

LEZIONE 2.3: CAPACITÀ TERMICA

(#7)

2.3.1 Capacità termica, calore specifico, calore molare

In genere, se fornisco Q ad un sistema, T aumenta...

(Eccezioni: serbatoi e sistemi durante il passaggio di stato, ovvero sistemi con due fasi in equilibrio tra loro).

Quanto aumenta?

Dipende dalla capacità termica del sistema.

Definizione: sistema scambia Q e passa da T_i a T_f .

capacità termica media C_m nell'intervallo $[T_i, T_f]$ è

$$C_m = \frac{Q}{\Delta T} \quad \text{con } \Delta T = T_f - T_i$$

nel limite di una variazione di temperatura infinitesima, si definisce la capacità termica del sistema:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (\text{grandezza estensiva})$$

calore specifico (di una sostanza) è la capacità termica per unità di massa:

rossino $\rightarrow c = \frac{C}{m} = \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{dT}$ (grandezza intensiva)
 $m = \text{massa}$

analogamente il calore (specifico) molare è:

stampatello $\rightarrow c = \frac{C}{n} = \frac{1}{n} \frac{\delta Q}{dT}$ (grandezza intensiva)
 $n = \text{num. moli}$

Calore specifico e calore specifico molare dipendono:

- dalla sostanza
- dal tipo di trasformazione (attraverso δQ)
- dalla temperatura

def. caloria: calore che porta $m = 1g$ di H_2O da $14.5^\circ C$ a $15.5^\circ C$, ovvero L_{H_2O} a $15^\circ C$:

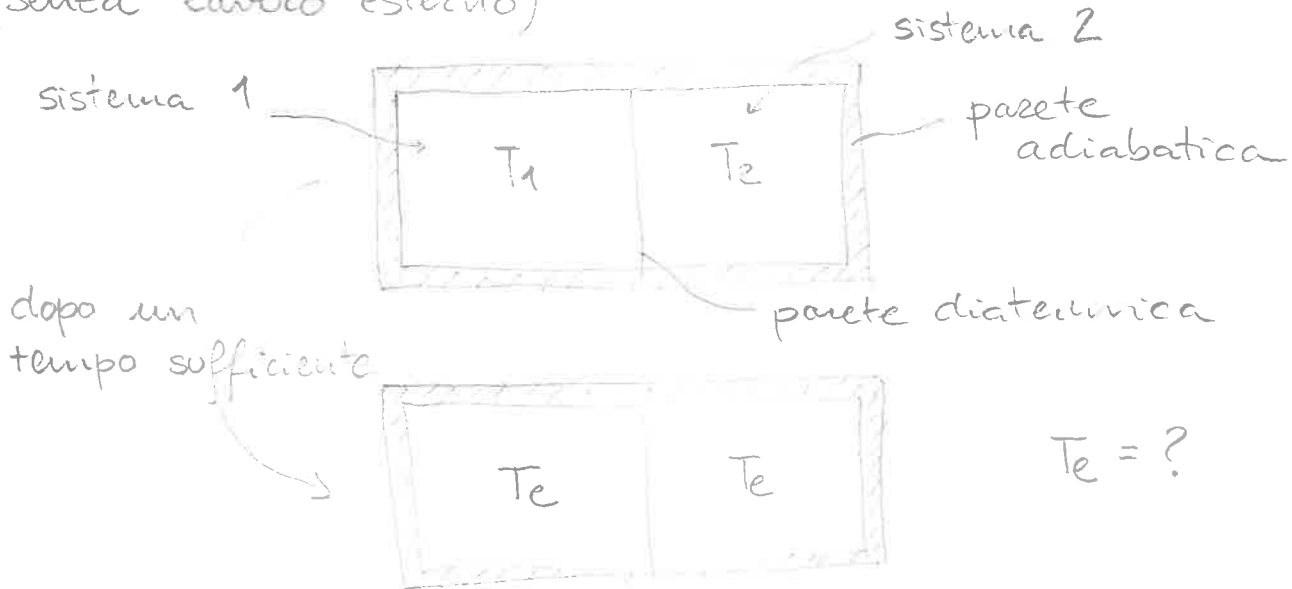
$$L_{H_2O}(15^\circ C) = 1 \text{ cal g}^{-1} K^{-1} = 4,186 \text{ J g}^{-1} K^{-1}$$

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

oppure $= n \int_{T_i}^{T_f} c(T) dT = n c \Delta T$

se c e C
NON DIPENDONO
da T

T di equilibrio tra due sistemi in contatto termico
(senza lavoro esterno)



Applico il I PTD ai sistemi 1, 2, e (1+2) ovvero il sistema complessivo di cui 1 e 2 fanno parte:

$$U = U_1 + U_2 \quad (\text{l'energia interna è estensiva})$$

↑
del sistema complessivo

Il sistema complessivo è isolato, quindi:

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0 \Rightarrow \Delta U_1 = -\Delta U_2 \stackrel{*}{\Rightarrow} Q_1 = -Q_2$$

* Infatti, per il IPTD: $\Delta U_1 = Q_1 - L_1 \stackrel{=0}{\Rightarrow}$, perchè tutto resta fermo: $L_1 = L_2 = 0$
 $\Delta U_2 = Q_2 - L_2 \stackrel{=0}{\Rightarrow}$

$$\text{Ma: } Q_1 = C_1 (T_e - T_1) \Rightarrow C_1 (T_e - T_1) = C_2 (T_2 - T_e)$$

$$Q_2 = C_2 (T_e - T_2) \Rightarrow T_e (C_1 + C_2) = C_1 T_1 + C_2 T_2$$

$$T_e = \frac{C_1 T_1 + C_2 T_2}{C_1 + C_2}$$

(27) T_e è media pesata di T_1 e T_2 , con pesi C_1 e C_2 .

Se $C_1 \gg C_2$ si nota:

$$T_e = \frac{C_1 T_1 + C_2 T_2}{C_1 + C_2} = \frac{1 + \frac{C_2 T_2}{C_1 T_1}}{\frac{1}{T_1} \left(1 + \frac{C_2}{C_1}\right)} = T_1 \frac{1 + \frac{C_2 T_2}{C_1 T_1}}{1 + \frac{C_2}{C_1}} \xrightarrow{\frac{C_2}{C_1} \rightarrow 0} T_1$$

In questo caso il sistema 1 si comporta da serbatoio.
Per definizione un serbatoio è un sistema con $C \rightarrow \infty$.

Sistemi Idrostatici

Per i sistemi idrostatici (\equiv il cui stato è determinato univocamente da due a scelta tra $p, V, e T$) hanno particolare importanza:

$C_V = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V$	calore molare a V costante
$C_P = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P$	calore molare a p costante

Tornano qui utili le espressioni di $(\delta Q)_V$ e $(\delta Q)_P$ ricavate a pag. 3 della sezione 2.1.2:

• $(\delta Q)_V$ scelgo: $U(V, T)$; IPTD: $dU = \delta Q - p dV = (\delta Q)_V$ } (*)
 $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$
↖ V costante

⊛ $(\delta Q)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \Rightarrow \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$

$C_V = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$

• $(\delta Q)_P$ scelgo: $U(p, T)$; IPTD: $dU = \delta Q - p dV = (\delta Q)_P - p dV$ } (*)
 $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT$; $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT$

⊛ $(\delta Q)_P = dU + p dV = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right] dp + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dT$
 p costante

$\Rightarrow \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ da cui: (\rightarrow)

$$C_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \frac{1}{n} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right]$$

ricordando infine la definizione di Entalpia, $H = U + pV$
 si nota:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial pV}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \cancel{V \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_p}$$

E quindi:

$$C_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \frac{1}{n} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

NOTE: • $[C_v] = [C_p] \rightarrow \frac{J}{K} \rightarrow$ come $R \rightarrow$ si misurano "in R "

• È facile intuire che $C_p > C_v$



Q va tutto ad aumentare U

Q in parte aumenta U
 in parte va in L esterno

$$\text{A parità di } Q : (\Delta T)_v > (\Delta T)_p \Rightarrow C_v < C_p$$

- Per i solidi ed i liquidi $C_v \cong C_p = C$, perché ΔV è piccola
- Per tutti i solidi a $T \geq T_D$ (T di Debye, caratteristica del materiale) $C \cong 3R \cong 25 \frac{J}{K}$ (legge di Dulong e Petit).
- Nelle transizioni di fase, $\Delta T = 0$ con $Q \neq 0 \Rightarrow C \rightarrow \infty$
 C infinita, come un termostato. Definiremo i calori latenti.

Esempio, per H_2O

calore latente di fusione $L_f = 3,34 \cdot 10^5 \text{ J/kg}$
 calore latente di vaporizzazione $L_v = 2,26 \cdot 10^6 \text{ J/kg}$

2.3.2 Energia interna nei gas ideali

Considerazioni su espansione adiabatica libera (irreversibile)



Si osserva sperimentalmente che $T_f \approx T_i$, ovvero $\Delta T \approx 0$ e

$\Delta T \rightarrow 0$ per $p_i \rightarrow 0$ (ovvero quando il gas \rightarrow gas ideale).

Questo significa che l'energia interna $U = U(V, T)$, in realtà

$$\Delta U = 0 \quad T_f = T_i = T$$
$$U_f = U_i \quad U(V_f, T) = U(V_i, T)$$

quindi U non dipende dal volume ed è $U = U(T)$

(Verifica "sperimentale" di quanto anticipato mediante la teoria cinetica dei gas \rightarrow 1.4.2)

$U = U(T)$ vale per i gas ideali in cui non c'è interazione tra le molecole, e $U = N \langle K \rangle$.

Nei gas reali c'è attrazione tra le molecole: $V_f > V_i$ implica maggiore distanza tra molecole \rightarrow maggiore en. potenziale $\rightarrow \langle K \rangle$ diminuisce $\rightarrow T_f < T_i$.

$$U = U(V, T)$$

2.3.2a Equazioni di Clapeyron

\rightarrow Approfondimenti 2.3.2a

Vedremo le dimostrazioni più avanti

2.3.3 Relazione di Mayer

Poiché $U = U(T)$, differenziando si ha $dU = \left(\frac{dU}{dT}\right) dT$

Dal IPTD, a V cost: $(\delta Q)_V = dU = \left(\frac{dU}{dT}\right) dT$

Pertanto: $c_v = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V = \frac{1}{n} \left(\frac{dU}{dT}\right)$ da cui $dU = n c_v dT$

Posso riscrivere il IPTD per trasformazioni infinitesime quasi statiche di un gas perfetto:

$$\delta Q = n c_v dT + p dV$$

Sempre per un gas perfetto: $pV = nRT$
 $p dV + V dp = nR dT$

$$\delta Q = n c_v dT + nR dT - V dp$$

Se p è costante, $dp = 0$,

$$\begin{aligned} (\delta Q)_p &= n c_v dT + nR dT \\ &= n (c_v + R) dT \end{aligned}$$

Infine: $\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = n (c_v + R)$

$$c_p \equiv \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = c_v + R$$

relazione di Mayer

$$\boxed{c_p = c_v + R}$$

Quindi $c_p > c_v$; $\gamma = \frac{c_p}{c_v} > 1$.

Entalpia

Nei gas perfetti, si ha anche $H = H(T)$. Infatti

$$H = U + pV = U + nRT = H(T)$$

inoltre: $dH = dU + nR dT = n c_v dT + nR dT = n \underbrace{(c_v + R)}_{c_p} dT$

$$\boxed{dH = n c_p dT}$$

Infine: $\delta Q = n c_v dT + p dV$
 $= n c_v dT + nR dT - V dp$
 $= n c_p dT - V dp$
 $= dH - V dp$

Riassumendo:

$$\delta Q = \begin{cases} n c_v dT + p dV = dU + p dV & \xrightarrow{v \text{ cost.}} dU \\ n c_p dT - V dp = dH - V dp & \xrightarrow{p \text{ cost.}} dH \end{cases}$$

→ Relazione generale tra c_p e c_v : vedi approfondimenti 2.3.3 (31)