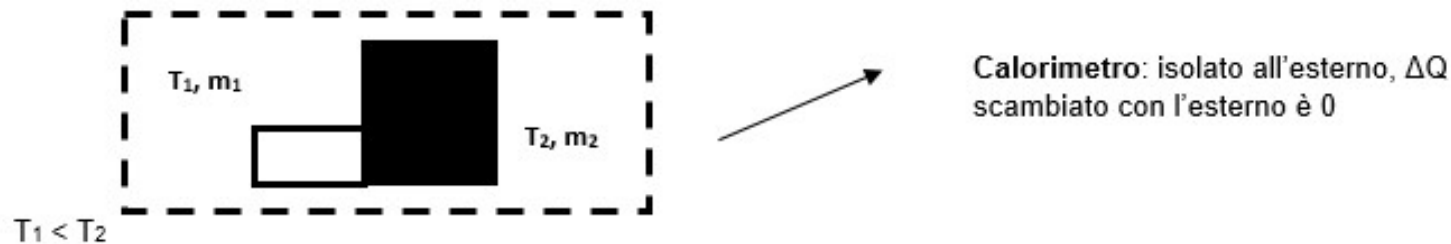


Temperatura di equilibrio e calorimetria

CALORIMETRIA E TEMPERATURA DI EQUILIBRIO



ΔQ_1 acquisito da m_1 nel passaggio all'equilibrio è uguale a ΔQ_2 ceduto da m_2 .

Sia T_e la temperatura di equilibrio, l'esperienza dimostra che: $T_1 < T_e < T_2$. Si può scrivere allora:

$$m_1 c_1 (T_e - T_1) = -m_2 c_2 (T_e - T_2) \quad \longrightarrow \quad \begin{aligned} \Delta Q_1 + \Delta Q_2 &= 0 \\ m_1 c_1 (T_e - T_1) + m_2 c_2 (T_e - T_2) &= 0 \end{aligned}$$

$$m_1 c_1 T_e - m_1 c_1 T_1 = m_2 c_2 T_2 - m_2 c_2 T_e$$

$$m_1 c_1 T_e + m_2 c_2 T_e = m_2 c_2 T_2 + m_1 c_1 T_1$$

$$T_e (m_1 c_1 + m_2 c_2) = m_2 c_2 T_2 + m_1 c_1 T_1$$

TEMPERATURA DI EQUILIBRIO:

$$T_e = \frac{m_2 c_2 T_2 + m_1 c_1 T_1}{m_2 c_2 + m_1 c_1}$$

$\Delta Q_1 + \Delta Q_2 = 0$ Perché? Il calore ceduto per convenzione è negativo (ΔQ_2), il calore assorbito (ΔQ_1) è positivo, quindi dovremmo scrivere $\Delta Q_2 = -\Delta Q_1$.

Sorgenti termiche: oggetti che variano di molto poco la loro temperatura quando scambiano calore (grandi masse di acqua).

L'acqua, in particolare, e i liquidi molecolari in generale hanno un grande calore specifico perché sono materiali densi fatti di molecole con molti gradi di libertà. Quindi, possono immagazzinare energia senza modificare l'energia cinetica media delle molecole. Infatti possono far vibrare i nuclei delle molecole, oppure rotare i legami molecolari come bastoncini pressoché rigidi, ma sempre mantenendo costante la velocità del centro di massa della molecola e quindi la sua energia cinetica media.

I CALORI SPECIFICI

MATERIALE	CALORE SPECIFICO cal g ⁻¹ °C ⁻¹
Acqua	1,0
Alluminio	0,22
Alcool etilico	0,58
Argento	0,06
Corpo umano	0,83
Ghiaccio (-10°C)	0,53
Glicerina	0,58
Piombo	0,03
Rame	0,09
Vetro	0,16

Considerazioni sui calori specifici

L'acqua è il materiale di riferimento. L'alluminio, ad esempio, ha un calore specifico inferiore di ben 5 volte rispetto all'acqua. Ciò significa che se somministriamo la stessa quantità di calore alla stessa massa di acqua e di alluminio la temperatura dell'alluminio cambia 5 volte in più.

Ghiaccio: ha un calore specifico minore di quello dell'acqua (circa la metà). Questo perché l'acqua quando forma cristalli e diventa ghiaccio è meno libera di scambiare energia senza alterare la sua energia cinetica media molecolare. Ad esempio, rotazioni della molecola intorno al centro di massa in fase liquida non provocano fastidi, in fase solida invece i tetraedri sono messi in modo ordinato e non possono ruotare, di conseguenza si spostano (portano alla fusione ossia alla transizione di fase) e pertanto mutano la loro energia cinetica media associato al moto di tutto il tetraedro.

Metalli: sono dei cristalli atomici, tenuti insieme da un legame cristallino covalente tra i nuclei e gli elettroni di valenza (punto di fusione molto alto), quindi il grado di rigidità è molto alto, con conseguente basso calore specifico.

Sistema e stato termodinamici

SISTEMA E STATO TERMODINAMICO

Sistema: è una parte di spazio o materia delimitato da un confine preciso. Tutto ciò che è al di fuori, con cui il sistema può interagire, viene detto ambiente esterno o resto dell'universo.

Sistema chiuso: non scambia materia con l'ambiente.

Sistema aperto: scambia materia con l'ambiente.

Sistema isolato o adiabatico: non scambia calore con l'ambiente.

Sistema energeticamente isolato: non scambia né calore né altra forma di energia con l'ambiente esterno.

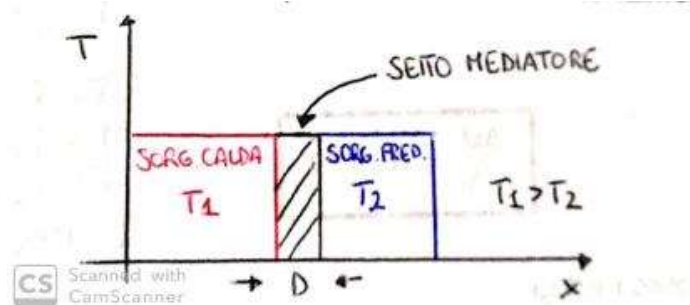
Stato: è rappresentato da 2 o più grandezze o variabili termodinamiche, a seconda della complessità del sistema che identificano la condizione termodinamica del sistema in modo univoco, non ambiguo. Per una data massa di gas, ad esempio, che è un sistema piuttosto semplice bastano due grandezze come P (pressione) e V (volume) nel piano V - P detto di Clapeyron.

05/10/2023

Trasporto del calore: conduzione

Conduzione: contatto fisico tra una parte e l'altra, per cui il calore è materialmente condotto.

Esaminando il caso descritto – generico- dei due corpi posti a contatto per mezzo di un setto di spessore D , si osserverà la quantità di calore ΔQ scambiata che fluisce da T_1 a T_2 , data dalla legge di Fourier.



ΔQ = scambiato attraverso una sezione trasversale di una parete.

S = area della sezione

Δt = intervallo di tempo necessario a trasferire ΔQ

w = costante di proporzionalità caratteristica del materiale della parete (conducibilità termica).

ΔT = gradiente termico

D = spessore della parete

In genere metalli e soluzioni elettrolitiche sono buoni conduttori del calore (w grande)

LEGGE DI FOURIER
(in termini finiti):

$$\frac{\Delta Q}{S \Delta t} = \frac{w(T_1 - T_2)}{D}$$

Trasporto del calore: convezione

Convezione: è un fenomeno per cui il calore viene trasportato attraverso moti macroscopici di insieme di un fluido da regioni calde a regioni fredde. **Ciò comporta spostamento di masse nei sistemi interessati.** Non devono necessariamente essere due corpi a contatto, ma anche uno interno all'altro. Un sistema del genere non è all'equilibrio. (es. acqua degli oceani e aria dell'atmosfera si riscaldano/raffreddano soprattutto così). La modalità di scambio per conduzione può verificarsi per tutti gli stati di aggregazione della materia, mentre la convezione interessa solo le forme fluide.

LEGGE DI NEWTON:

$$\frac{\Delta Q_{conv.}}{S \Delta t} = W_{conv.} \Delta T$$

Trasporto del calore: irraggiamento

Irraggiamento: Un corpo ad una temperatura T emette onde elettromagnetiche con un certo spettro continuo. Maggiore è T , maggiore è l'energia irraggiata come onde elettromagnetiche e più elevata la frequenza di picco delle onde emesse (più piccola quindi la lunghezza d'onda). Le onde elettromagnetiche sono anche assorbite del tutto o in parte dai corpi che per questo aumentano la loro energia interna (e anche le temperature). Un corpo nero perfetto assorbe in modo totale.

La potenza termica irraggiata per unità di superficie diventa

$$\frac{\Delta Q}{S \Delta t} = W_{irr.} \Delta T^4 = W_{irr.} (T_2^4 - T_1^4)$$

dove ΔT = gradiente termico tra corpo caldo e corpo freddo che riceve la potenza irraggiata

Si dicono sorgenti lambertiane quelle che irradiano in maniera uniforme in tutte le direzioni possibili dello spazio. Un esempio è il Sole.

LEGGE DI STEFAN – BOLTZMANN:

$$I = e \sigma T^4$$

σ (costante di Stefan Boltzmann) = $5,67 \cdot 10^{-8}$ w/ (m² K⁴)

$0 < e < 1$ costante di emissività che dipende dal corpo

I = intensità irraggiata

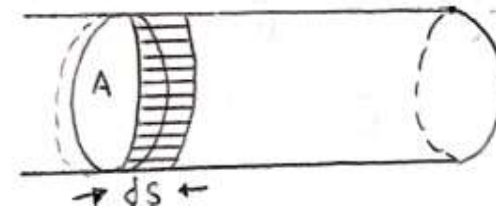
T = temperatura del corpo nero

Lavoro termodinamico

Tipicamente una macchina termica è basata su pistoni che scorrono nei cilindri.

LAVORO INFINITESIMO:

$$dL = \vec{F} \cdot d\vec{S}$$



La forza F con cui il sistema agisce sull'ambiente esterno è dovuta alla pressione del gas (o liquido o altro) all'interno del cilindro, pertanto:

$$|\vec{F}| = P \cdot A$$

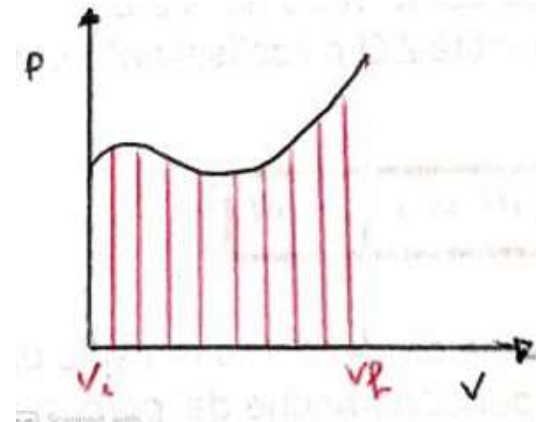
A = area di base del cilindro

Inoltre F è normale all'area A del pistone/cilindro.

$$dL = P \cdot A \cdot dS = P \cdot (AdS) = P \cdot dV$$

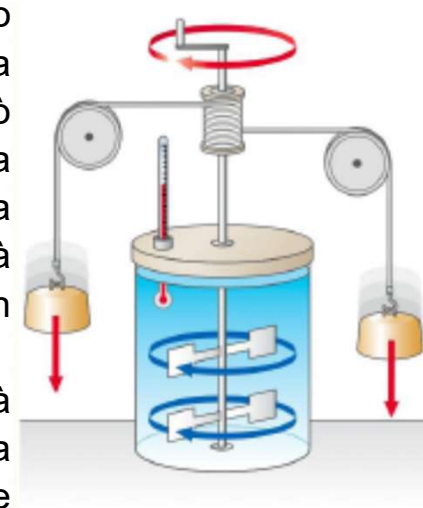
La pressione dipende del volume $P = P(V)$. Quindi:

$$L = \int_i^f dL = \int_{V_i}^{V_f} P(V) dV$$



Esperienza di Joule ed equivalente meccanico della caloria

Calorimetro delle mescolanze: è un contenitore isolato dall'ambiente esterno, che impedisce un ΔQ tra interno ed esterno. Ha due pesi i quali sono opportunamente legati a un'asse centrale che può ruotare. I pesi cadendo mettono in rotazione l'asse con palette (energia meccanica viene trasferita al sistema). Quindi la temperatura dell'acqua sale (le palette in rotazione riscaldano l'acqua per effetto della viscosità dell'acqua la quale è l'attrito riscontrabile tra i vari strati costituenti un fluido, nonché l'attrito tra il fluido, l'acqua in questo caso, e le pareti). La dissipazione di energia meccanica per effetto della viscosità dell'acqua, provoca un aumento misurabile della temperatura dell'acqua da cui si può calcolare un ΔQ trasmesso al sistema. Questo calore trasmesso è dovuto alla dissipazione di un uguale ammontare di energia potenziale meccanica (conservazione dell'energia). Il rapporto del lavoro fatto dalla forza di peso sul sistema $L = -\Delta U_p$ (U_p energia potenziale del peso, mgh) su ΔQ è costante. Tale costante è, infine, un fattore di conversione di unità di misura e si chiama equivalente meccanico della caloria.



EQUIVALENTE MECCANICO DELLA CALORIA,

$$J = \frac{L}{\Delta Q} = \frac{4,186 \text{ J}}{1 \text{ cal}} = \frac{4186 \text{ J}}{1 \text{ Kcal}}$$

J.
05/10/2023

I Principio della Termodinamica

I PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA – ENERGIA INTERNA

Il I principio della termodinamica si può vedere come una forma generalizzata della conservazione dell'energia.

$$\Delta Q = L + \Delta U$$

ΔQ = quantità di calore fornita al sistema ($\Delta Q > 0$ assorbito dal sistema, $\Delta Q < 0$ ceduto dal sistema)

L = lavoro fatto dal sistema sull'esterno ($L > 0$, quando è compiuto dal sistema sull'esterno, quindi espansione)

ΔU = variazione di una nuova funzione/grandezza termodinamica, l'energia interna.

U, energia interna: è la somma dell'energia cinetica e potenziale di tutte le particelle che compongono il sistema.

Energia interna

ENERGIA INTERNA:

$$U = \sum_i (K_i + U_i)$$

U_i = energia potenziale della i -esima particella.

U è una funzione di stato ovvero dipende solo dallo stato termodinamico del sistema $\Delta U = U(B) - U(A) = \Delta U(A,B)$, ma non dipende dalla trasformazione termodinamica per andare da A a B .

In forma infinitesima (si considera una quantità scambiata ΔQ piccolissima) per trasformazioni termodinamiche infinitesime:

$dU \Rightarrow$ “d” indica che la variazione infinitesima di U non dipende dal percorso ma solo dagli stati finale e iniziale (la «d» latina).

$$dU = \delta Q - \delta L$$

$\delta Q, \delta L \Rightarrow$ “ δ ” (greco) indica che le variazioni di Q e L dipendono anche dal percorso e non solo dagli stati finale e iniziale.

I principio per trasformazioni cicliche

$$\Delta U^{(1)} (A \rightarrow B) = \Delta U^{(2)} (A \rightarrow B)$$

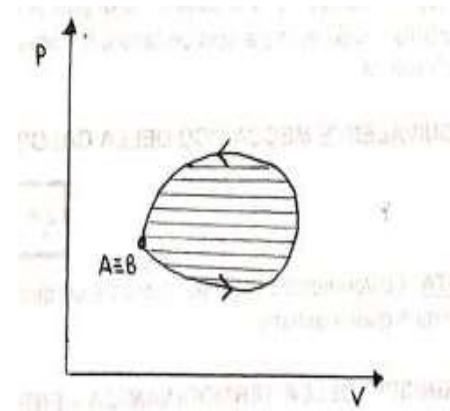
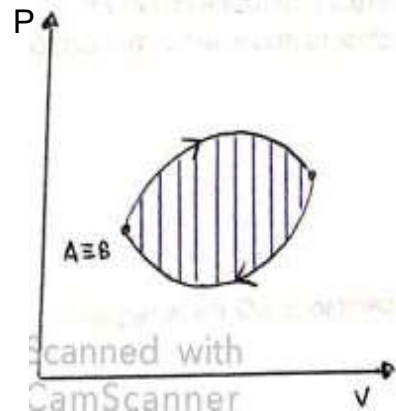
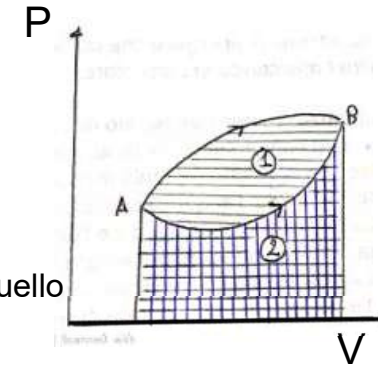
$$L^{(1)} (A \rightarrow B) \neq L^{(2)} (A \rightarrow B) \text{ area verde} \neq \text{area blu}$$

$$\text{In particolare } L^{(1)} (A \rightarrow B) > L^{(2)} (A \rightarrow B)$$

Analogamente si ha in generale che:

$$\Delta Q^{(1)} (A \rightarrow B) \neq \Delta Q^{(2)} (A \rightarrow B)$$

Per trasformazioni cicliche si ha $A = B$ (punto iniziale che coincide con quello finale).



$$\Delta U = U^{(B)} - U^{(A)} \quad L (A \rightarrow B) > 0 \text{ verso orario}$$

$$L (A \rightarrow B) < 0 \text{ verso antiorario}$$

$$\Delta U = 0 \quad \Delta Q = L \quad (\text{che può essere } > \text{ oppure } < \text{ di } 0) \text{ per } \mathbf{Trasformazioni cicliche}$$