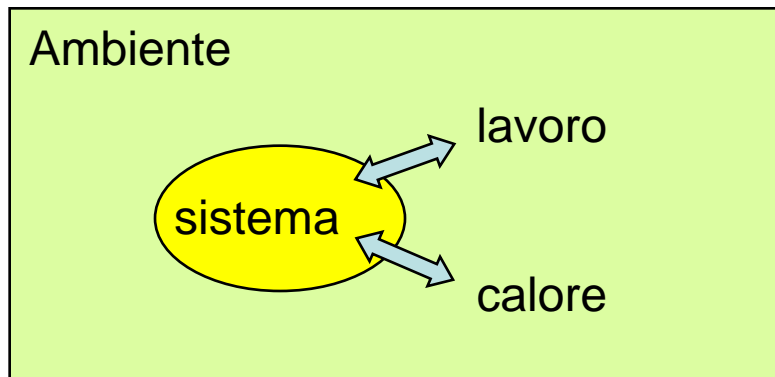


# Prima legge della termodinamica

## Legge di conservazione dell'energia



$$\Delta E = Q - W$$

E: energia totale del sistema: cinetica + potenziale + **interna**

Q: calore

W: lavoro fatto **dal** gas

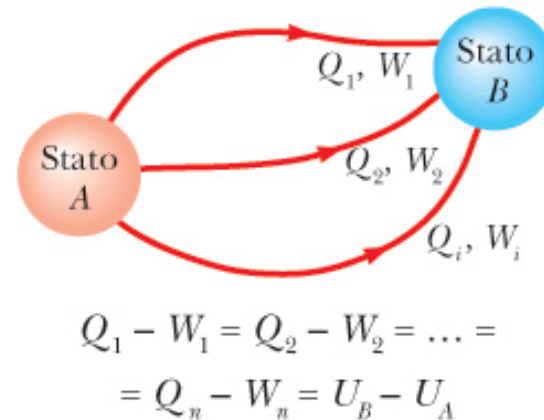
L'energia del sistema varia per scambio di calore o di lavoro con l'ambiente

# Energia interna e Prima legge

In un sistema termodinamico, gli scambi energetici del sistema con l'ambiente provocano variazioni dell'energia interna del sistema

$$\Delta U = Q - W$$

(conservazione dell'energia)



**Energia interna:** è una **funzione di stato** che esprime l'energia totale posseduta da un sistema, intesa come somma dei contributi dell'energia delle molecole che lo compongono.

E' l'energia legata alle proprietà interne del sistema quali T, p, V.

L'espressione dell'energia interna in termini di queste variabili dipende dal sistema.

Attenzione! Altre variazioni di energia (cinetica, potenziale) vanno aggiunte a  $\Delta U$ !

# Energia interna di un gas ideale

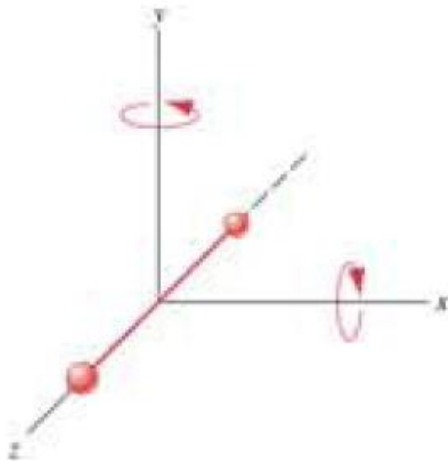
## Gas monoatomico (solo gradi di libertà di traslazione)

Energia di una molecola:  $E_k = \frac{3}{2}kT$

Energia interna di  $n$  moli di gas ideale **monoatomico**:

$$U = nN_A E_k = \frac{3}{2}nRT$$

## Gas biatomico (gradi di libertà di traslazione e rotazione)



$$E_k = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 + \frac{1}{2}I_x\omega_x^2 + \frac{1}{2}I_y\omega_y^2$$

3 gradi di libertà traslazionali e 2 rotazionali

**biatomico**

$$U = nN_A E_k = \frac{5}{2}nRT$$

# Teorema di equipartizione dell'energia

J.C. Maxwell

L'energia di una molecola è suddivisa mediamente in parti uguali fra tutte le vie indipendenti attraverso le quali può assorbire energia

l'energia media di ogni molecola vale  $\frac{1}{2}kT$  per ogni grado di libertà indipendente

In un gas poliatomico, i gradi di libertà di rotazione sono 3

$$U = nN_A E_k = \frac{6}{2} nRT = 3nRT$$

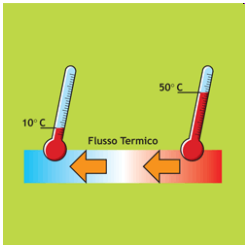
poliatomico

**L'energia interna di un gas ideale dipende soltanto dalla sua temperatura**

Da aggiungere gli eventuali gradi di libertà di vibrazione

# Calore

Il calore è una forma di trasferimento di energia tra un sistema e il suo ambiente esterno, che si realizza quando tra di essi vi è una differenza di temperatura.



Si tratta di energia trasferita e non di una proprietà dei sistemi

Convenzione dei segni:

$$Q > 0$$

Il calore è trasferito **verso il sistema**

$$Q < 0$$

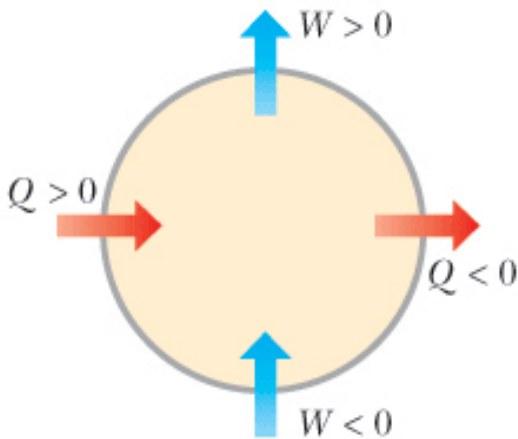
Il calore è trasferito **fuori dal sistema**

$$W > 0$$

Il lavoro è compiuto **dal sistema**

$$W < 0$$

Il lavoro è compiuto **sul sistema**



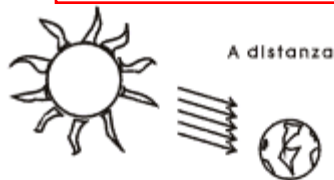
L'energia del sistema aumenta quando assorbe calore o del lavoro è fatto sul sistema

unità di misura: Joule

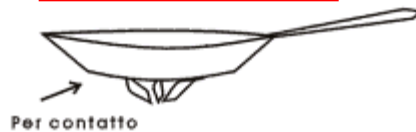
# Trasmissione del calore

Il calore viene trasmesso mediante tre meccanismi diversi:

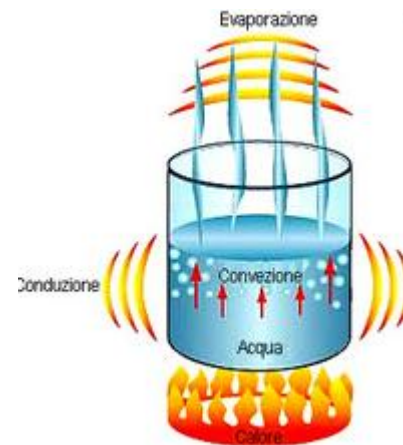
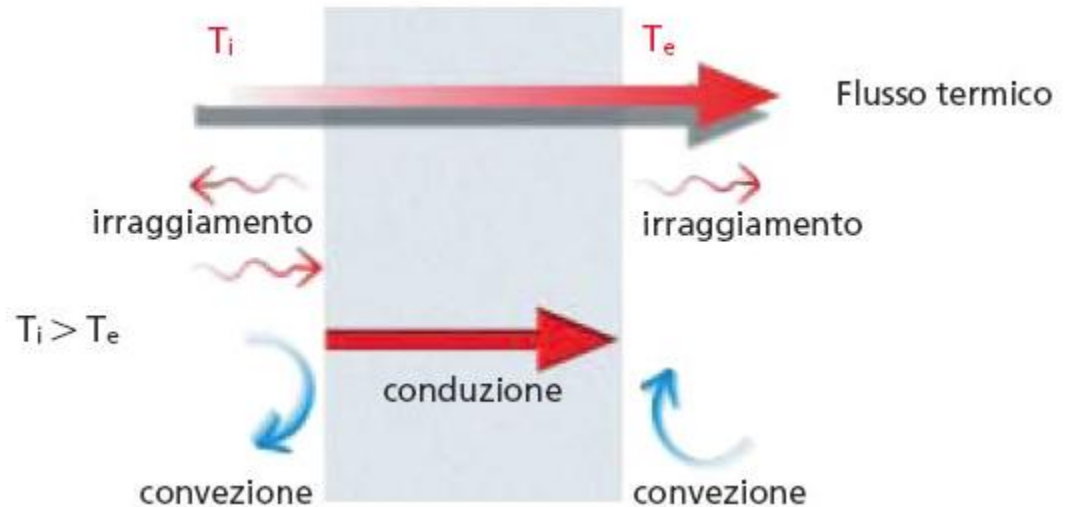
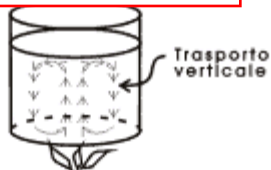
## Irraggiamento



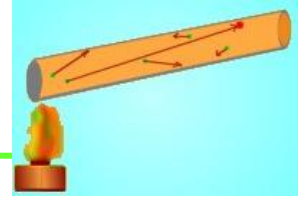
## Conduzione



## Convezione



# Conduzione del calore



Nei materiali **conduttori** gli elettroni sono liberi di muoversi e possono così trasportare gli incrementi della loro energia cinetica da zone di temperatura più elevata verso zone di temperatura minore

Potenza termica

$$H = \frac{Q}{\Delta t}$$

$$[H] = \text{J/s}$$

(velocità di trasferimento del calore)

Sperimentalmente si verifica

$$H = kA \frac{\Delta T}{\Delta x}$$

più in generale

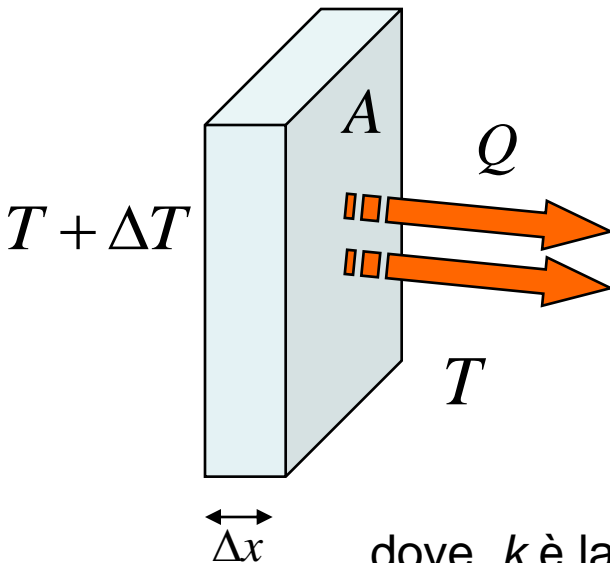
$$H = -kA \frac{dT}{dx}$$

dove,  $k$  è la conducibilità termica del materiale: potenza termica che passa attraverso una superficie di area unitaria avente spessore unitario per una differenza di temperatura di 1 K.

Possiamo definire la **resistenza termica**

$$R = \frac{\Delta x}{k}$$

$$[R] = \text{m}^2 \text{K/W}$$



# Conduzione termica

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

Coefficienti $R$ per alcuni materiali da costruzione	
Materiale	Coefficiente $R$ (ft <sup>2</sup> · °F · h/Btu)
Parete di legno duro (spessore 1 in.)	0.91
Assicelle di legno (sovrapposte)	0.87
Mattone (spessore 4 in.)	4.00
Blocco di cemento (pieno)	1.93
Lana di vetro (spessore 3.5 in.)	10.90
Lana di vetro (spessore 6 in.)	18.80
Piano di lana di vetro (spessore 1 in.)	4.35
Fibra di cellulosa (spessore 1 in.)	3.70
Lastra di vetro (spessore 0.125 in.)	0.89
Vetro termico (spaziatura 0.25 in.)	1.54
Intercapedine d'aria (spaziatura 3.5 in.)	1.01
Strato di aria stagnante	0.17
Muro sottile (spessore 0.5 in.)	0.45
Guaina (spessore 0.5 in.)	1.32

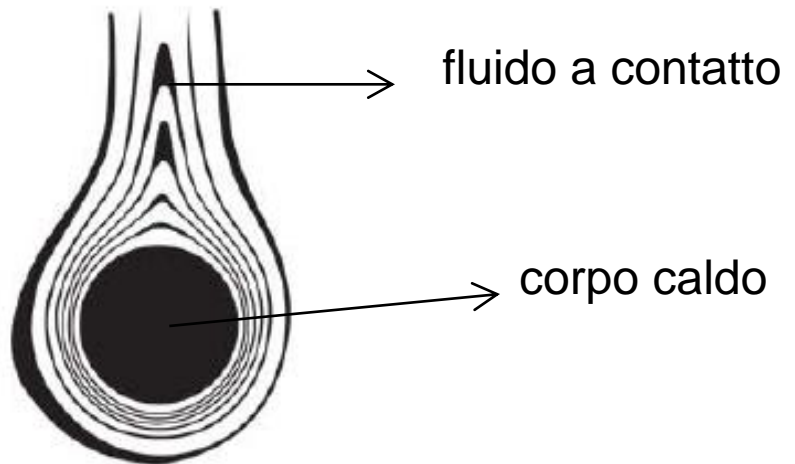
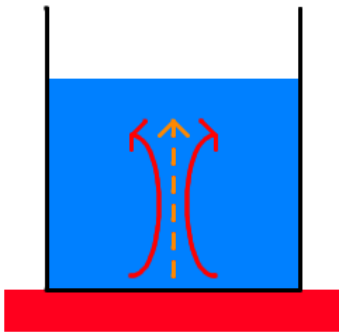
(scusate le unità!)



# Convezione

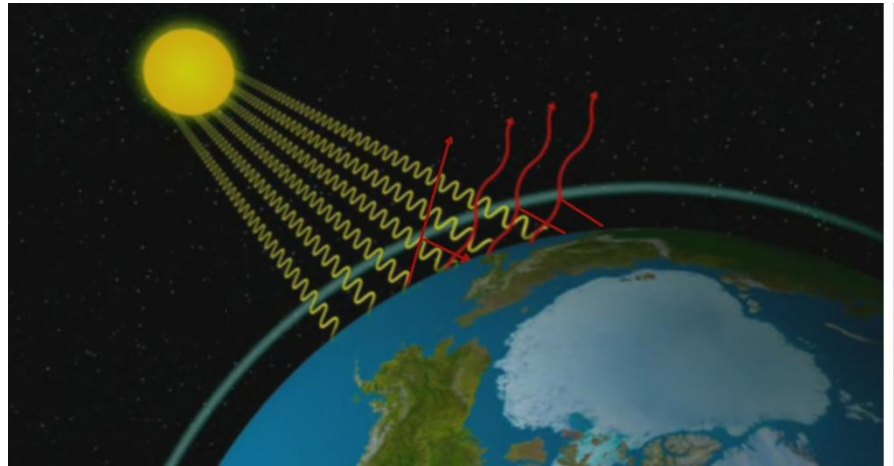
Il trasporto di calore per convezione avviene quando un fluido come l'aria o l'acqua è in contatto con un oggetto la cui temperatura è diversa da quella del fluido che lo circonda.

Se l'oggetto è più caldo, allora lo strato di fluido a contatto con l'oggetto si riscalda e diventa meno denso del resto del fluido. Si sposta allora verso l'alto (spinta di Archimede). Il fluido più freddo scende e ne prende il posto.



# Irraggiamento

Un corpo a temperatura  $T$  emette energia sotto forma di radiazione elettromagnetica che si propagano nell'ambiente, anche se vuoto.



Legge di Stefan-Boltzmann:

Il potere emissivo di un corpo è l'energia emessa per unità di tempo e di superficie e risulta:

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

con  $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ J}/(\text{m}^2 \text{ s K}^2)$

$e$  emissività  $0 \leq e \leq 1$

Il corpo nero ha emissività  $e=1$

Un corpo assorbe e irraggia energia. Quando l'energia irraggiata è uguale a quella assorbita, il corpo è in equilibrio termico.

# Capacità termica e calore specifico

La temperatura di un corpo cambia a causa del trasferimento di calore.  
Questa variazione dipende dalla massa e dalla composizione del sistema

**Capacità termica:** calore che bisogna scambiare per aumentare la temperatura di 1K

$$C = \frac{Q}{\Delta T} \quad [C] = \text{J/K}$$

**Calore specifico:**  
proprietà intensiva  
della sostanza

$$c = \frac{C}{m} = \frac{Q}{m\Delta T}$$

$$Q = mc(T_f - T_i)$$

In termini infinitesimi:

$$dQ = mc dT$$

$$c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT}$$

$$Q = m \int_{T_i}^{T_f} c(T) dT$$

In generale il calore specifico dipende dalle condizioni in cui è stato trasferito il calore

# Calore specifico dei solidi

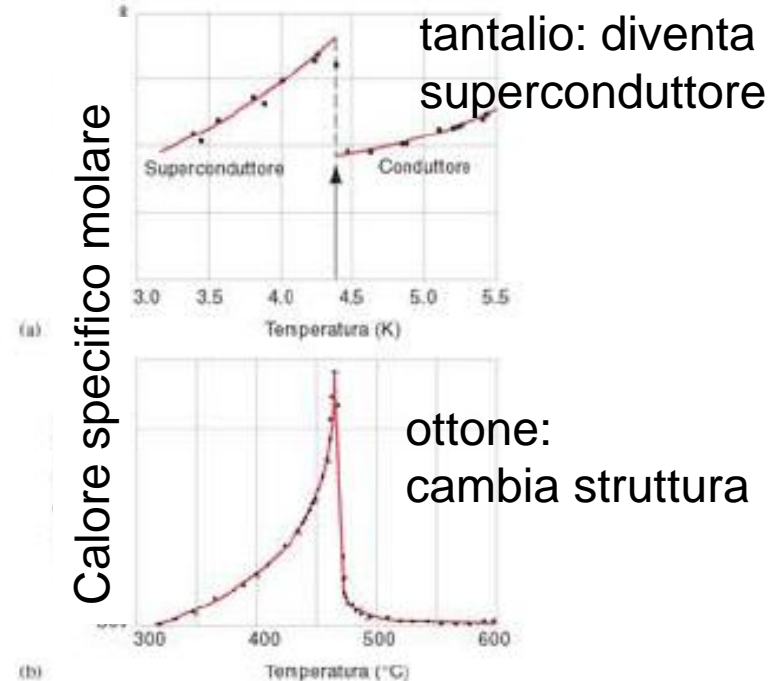
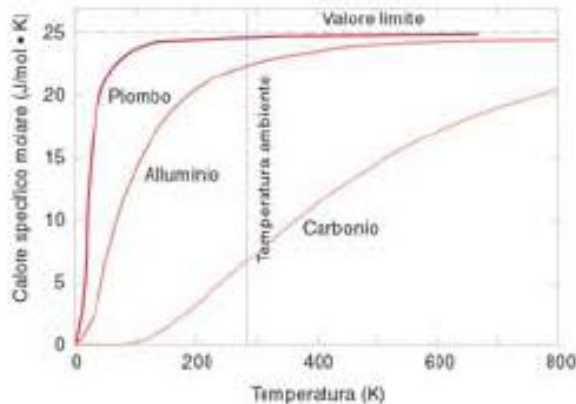
Dulong e Petit (1819) osservano che:

$$c_n = cM = \frac{Q}{m\Delta T} \frac{m}{n} \approx 25 \text{ J}/(\text{mol K})$$

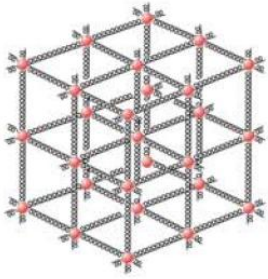
Il prodotto del calore specifico per la massa molare (calore specifico molare) nei solidi è costante e non dipende praticamente dal materiale

In realtà questo avviene a temperature relativamente alte, al di sopra della temperatura ambiente. Il carbonio è una eccezione.

Conseguenza della struttura atomica



# Calore specifico molare dei solidi



Le molecole possiedono 6 gradi di libertà (3 per l'energia cinetica e 3 per l'energia potenziale)

$$U = N(3kT) = 3nRT$$

Se viene somministrato calore al corpo e si produce una variazione della temperatura:

$$\Delta U = Q = 3nR\Delta T$$

Il calore specifico molare risulta:

$$c_n = \frac{Q}{n\Delta T} = \frac{3nR\Delta T}{n\Delta T} = 3R = 3 \times 8.31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \approx 25 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

# Calori specifici di un gas ideale

La capacità termica di un materiale dipende dal modo di somministrare il calore

## Calore specifico molare a volume costante

Gas in un recipiente a volume costante viene riscaldato con  $Q$

$$Q = \Delta U \quad c_{nV} = \frac{Q}{n\Delta T} = \frac{\Delta U}{n\Delta T} \quad \text{calore specifico molare a volume costante}$$

gas monoatomico

$$\Delta U = \frac{3}{2} nR\Delta T$$

$$c_{nV} = \frac{3}{2} R = 12.5 \text{ J}/(\text{mol K})$$

gas biatomico

$$\Delta U = \frac{5}{2} nR\Delta T$$

$$c_{nV} = \frac{5}{2} R = 20.8 \text{ J}/(\text{mol K})$$

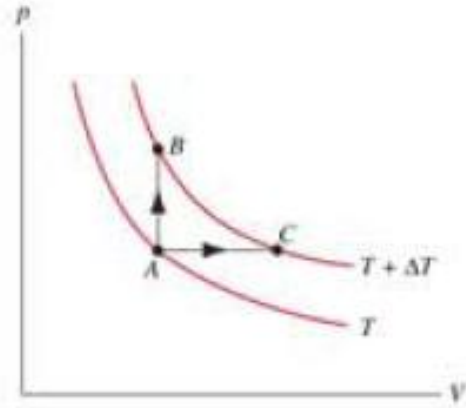
gas poliatomico

$$\Delta U = 3nR\Delta T$$

$$c_{nV} = 3R = 24.9 \text{ J}/(\text{mol K})$$

# Calore specifico a pressione costante

In un gas ideale l'energia interna dipende solo dalla T



$$\Rightarrow \Delta U_{AB} = \Delta U_{AC}$$

$$\Delta U_{AC} = Q - W$$

$$= nc_{np}\Delta T - p\Delta V$$

$$\Delta U_{AB} = nc_V\Delta T$$

$$nc_{nV}\Delta T = nc_{np}\Delta T - nR\Delta T$$

$$c_{nV} = c_{np} - R$$

$$c_{np} = c_{nV} + R$$

gas monoatomico

$$c_{np} = \frac{5}{2}R = 20.8 \text{ J}/(\text{mol K})$$

gas biatomico

$$c_{np} = \frac{7}{2}R = 29.1 \text{ J}/(\text{mol K})$$

gas poliatomico

$$c_{np} = 4R = 33.3 \text{ J}/(\text{mol K})$$

# Rapporto dei calori specifici

$$\gamma = \frac{c_{np}}{c_{nV}} = \frac{c_p}{c_V}$$

Questo valore può essere misurato direttamente

gas monoatomico

$$\gamma = \frac{5}{3} = 1.67$$

gas biatomico

$$\gamma = \frac{7}{5} = 1.40$$

gas poliatomico

$$\gamma = \frac{4}{3} = 1.33$$



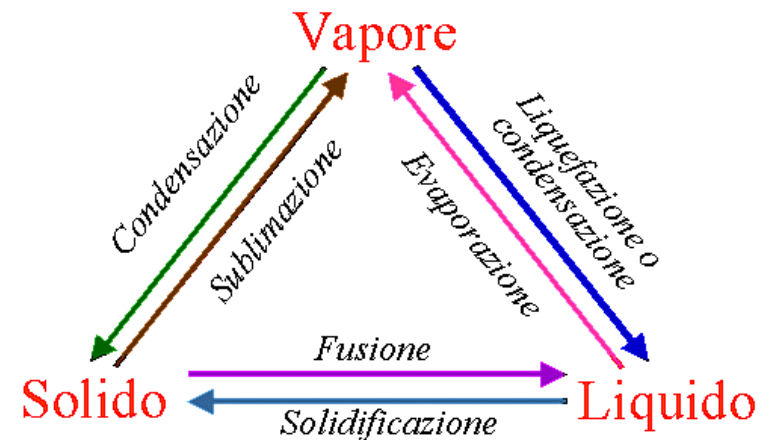
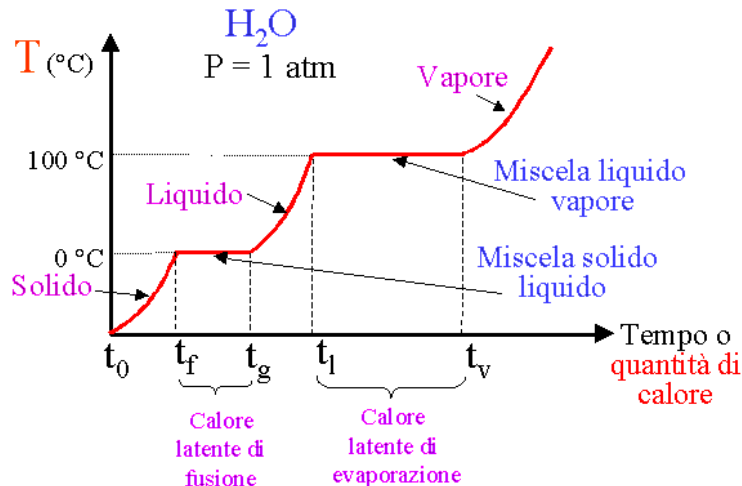
# Calore latente

Un corpo può assorbire calore senza che la sua temperatura cambi

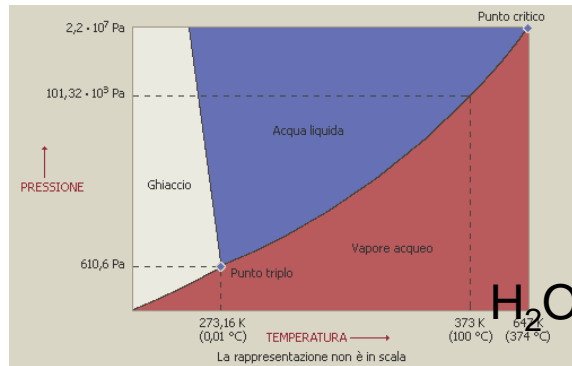
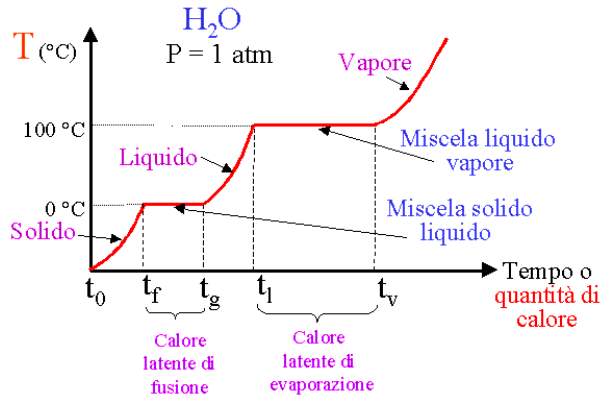
Il corpo subisce una transizione di fase, passando da uno stato ad un'altro

Calore latente: quantità di calore per unità di massa necessaria per produrre un cambiamento di fase

$$C_L = \frac{Q}{m}$$

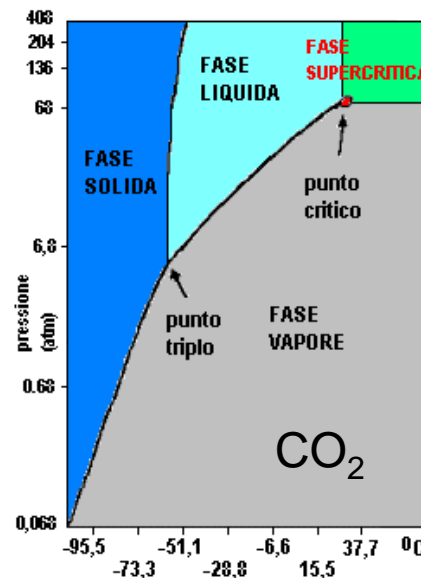


# Transizione di fase



Durante il questo processo, avviene un cambio della struttura del materiale. Nella fusione di un solido l'energia è richiesta per rompere i legami molecolari. Ciò causa un **aumento dell'energia potenziale ma non un aumento dell'energia cinetica** e allora  $T$  rimane costante

Il calore che viene scambiato in questo processo è



$$Q = C_L m$$

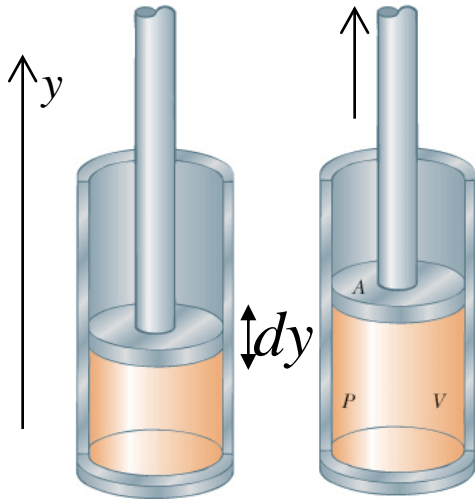
# Calore di trasformazione (latente)

Calore latente e temperatura al cambio di stato di sostanze comuni alla pressione atmosferica				
Sostanza	Calore latente di fusione [J/g]	Temperatura di fusione [°C]	Calore latente di ebollizione [J/g]	Temperatura di ebollizione [°C]
Etanolo	108	-114	855	78,3
Ammoniaca	339	-75	1369	-33
Biossido di carbonio	184	-57	574	-78
Elio	1,25	-269,7	21	-268,93
Idrogeno	58	-259	455	-253
Azoto	25,7	-210	200	-196
Ossigeno	13,9	-219	213	-183
Mercurio	11	-39	294	357
Toluene			351	
Zolfo	54	115	1406	445
Acqua	335	0	2272	100

# Lavoro scambiato con un gas ideale

Il lavoro non è una funzione di stato

# Lavoro scambiato con un gas ideale



Gas ideale in un contenitore. Il pistone (di area  $A$ ) si alza e il gas si espande. Il **lavoro svolto dal gas** risulta:

$$W = \int \vec{F} \cdot d\vec{s} = \int p A dy = \int p dV$$

Possiamo scrivere  $A dy = dV$

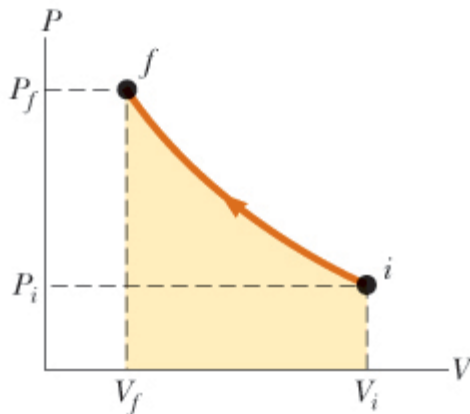
Il lavoro compiuto dal gas è

$$W = \int p(V) dV$$

attenzione al segno!

espansione:  $dV > 0$

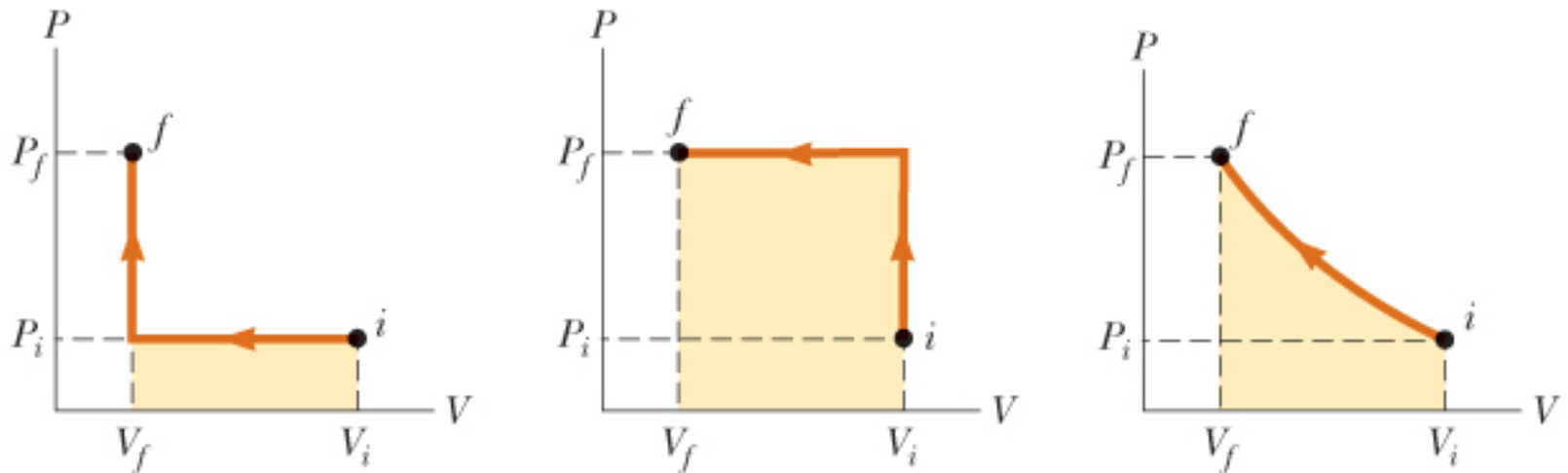
compressione:  $dV < 0$



Il modulo del lavoro compiuto dal gas coincide con l'area sottesa dalla curva che rappresenta il processo in un diagramma p-V

# Forza di pressione e lavoro a volume costante

La forza di pressione non è conservativa: il lavoro dipende dal cammino



Il lavoro a volume costante è nullo. Il volume si deve mantenere costante durante tutto il processo perché sia nullo il lavoro.

# Lavoro a pressione o temperatura costante

## Lavoro a pressione costante

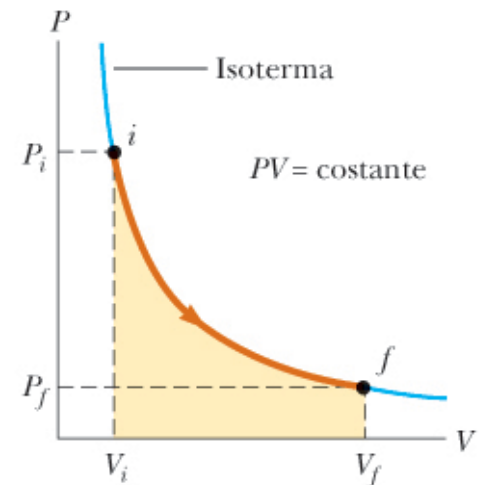
$$W = \int p dV = p \Delta V$$

## Lavoro a temperatura costante

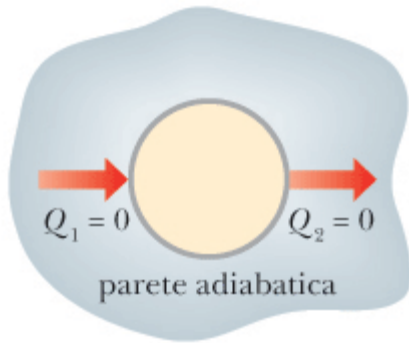
$$pV = nRT \quad \longrightarrow \quad pV = \text{cost}$$

$$W = \int_{V_i}^{V_f} p dV = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

$$W = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$



# Lavoro svolto in condizioni adiabatiche



La trasformazione avviene in condizioni di isolamento termico

Per un gas ideale

$$W = -\Delta U = -nc_V(T_f - T_i) = \\ = \frac{1}{1-\gamma}(p_i V_i - p_f V_f)$$

L'ultima eguaglianza è valida se lo stato iniziale e finale sono stati di equilibrio termodinamico

