

Recap:

Equivalenza lavoro-calore:

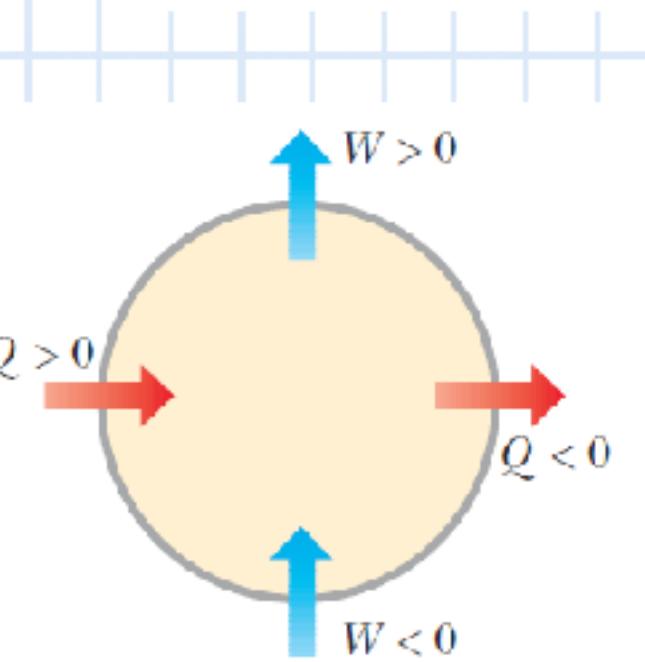
Il calore scambiato, senza lavoro esterno, per far variare la temperatura di un certo dT di una massa d'acqua è uguale al lavoro che deve essere speso, in condizioni adiabatiche, per ottenere la stessa variazione di temperatura

$$Q_{\text{sc}} = -W_{\text{ad}}$$

Equivalenza lavoro-Calore
U.d.m del Q [J]

- Sia calore che lavoro sono scambi di energia che avvengono tra sistema ed ambiente ~~che avvengono~~ durante le trasformazioni termodinamiche
- Il calore è l'energia scambiata tra un sistema e l'ambiente a causa della differenza di temperatura tra essi. → Vedremo che questo scambio è legato ~~a~~ ai moti caotici degli atomi/molecole che costituiscono il sistema /ambiente

Convenzione segni:

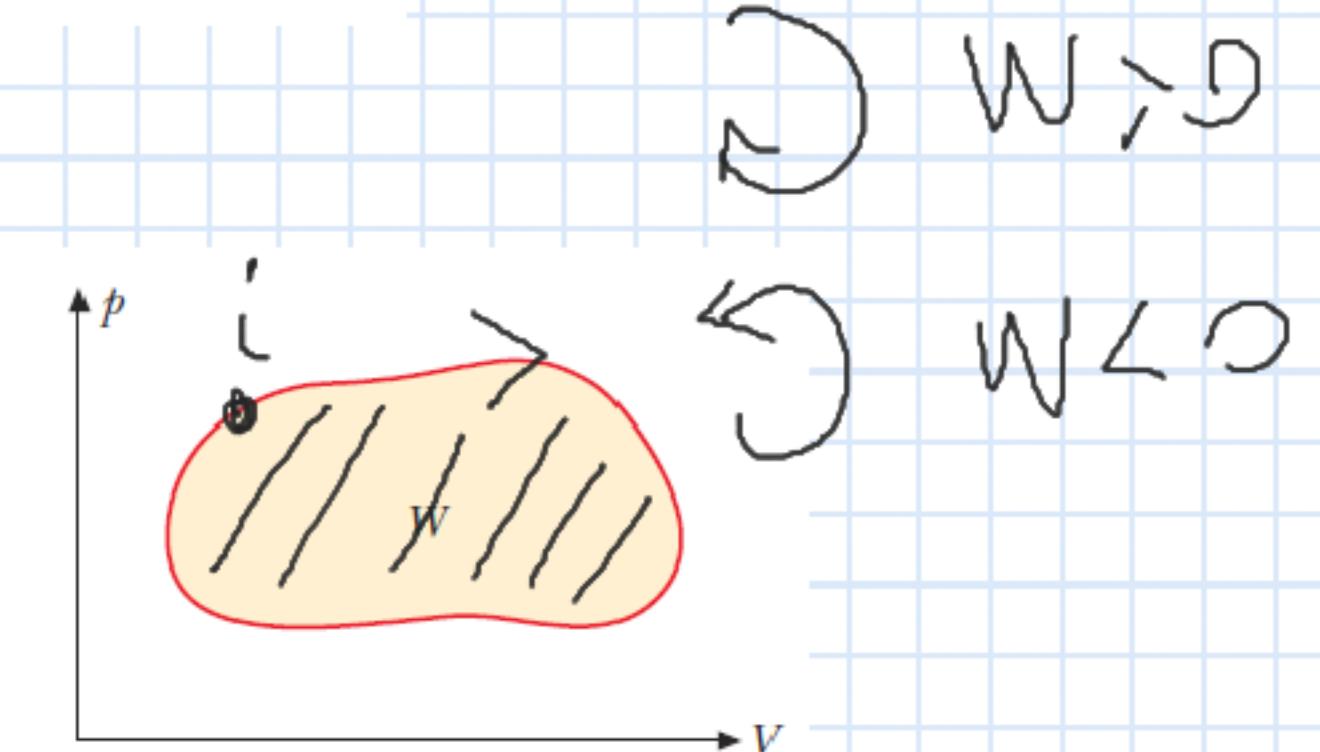
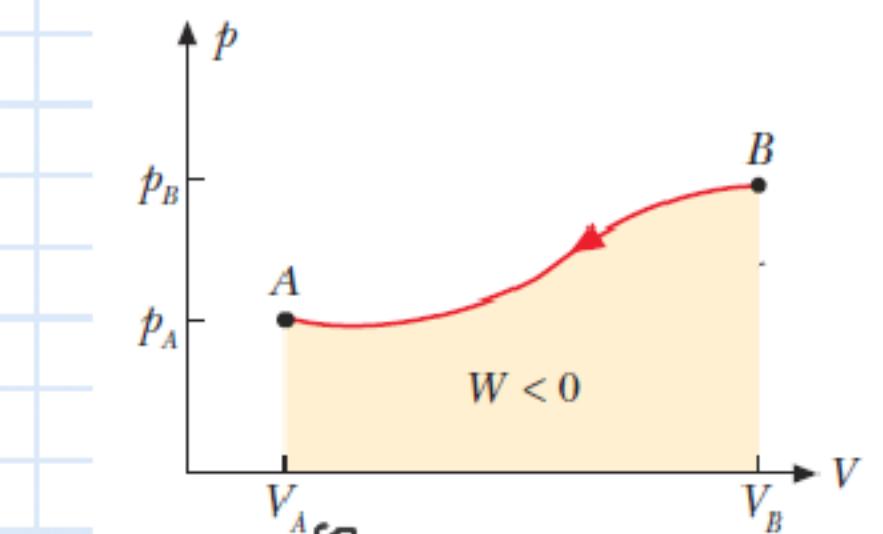
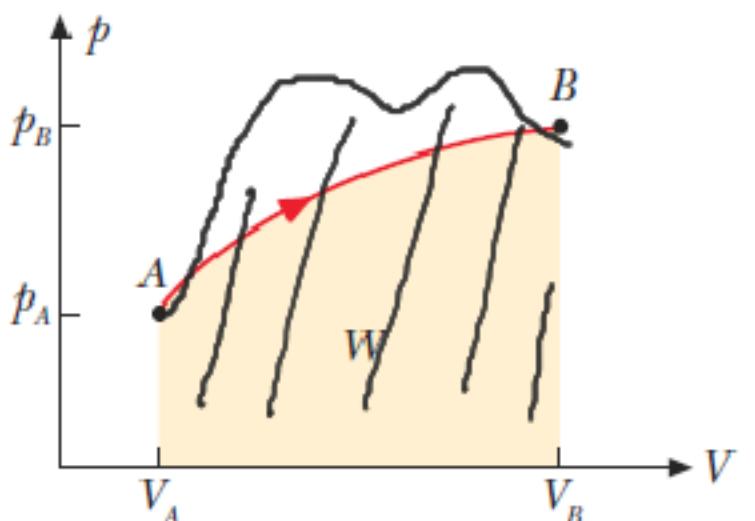


Recap:

Lavoro in un sistema termodinamico:

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

in genere la pressione
è funzione del volume



$$\int_A^B dV p(V) : - \int_B^A dV p(V)$$

1° Principio della Termodinamica:

La quantità

$Q - W$ è indipendente da come

passo dallo stato A allo stato B;

i)

$$Q - W = \Delta U$$

$$Q = \Delta U + W$$

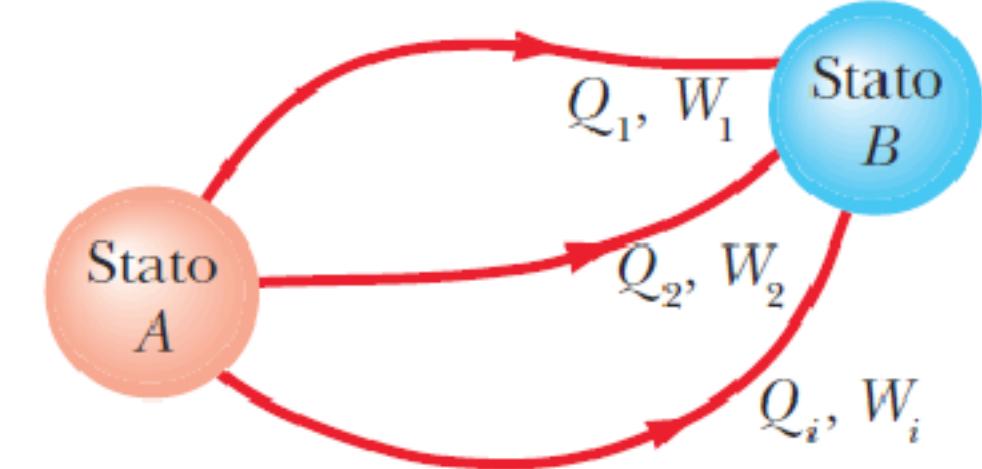


Variazione Energia Interna del SISTEMA

→ Per una Transformazione Infinitesima

ii) $dQ = dU + dW$

ΔU è una funzione di stato (~~E~~ dipende da come
passo dallo stato A allo stato B)



$$\begin{aligned} Q_1 - W_1 &= Q_2 - W_2 = \dots = \\ &= Q_n - W_n = U_B - U_A \end{aligned}$$

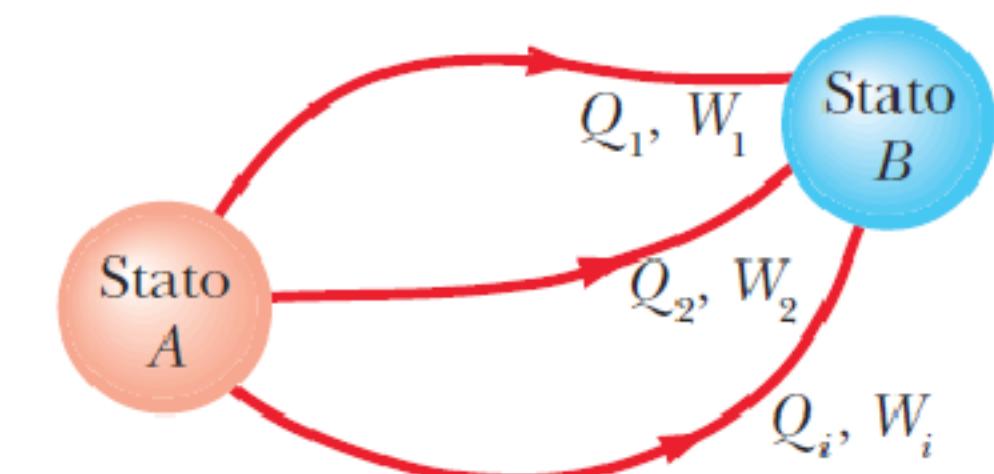
1° Principio della Termodinamica:

\Rightarrow Per una qualsiasi, trasformazione ciclica:

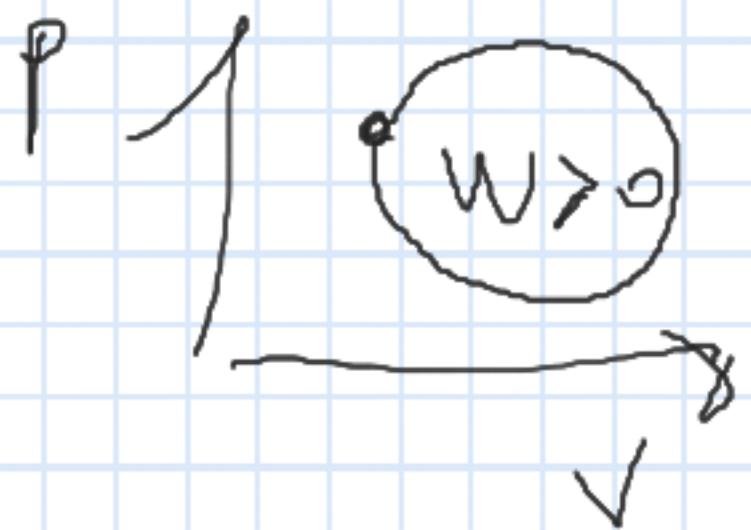
$$\frac{\Delta U = U_A - U_A = 0}{Q = W}$$

$\Rightarrow \Delta U > 0$ se incremento calore del sistema
 $(Q > 0)$ ed compie lavoro
 sul sistema ($W < 0$)

$\Rightarrow \Delta U < 0$ se il sistema cede calore ($Q < 0$)
 o se il sistema compie lavoro ($W > 0$)



$$Q_1 - W_1 = Q_2 - W_2 = \dots = Q_n - W_n = U_B - U_A$$



Il 1° Principio applicato ad alcune trasformazioni notevoli

- Adiabatica: $Q=0 \Rightarrow \Delta U = -W$

- Isocora: $W=0 \Rightarrow \Delta U = Q$

↓
poiché volume
costante

- Espansione libera di un gas

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

↓
Levola molto poiché il gas
si espanderà nel vuoto, e
quindi non è contrastato da
nessun'altra pressione

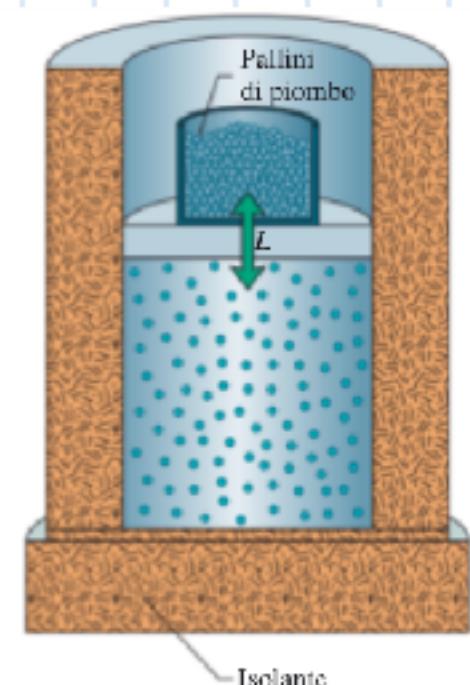


Figura 18.15 Un'espansione adiabatica può essere ottenuta togliendo lentamente i pallini di piombo dalla parte superiore del pistone. Aggiungendo dei pallini di piombo si inverte il processo a un qualunque stadio.

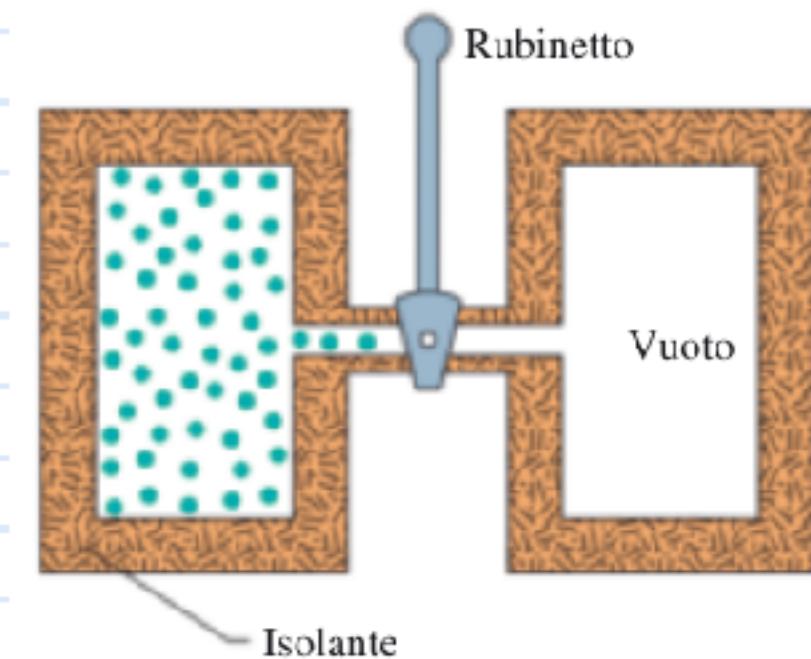


Figura 18.16 Lo stato iniziale di un processo di espansione libera. Una volta aperto il rubinetto, il gas dopo un po' raggiunge uno stato finale di equilibrio, riempiendo entrambe le camere.

Esempio 1: Energia, Lavoro, Calore

Si considerino le 4 trasformazioni e si ordinino le rispettive: variazioni di energia interna, lavoro, e calore scambiato

- $\Delta U_1 = \Delta U_2 = \Delta U_3 = \Delta U_4$

poche i & f sono uguali

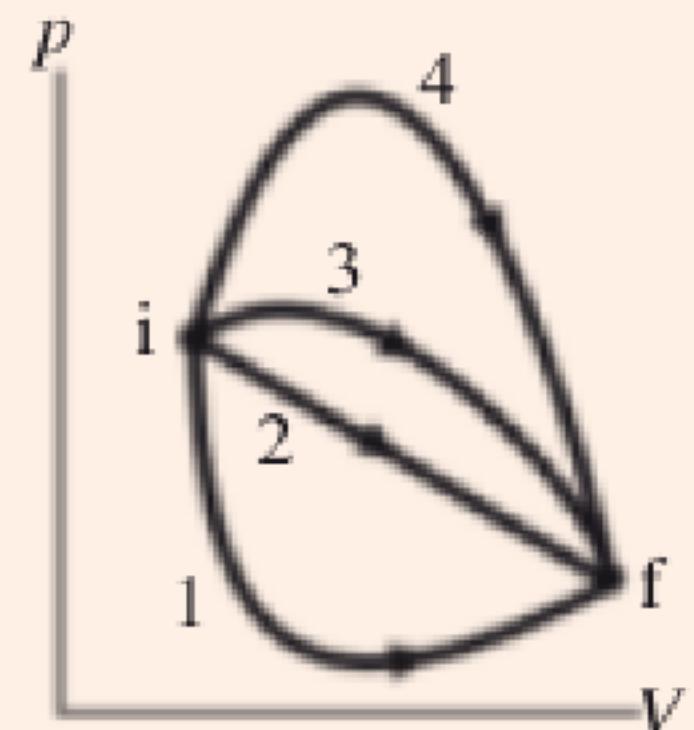
- $W_4 > W_3 > W_2 > W_1$ (area sottesa alla curva nel piano p-V)

- $Q = \Delta U + W$

$$Q_1 < Q_2 < Q_3 < Q_4$$

$$Q_1 = \Delta U + W_4 > Q_3 = \Delta U + W_3$$

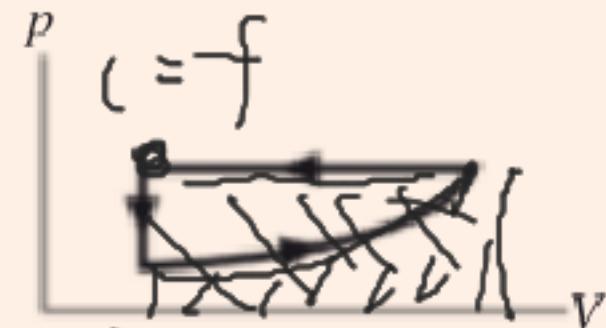
$$\begin{cases} \Delta U = Q - W \\ Q = \Delta U + W \end{cases}$$



Esempio 2: Energia, Lavoro, Calore

VERIFICA 6

Per un ciclo completo come quello mostrato in questo diagramma p - V , dire se (a) ΔE_{int} del gas e (b) il calore netto trasferito Q sono positivi, negativi o nulli.



$\Delta U = 0$ poiché cubo chiuso ($i \equiv f$)

$W < 0$ poiché cubo percorso in senso anti-orario

$$Q = \cancel{\Delta U} + W < 0$$

Calorimetria:

Calore Specifico

$$Q = m c (\bar{T}_f - \bar{T}_i)$$

c = calore specifico

$$[J/(kg \cdot K)]$$

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

$$\bar{T}_f - \bar{T}_i = \frac{Q}{m c}$$

Calore scambiato per fare
variazione di temperatura
di una sostanza
da \bar{T}_i a \bar{T}_f

dT per una trasformazione
infinitesima

TABELLA 18.3 Calori specifici per alcune sostanze a temperatura ambiente

| Sostanza | Calore specifico cal/(g · K) | J/(kg · K) |
|--------------------------|---------------------------------|------------|
| <i>Solidi elementari</i> | | |
| Piombo | 0,0305 | 128 |
| Tungsteno | 0,0321 | 134 |
| Argento | 0,0564 | 236 |
| Rame | 0,0923 | 386 |
| Alluminio | 0,215 | 900 |
| <i>Altri solidi</i> | | |
| Ottone | 0,092 | 380 |
| Granito | 0,19 | 790 |
| Vetro | 0,20 | 840 |
| Ghiaccio (-10 °C) | 0,530 | 2220 |
| <i>Liquidi</i> | | |
| Mercurio | 0,033 | 140 |
| Alcol etilico | 0,58 | 2430 |
| Acqua di mare | 0,93 | 3900 |
| Acqua | 1,00 | 4190 |

Calorimetria: → d. penderà dal tipo di sostanza, ma anche dalla sua massa
 Capacità Termica [J/K]

$$C = c m \Rightarrow \text{J.d.lm}$$

$$Q = c m [T_f - T_i] = C [T_f - T_i]$$

Calore specifico molare

$$1 \text{ mol} = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ particelle (N}_A\text{)}$$

$$c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT} \quad \text{J.d.lm}$$

$$\left[\frac{\text{J}}{\text{mol.K}} \right]$$

\swarrow

$$m = \text{numero di mol} = \frac{M}{\bar{A}} = M / N_A m \rightarrow \begin{array}{l} \text{massa di una} \\ \text{particella} \end{array}$$

\hookrightarrow massa moleare

Esempio: Temperatura di Equilibrio

Due corpi a contatto all'interno di un recipiente adiabatico:

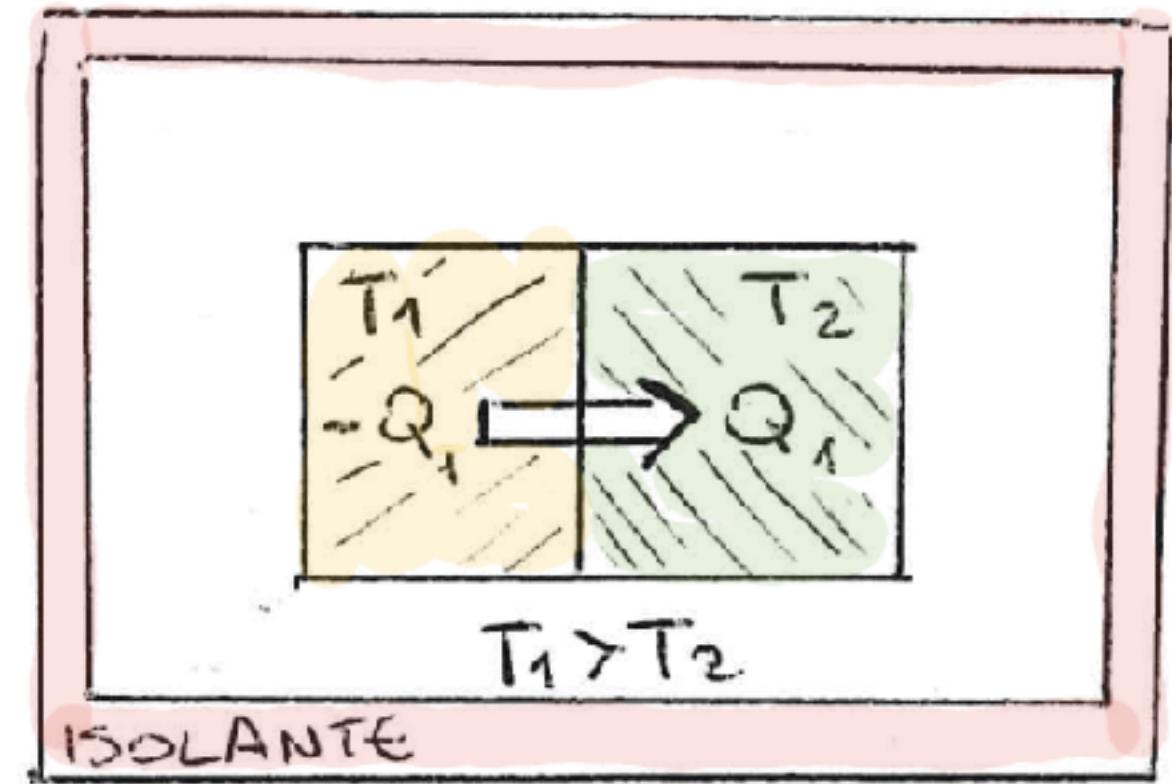
$$\Delta U_{sys} = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$$

$$\Delta U_1 = -\Delta U_2 \Rightarrow Q_1 - W_1 = -Q_2 + W_2$$

$$Q_1 = -Q_2 \Rightarrow m_1 c_1 \left(\frac{0}{T_{eq}} - T_1 \right) = -m_2 c_2 \left(\frac{0}{T_{eq}} - T_2 \right)$$

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

$$\text{Se } T_1 > T_2 \Rightarrow T_1 > T_{eq} > T_2$$



Esempio: Corpo caldo immerso in acqua

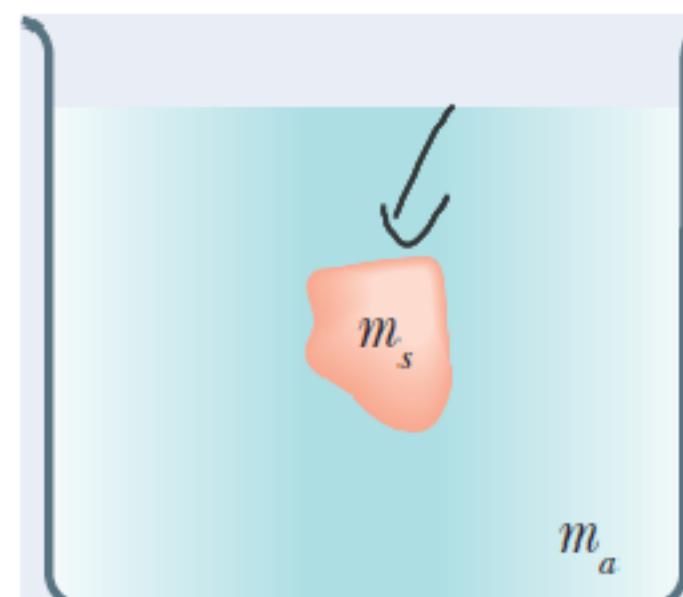
$$m_s = 0,378 \text{ Kg} \quad T_s = 95^\circ\text{C}$$

$$V_e = 2 \text{ l di H}_2\text{O} \quad T_a = 20^\circ\text{C}$$

$$T_{eq} = 21,3^\circ\text{C} \quad \Delta U_A = -\Delta U_S \Rightarrow Q_A = -Q_S$$

$$m_A c_A (T_{eq} - T_A) = -m_s c_S (T_{eq} - T_S)$$

$$c_S = \frac{m_A}{m_s} c_A \frac{(T_{eq} - T_A)}{(T_{eq} - T_S)} \approx 390,7 \frac{\text{J}}{\text{Kg K}}$$



Cambiamenti di Fase:

$$\text{ISOTERMIC} \Rightarrow T = \text{cost}$$

le calore necessario ad un passaggio di fase:

$$Q = m\lambda$$

λ = Calore Latente v.d. m

$$[J/Kg]$$

| Cambiamento di fase | Terminologia |
|------------------------------------|---------------------------|
| solido \Rightarrow liquido | fusione |
| liquido \rightarrow solido | solidificazione |
| liquido \Rightarrow evaporazione | evaporazione |
| evaporazione \Rightarrow liquido | condensazione |
| solido \rightarrow vapore | sublimazione |
| vapore \Rightarrow solido | brinamento (sublimazione) |

| Sostanza | Cambiamento fase (P_{ATM}) | $\lambda [J/Kg]$ |
|------------------|--------------------------------|-------------------|
| H ₂ O | Fusione (273 K) | $3,3 \cdot 10^5$ |
| H ₂ O | Ebolizione (373 K) | $22,6 \cdot 10^5$ |
| Ae | Fusione (933 K) | $9 \cdot 10^4$ |
| Ae | Ebolizione (2723 K) | $11,4 \cdot 10^6$ |
| Pb | Fusione (600 K) | $24,5 \cdot 10^3$ |
| Pb | Ebolizione (2023 K) | $87,1 \cdot 10^4$ |

Esempio: Calore necessario per variare temperatura e stato

a) Calcolare calore necessario a far passare una massa d'acqua da $T = -10^\circ\text{C}$ a $T = 15^\circ\text{C}$

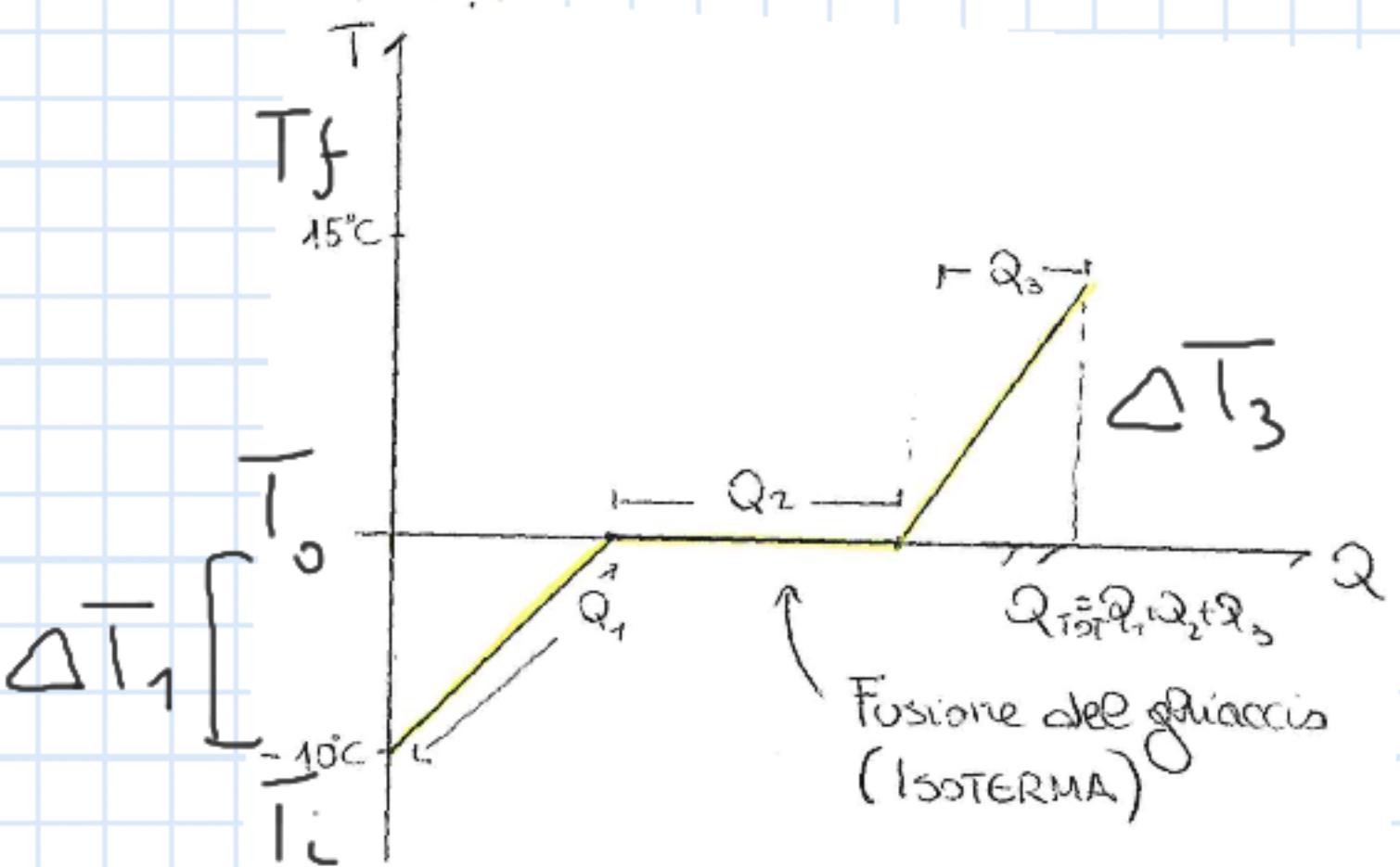
$$Q_{\text{tot}} = Q_1 + Q_2 + Q_3 = * \Delta \bar{T}_1$$

$$\left\{ Q_1 = m_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{ice}} (\bar{T}_{f,1} - \bar{T}_{1,1}) \right.$$

$$Q_2 = \lambda_{\text{fus}} m_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$Q_3 = m_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{eig}} \Delta \bar{T}_3$$

$$* = m_{\text{H}_2\text{O}} (C_{\text{ice}} \Delta \bar{T}_1 + \lambda_{\text{fus}} + C_{\text{eig}} \Delta \bar{T}_3)$$



Esempio: Calore necessario per variare temperatura e stato

b) Si supponga di fornire $Q_1 < Q < Q_1 + Q_2$, quali sono lo stato e la temperatura finale dell'acqua?

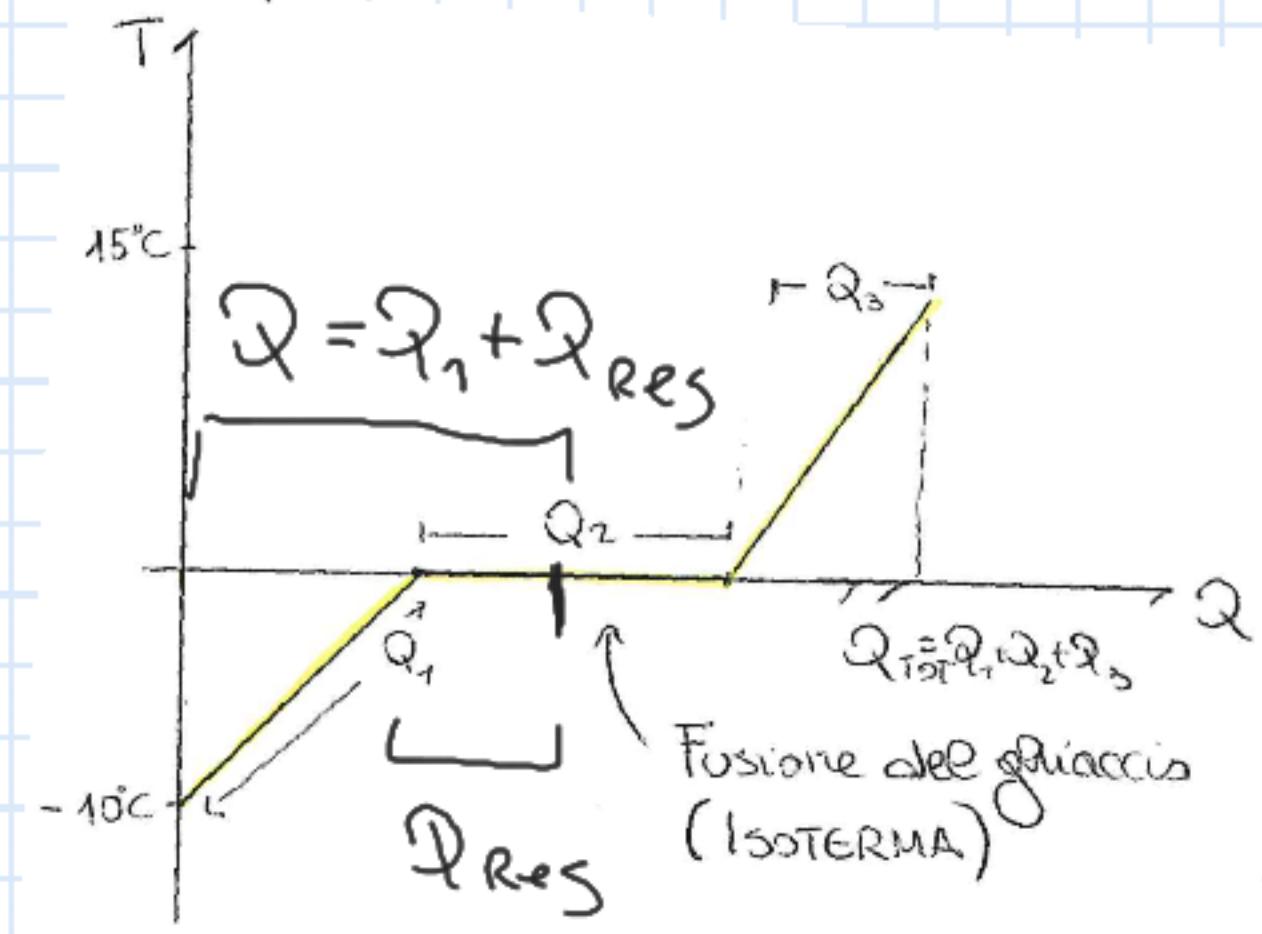
⇒ Dato che $Q > Q_1$ tutto il ghiaccio tagliumag $\neq 0^\circ\text{C}$

⇒ Poiché $Q < Q_1 + Q_2$ solo parte del ghiaccio fonderà, lasciando sì il liquido e' il solido a 0°C

$Q_{\text{Res}} = Q - Q_1 \Rightarrow$ Calore residuo per fondere il ghiaccio

$$m_{\text{fus}} = \frac{Q_{\text{Res}}}{L_{\text{fus}}} < m_{\text{fus}}$$

\nearrow fusione
 \searrow L_{fus}



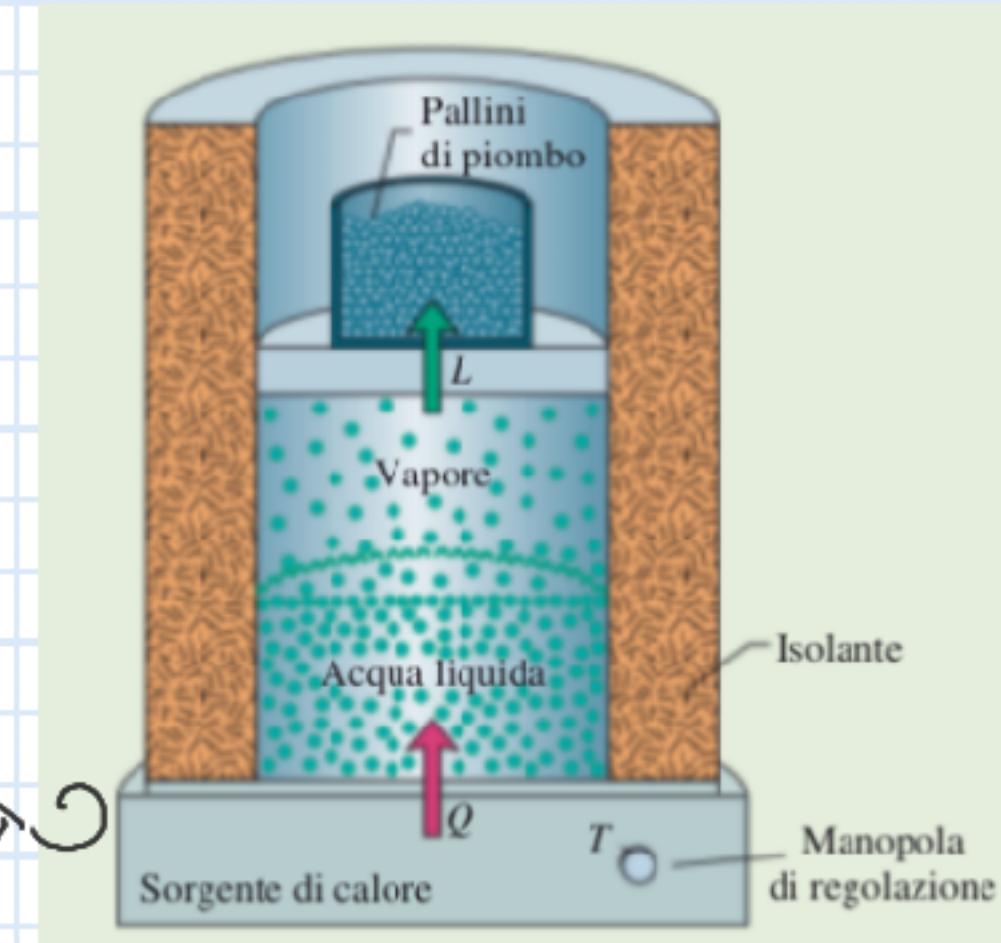
Esempio: Energia, Lavoro, Calore e cambio di fase

Si consideri una massa d'acqua allo stato liquido confinata in un contenitore adiabatico a contatto con una sorgente di calore che mantiene costante la temperatura a $T=100^\circ\text{C}$. L'acqua passa dallo stato liquido a quello di vapore espandendosi a pressione costante.

i) Lavoro compiuto nella trasformazione

$$P = \text{costante} \quad V_{\text{vap}} \quad \& \quad V_{\text{liq}}$$

$$W = \int_i^f dV p(V) = P \int_{V_i}^{V_f} dV = P [V_{\text{vap}} - V_{\text{liq}}] \rightarrow$$



ii) Calore fornito al sistema dalla sorgente

$$Q = m_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{H}_2\text{O}} \Delta T^{\text{eup}}$$

Esempio: Energia, Lavoro, Calore e cambio di fase

Si consideri una massa d'acqua allo stato liquido confinata in un contenitore adiabatico a contatto con una sorgente di calore che mantiene costante la temperatura a $T=100^{\circ}\text{C}$. L'acqua passa dallo stato liquido a quello di vapore espandendosi a pressione costante.

iii) Variazione di Energia Interna

$$\Delta U = Q - W = m_{\text{H}_2\text{O}} \lambda_{\text{evp}} - P [V_{\text{vap}} - V_{\text{liq}}]$$

