma, la struttura cristallina,…
- Una variazione ΔU dipende solo dallo stato finale e da quello iniziale
- Q e L invece dipendono dal particolare processo avvenuto.

Diagramma pressione-volume

- Per nostra semplicità limitiamoci a sistemi il cui stato sia definibile con le sole grandezze T,p,V (fluidi). Siccome fra di esse esiste una relazione di stato (vedi caso dei gas perfetti) le variabili indipendenti necessarie per definire il sistema sono solo 2.
- Solitamente si sceglie la coppia p,V e si rappresenta lo stato del sistema tramite un punto nel piano cartesiano (V,p)



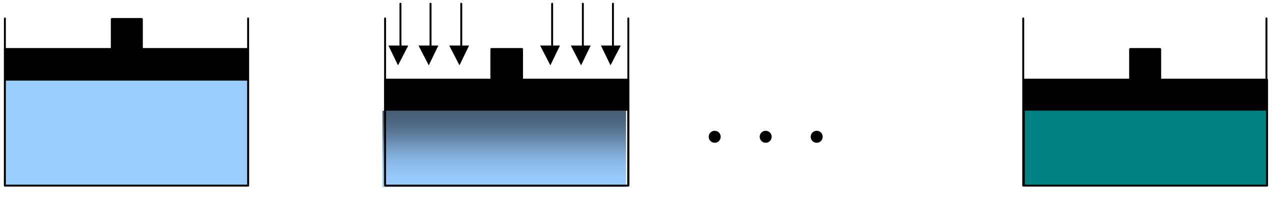
$$T = \frac{pV}{nR}$$

se gas perfetto

- Le grandezze p,T hanno un significato se il sistema è in uno stato di equilibrio e tali devono essere i punti di partenza e di arrivo del processo.

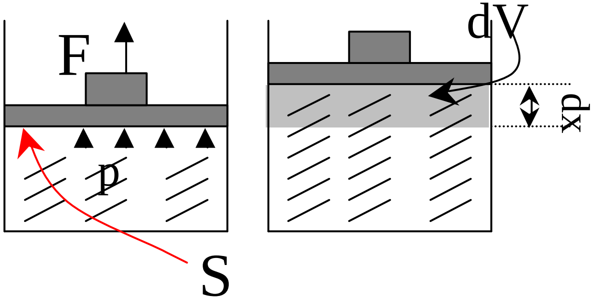
...diagramma pressione-volume 2

- E gli stadi intermedi? Se voglio rappresentarli sul piano (V,p) tutti gli stadi intermedi debbono essere di equilibrio
- Ma una trasformazione termodinamica è un processo per cui p,V e T cambiano
- Trasformazione termodinamica e stato di equilibrio sembrano due concetti inconciliabili
- Consideriamo un gas in un cilindro; comprimiamolo bruscamente con un pistone. p e T non saranno definibili su tutto il volume V perché non siamo in uno stato di equilibrio. Occorre aspettare affinchè si raggiunga l'equilibrio. L'attesa sarà tanto più breve quanto più lento sarà stato il processo di compressione



...diagramma pressione-volume 3

- Quindi possiamo immaginare di effettuare una trasformazione termodinamica così lenta da passare pressocchè da uno stato di equilibrio all'altro, cioè effettuiamo una trasformazione quasistatica rappresentabile tramite una successione di punti nel piano (V,p)
- Consideriamo un gas che si espande in un cilindro munito di pistone senza atrito
- Il lavoro effettuato dal gas per uno spostamento infinetesimale dx è:



$$dL = \vec{F} \bullet d\vec{x} = pS \cdot dx = pdV$$

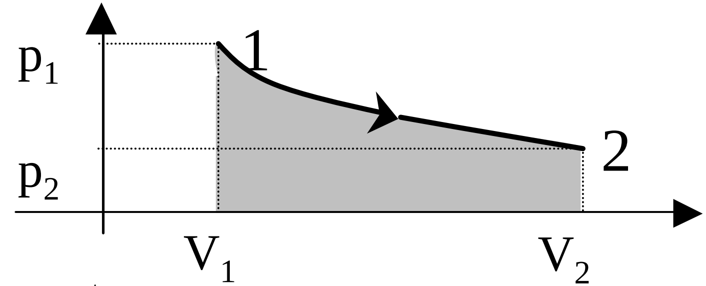
- Considerando tutta la trasformazione, il lavoro effettuato in una trasf. termodinamica (quasistatica) per andare da V_1 a V_2 è:

$$\boxed{L = \int_{V_1}^{V_2} pdV}$$

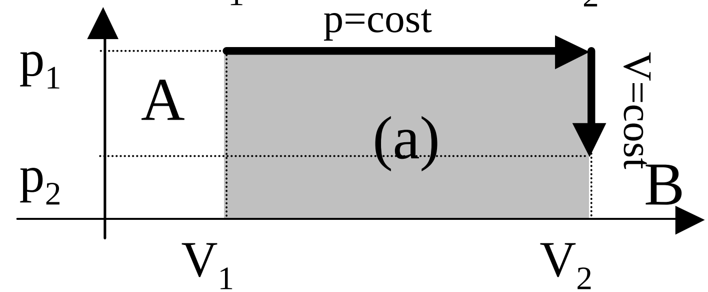
...diagramma pressione-volume 4

$$L = \int_{V_1}^{V_2} p\,dV$$

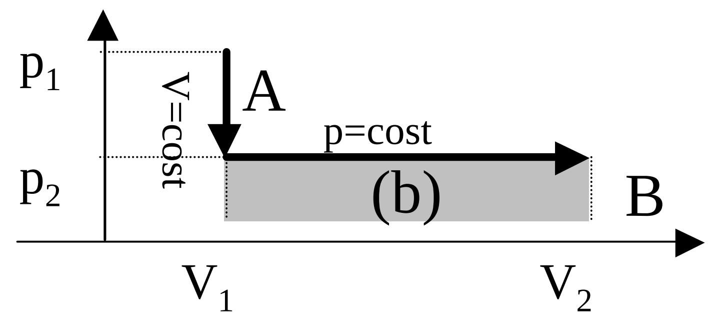
- Il significato geometrico dell'integrale è l'area racchiusa sotto la curva che esprime $p=p(V)$ fra $V=V_1$ e $V=V_2$:



- Tale area dipende quindi dalla particolare curva percorsa. Per esempio andiamo dal punto A al punto B tramite 2 diverse trasformazioni:
- La trasf. (a) consiste in una espansione con $p=p_1$ e una trasf. con $V=V_2$.



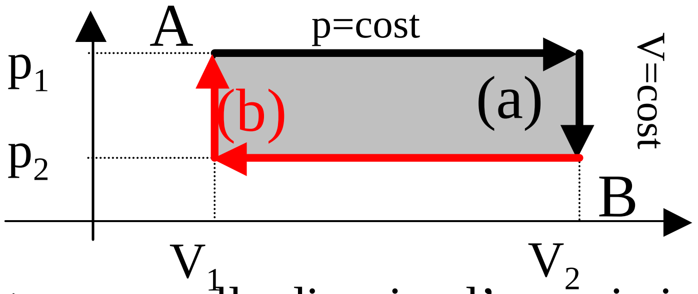
- La trasf. (b) consiste in una trasf. con $V=V_1$ e una espansione con $p=p_2$.
- I punti di partenza e di arrivo sono i medesimi, ma palesemente l'area racchiusa è diversa e quindi anche il lavoro effettuato.



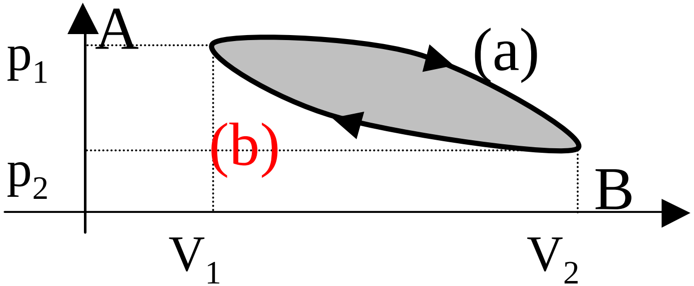
- Accoppiamo i due processi precedenti per effettuare una trasformazione ciclica che dal punto A vada su B tramite la trasformazione (a) e poi ritorni su A stesso tramite la trasformazione (b) invertita

...diagramma pressione-volume 5

- L’area racchiusa dalle 2 trasformazioni rappresenta il lavoro effettuato nella trasformazione ciclica



- Essendo il punto di partenza coincidente con quello di arrivo l’energia interna rimane invariate: $\Delta U=0 \rightarrow$ quindi risulta **Q=L**.
- Su una trasformazione termodinamica ciclica il lavoro compiuto e il calore scambiato dipendono dalla particolare trasformazione, ma l’energia interna U si conserva. Questo vale per una generica trasformazione:
- E’ $|L_a|>|L_b|$, quindi il sistema in un ciclo cede energia meccanica effettuando un lavoro positivo. Tornando al punto di partenza vuol dire assorbe una pari quantità di calore



- Un sistema in una generica trasformazione (non ciclica) può avere un bilancio (Q-L)>0 o (Q-L)<0 facendo quindi variare U
- L’energia persa (o acquistata) è andata sull’“ambiente” (o è arrivata dall’ambiente) con cui il nostro sistema interagisce

...diagramma pressione-volume 6

- Se il nostro sistema comprendesse tutto l'universo sarebbe alla fine $\Delta U=0$ $\rightarrow$Il primo principio della termodinamica rappresenta quindi una forma del principio di conservazione dell'energia.
- Abbiamo ottenuto che mentre U è una variabile di stato, cioè dipende solo dallo "stato" del sistema.
- Q ed L non lo sono e dipendono dalla particolare trasformazione seguita
- Se ragioniamo a livello di trasformazioni infinitesime ed utilizziamo una notazione "matematica", si può dire che dU è un differenziale esatto, mentre dL e dQ non lo sono e per essi dovremmo utilizzare una notazione diversa: δL, δQ. Per non complicarci la vita continueremo ad usare la stessa notazione:

$$\boxed{dU = dQ - dL}$$

...diagramma pressione-volume 7

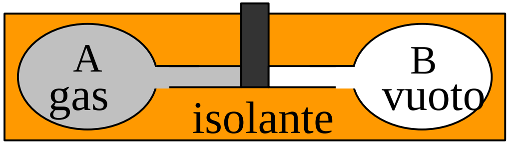
- Le trasformazioni termodinamiche possono essere le più generiche. Ma, per la loro semplicità, solitamente si trattano trasformazioni:
  - a pressione costante (isobara) $dp=0$
  - a volume costante (isocora) $dV=0$ ® $dL=0$
  - a temperatura costante (isoterma) $dT=0$
  - a scambio nullo di calore (adiabatica) $dQ=0$
- Inoltre, si cerca di utilizzare, negli esempi, i gas perfetti perché se ne conosce l’equazione di stato pV=nRT

Energia interna del Gas Perfetto
Esp. Di Joule-Thomson

- Il teorema di equipartizione di energia ci dice che l'energia cinetica di una molecola di gas perfetto (monoatomico) è: $\overline{K} = \frac{3}{2} k_B T$
- Considerando un gas perfetto composto da N molecole l'energia interna U risulta:

$$\boxed{\overline{K} = \frac{3}{2} N k_B T}$$

- cioè funzione solo della temperatura T (e non di altri parametri come p e V)
- Per dimostrare questo si può utilizzare l'esperimento di Joule-Thomson:
- Siano T_i, p_i, V_i=V la temp., pressione e volume iniziali

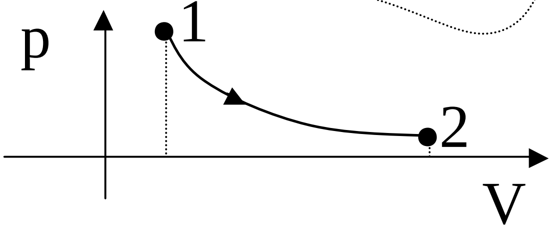


- Togliendo il tappo, il gas si espande adiabaticamente. $V_f=2V$, $p_f<p_i$, ma $T_f= T_i$, quindi $\Delta U=0$. Infatti il gas perfetto non ha compiuto alcun lavoro (L=0) e non ha scambiato calore con l'esterno (Q=0)
- Se il gas era reale, si misura in tale espansione una diminuzione di temperatura che testimonia una calo di U. Questo è dovuto alle forze di interazione intermolecolare che diminuiscono a causa della aumentata distanza media fra le molecole. Di conseguenza diminuisce l'energia potenziale del gas ed essendo U=W+K diminuisce U.

Trasformazione isoterma

- Consideriamo un gas perfetto che si espande isotermicamente dal punto 1 al punto 2
- La legge dei gas perfetti ci dice che: $pV = nRT \Rightarrow p = \frac{nRT}{V} = \frac{\text{cost}}{V}$

Iperbole equilatera



- Il lavoro effettuato dal sistema corrisponde all'area sottesa dalla curva:

$$\boxed{L = \int_{V_1}^{V_2} p\,dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}}$$

- Essendo $T_2 = T_1 =$ costante l'energia interna rimane costante:

$$\Delta U = 0 \Rightarrow Q = L$$

Calori molari: relazione di Mayer

- Abbiamo detto in precedenza che il calore specifico dipende dal tipo di trasformazione effettuata e che trasformazioni a pressione costante mostrano un valore superiore rispetto a quelle a volume costante: $c_p > c_V$ in quanto parte del calore fornito è usato per compiere lavoro.
- Giustifichiamo questa affermazione. Consideriamo una trasformazione isocora (*dV=0*) in un sistema di massa *m*:

$$dV = 0 \Rightarrow dU = dQ \Rightarrow \boxed{mc_V \equiv \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = \frac{dU}{dT}}$$

Capacità termica a volume costante

- Consideriamo per il medesimo sistema una trasformazione isobara:

$$p = \text{cost}$$

$$dQ = dU + dL = dU + pdV \quad \Rightarrow \quad \boxed{mc_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p = \frac{dU}{dT} + p\frac{dV}{dT}}$$

- Supponiamo di utilizzare un gas perfetto:

Capacità termica a pressione costante

$$pV = nRT \Rightarrow V = \frac{nR}{p}T \Rightarrow \left(\frac{dV}{dT}\right)_p = \frac{nR}{p}$$

…calori molari: relazione di Mayer 2

- Utilizzando quest’ultima relazione nell’espressione delle capacità termiche: $$mc_p = mc_V + nR$$
- Definendo il Calore Molare come la capacità termica di una mole di sostanza, ed ipotizzando che m sia la massa di una mole di sostanza:

$$C_p = C_V + R \quad \Longrightarrow \quad \boxed{C_p - C_V = R}$$

Relazione di Mayer per i calori molari

- Notiamo che, essendo in un gas la variazione di U solo funzione di T, posso sempre immaginare di effettuare una trasformazione a V costante che vada dallo stato iniziale a quello finale con l’opportuna temperatura.
- In questo modo posso sempre imporre:

$$dU = mc_V dT = \frac{m}{M_{mole}} M_{mole} c_V dT = nC_V dT$$

…calori molari: relazione di Mayer 3

- Se voglio calcolare i calori molari, noto che:

$$\left.\begin{array}{l} mc_V = \dfrac{dU}{dT} \\ U = \dfrac{3}{2} N k_B T \xrightarrow[1\,mole]{} U = \dfrac{3}{2} N_0 k_B T = \dfrac{3}{2} RT \end{array}\right\} \Rightarrow \boxed{C_V = \frac{3}{2} R}$$

$$\boxed{C_p = C_V + R = \frac{5}{2} R}$$

Numero di molecole

Numero di Avogadro

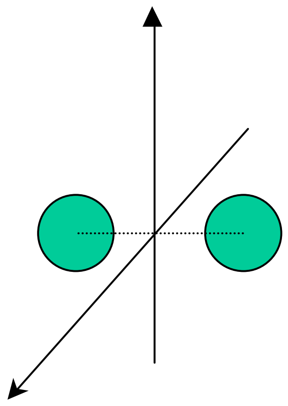
- Questi risultati sono stati ottenuti per un gas perfetto monoatomico.

…calori molari: relazione di Mayer 4

- Per un gas monoatomico, si è usata la relazione che ci dice che tutta l'energia cinetica è traslazionale:

$$\overline{K} = \frac{3}{2} k_B T$$

- Per un gas biatomico bisogna tener conto che all'energia cinetica corrisponde la rotazione del "manubrio" costituito dalle due molecole intorno ai 2 assi ortogonali all'asse del manubrio stesso:



$$\overline{K} = \frac{3}{2} k_B T + \frac{1}{2} k_B T + \frac{1}{2} k_B T = \frac{5}{2} k_B T$$

- Quindi i calori molari diventano, per un gas perfetto **biatomico**:

$$\boxed{C_V = \frac{5}{2} R} \qquad \boxed{C_p = \frac{7}{2} R}$$

Trasformazione adiabatica

- In questo caso è $dQ=0$ e quindi $dU=-dL$
- Consideriamo un gas perfetto in espansione adiabatica: $dU=-pdV$
- Quindi una espansione (dV>0) corrisponde ad un decremento di energia interna (dU<0) ed una compressione (dV<0) ad un aumento di energia interna (dU>0)
- Definiamo: $\boxed{\frac{c_p}{c_V} \equiv \gamma > 1} \xrightarrow{\text{legge dell'adiabatica}} \boxed{pV^{\gamma} = \text{cost}}$
- Essendo $\gamma>1$ esprimendo $p=p(V)$ nel piano cartesiano (V,p) la legge dell'adiabatica presenta una pendenza maggiore dell'isoterma $pV=cost$