

Primo principio Termodinamica

• Dennis detto "La minaccia"

→ Nuove forme di energia $\longleftrightarrow$ def. operazioni
→ Solo differenze.

$$\underbrace{N_{tot} - N_{vis}}_{\text{Lavoro}} = \underbrace{\frac{P - T}{mg}}_{E_k} + \underbrace{\frac{h - h_0}{\Delta h}}_{E_p} + \dots$$

→ Meccanica $\Delta E_m = 0$ ^{Sist. isolato} $\Delta E_m = L_{ext}$ può essere ΔE_k e ΔE_p

→ In termodinamica esistono forme di scambio di energia non (macroscopicamente) meccanica

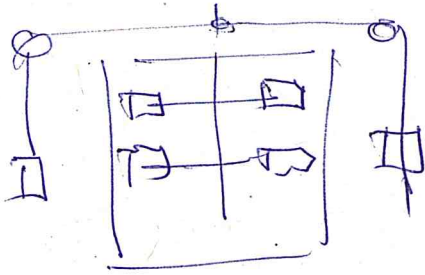
→ scambi termici e somministrazioni di "calore" ai corpi $\Rightarrow \Delta T$ variazioni dello stato termico di un corpo - e

Allo stato termico è associata una forma di en. interna, come definito da una rete di esperimenti di Joule. Osservazioni di Joule:

- 1) È possibile realizzare transf. adiabatiche con scambi esclusivamente di lavoro meccanico che determinano il cambio di stato termico da T_i a T_f
- 2) È possibile ottenere il medesimo ΔT $T_f - T_i$ somministrando lavoro meccanico in modo differente, purché W_1, W_2, W_3 condotti ΔT fono $\Leftrightarrow W_1 = W_2 = W_3$

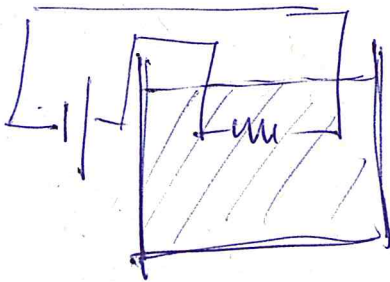
Esempi di lavoro meccanico con pareti adiab. (2)

1) mulinello di Joule



$$W_{AB}^1 = m g \Delta h \quad \leadsto \Delta T_{AB}$$

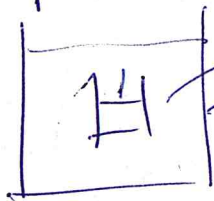
2) Resistito $W_{AB}^2 = f_{em} \cdot i \Delta t \quad \leadsto \Delta T_{AB}$



3) Lavoro di attrito (ad esempio calcolabile tramite $L = \Delta E_k$) $\leadsto$ sfregamento di un oggetto in movimento $v_i \rightarrow v_f$

$$W_{AB}^3 = \Delta E_k \quad \leadsto \Delta T_{AB} = T_B - T_A$$

4) Espansione di un gas compresso, immerso nel recipiente $\rightarrow$ $W_{AB}^4 = \int_A^B p dV$ $T = \text{cost}$



tutte le pareti sono adiabatiche

In tutti gli casi ~~sono~~ ~~realizzare~~ le condizioni

$$W_{AB}^1 = W_{AB}^2 = \dots = W_{AB}^3 \quad \text{determina lo stesso} \quad \Delta T = T_B - T_A$$

~~Perché~~

(4)

Mechanical $W \iff$ mechanical version
of temperature

- Allow T è indice di una nuova forma di energia
coi si dà il nome di energia interna e' misurabile
(def. operation) tramite il LAVORO ADIABATICO:

$$\Delta U_{int} = U_{fin} - U_{in} = - W_{AB}^{adiab} \quad (*)$$

- Definition ok poiché W_{AB}^{adiab} non dipende
dal tipo di lavoro meccanico.

- $\boxed{U(X) = U(A) - W_{AX}^{adiab}}$ è funzione di stato

cioè dipendo solo dalle coordinate termo
del punto e non dal "percorso" (particolare
lavoro meccanico)

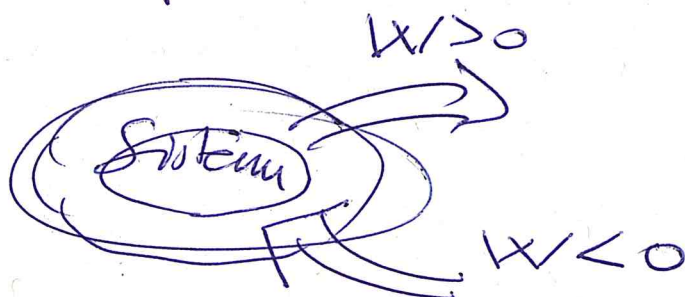
- U_{int} è definita a meno di una costante
arbitraria (intervenendo solo versioni) e
il suo valore totale non è mai noto (solo
le versioni possono misurarsi tramite la (*)

(5)

Nello scrivere l'eq. (*) ho introdotto una convenzione sul segno (vero) del lavoro scambiato.

x si def. positivo ($W > 0$) il lavoro compiuto dal sistema sull'ambiente

x si def. negativo ($W < 0$) il lavoro compiuto dall'ambiente sul sistema



Ad un lavoro negativo corrisponde immissione di en. meccanica nel sistema
cio' deve compiersi $U_{fin} > U_{in}$ come da (*)

Anzitutto per $W > 0$, $U_{fin} < U_{in}$

Sommario: IL LAVORO ADIABATICO ^(DI UN TRASF. TERMICO) DIPENDE SOLO
DALLO STATO TERMICO FINALE E INIZIALE E NON
DALLE MODALITA' CON CUI AVVIENE LA TRASF.

DA QS OSSERVAZIONI SPERIMENTALI
SEGUE LA DEF. OPERATIVA DI ΔU
E DI U_{int} (e meno di un cost.)

TRASFORMAZIONI DIATERMICHE (e isocore) (6)

- x Si può determinare la stessa variazione di temp $\Delta T = T_f - T_i$ somministrando o sottraendo "calore" attraverso una parete diatermica (scambio termico) e a lavoro nullo $W = 0$
- x È possibile compiere traf. cicliche
 $W_{if} = -\Delta U^{int} \quad \text{---} \quad Q = \Delta U^{int}$

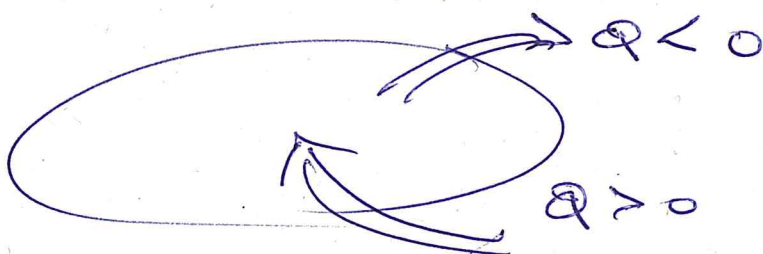
Si può dunque:

- x Postulare l'equiv. tra calore e ~~energia~~ lavoro meccanico (calore = forme di energia)
- x Definire una procedura operativa che consenta la misura del calore:

$$Q = W_{adib}$$

$$\Delta U = \text{identico}$$

Convenzioni di segni per Q -

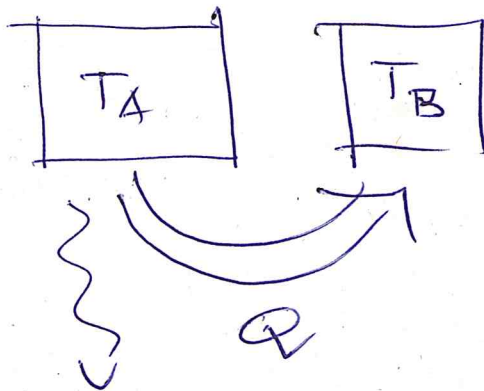


calore sottratto al
dal sistema
~~ambiente~~

calore somministrato
al sistema

$$W = 0$$

(7)



$$\begin{aligned} T_A^i &> T_B^i \\ T_A^i &> T_A^f = T_B^f > T_B^f \end{aligned}$$

$$Q_A = \Delta U_A < 0$$

$$Q_B = \Delta U_B > 0$$

il ^{Text}flusso della quantità di calore ~~di~~ si realizza in modo spontaneo in verso concorde a T

La quantità di calore di misura (in SI) in J storicamente ~~di~~ è introdotta le calorie

1 cal = qta' calore per $\Delta T = 1^\circ \text{C}$ di 1g H_2O fra $14,5^\circ \text{C}$ e $15,5^\circ \text{C}$

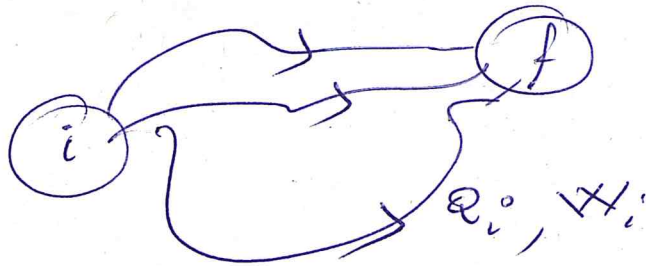
→ Fare con capacità termiche

In generale terf. termodinamica comporta scambio di L e Q — Possiamo qf qd. principio:

$$\boxed{\Delta U = Q - L} \quad (**)$$

(8)

— Q e L separatamente dipendono della trasformazione, ma la diff. è costante per processi del medesimo stato in. e fin.



$Q_i - W_i$ indip.
della trasf.

Per trasformazioni infinitesime

$$dU = dQ - dW$$

Perché U è funzione del posto, dU è un differenziale esatto,

$$\Delta U = \int_A^B dU = U_B - U_A$$

Per il calore e il lavoro però si scrive

$$Q_{AB} = \int_A^B dQ \quad W_{AB} = \int_A^B dW$$

ma ~~non~~ non il risultato dell'integrale non coincide con ΔQ e ΔW .

Classificazione delle trsp. Termodinamiche

(9)

- 1) Adiabatiche $Q = 0$
- 2) Isocore $L = 0$ (allude al Lavoro di pressione)
- 3) Isoterme $\Delta U = 0$

($T = \text{cost.}$) Attraverso una parete di temperatura

in contatto termico con una ~~in~~ sorgente a T_{costante}
(termostato o serbatoio termico)

Le trasformazioni possono essere

- A) reversibili $i_n \rightarrow f i_n$ / $f n \rightarrow i_n$
tentando alterazioni modificabili
senza dell'ambiente
- B) irreversibili (non sono reversibili)

Le trasformazioni sono reversibili se
Forcedisipabile

- 1) Non ci sono ~~transizioni~~ dissipativi
- 2) Attraverso stati di quasi-equilibrio
(postulati infinitesimi dell'eq.)

Per le trsp. reversibili la cond. 2) significa
che le variabili di stato sono definite in ogni
punto della trasformazione

→ Es. pressione con sabbia reversibile
diffusione di un gas irreversibile

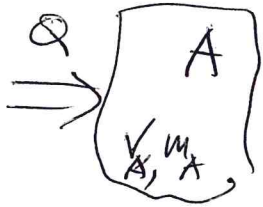
Le

Lez 3 (1)

Calori specifici

Il primo principio della termodinamica fissa il metodo generale per misurare il calore scambiato in un processo: ~~la scelta di $\oint \phi dU$~~
~~Per alcuni~~ con e' possibile ~~e~~ utilizzare un'espressione empirica analitica.

Il volume di solidi e liquidi varia poco con la temperatura: $\Delta V(t) = V_0(1 + \beta t)$ $\beta \approx 10^{-5}/K$

$\Rightarrow$  $W = \int_{V_{in}}^{V_{fin}} \phi dV \ll Q$ per solidi e liquidi lontani da transizioni di fase

$$\Rightarrow \Delta U_A = Q - W \approx Q$$

Per intervalli di temp. relativamente piccoli, si trova la relazione lineare:

$$Q = C_A(T) (T_f - T_i)$$

$C_A(T)$ = capacita' termica di A a temp. T

$$[C_A] = [E]/[T] \Rightarrow J/K \text{ nel SI}$$

Per A omogeneo $C_A = c_A m_A$

$c_A(T)$ = CALORE SPECIFICO DELLA SOSTANZA $J/(kg \cdot K)$

(2)

Per trasformazioni infinitesime

$$C_A(T) = \frac{dQ}{dT} \Rightarrow \begin{cases} c_A = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT} & \text{calore specifico} \\ c_{m_A} = \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT} & \text{calore molare} \end{cases}$$

Per i solidi $c_{m_A} \sim 25 \text{ J/K} (= 3R)$ Debye-Pott

Per trasformazioni reversibili T è definito ovunque



è reversibile -

$$Q = \int dQ = \int \frac{dQ}{dT} dT = \int c_A(T) dT$$

↑
vera sempre

Vera solo per trasf. reversibili, altrimenti
non si può calcolare
l'integrale, essendo
ignoto T

Tuttavia se $C_A(T) = C_A$

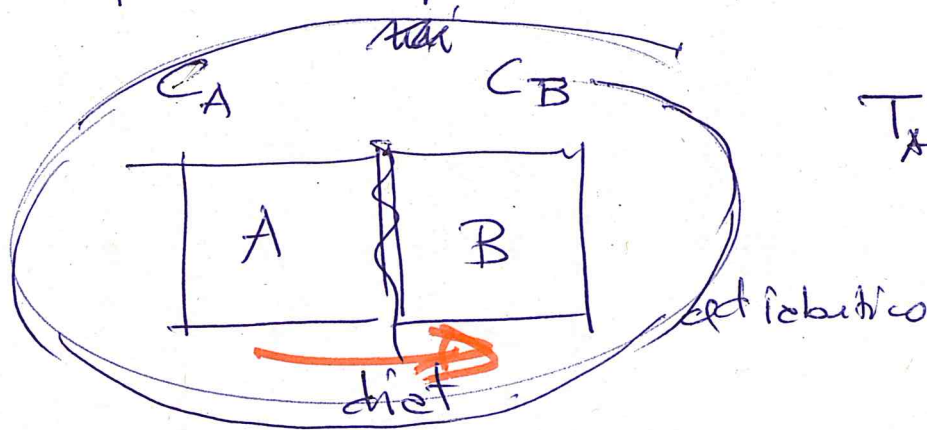
$$\int C_A(T) dT = \int C_A dT = C_A \Delta T$$

↓
diff. esatto indep. della
trasformazione.

indip. dalla temp.
(vero in buona appross.
per molti solidi a
T lontane dai cambi
di fase)

Esempio Temp Equilibrio termico e calorimetria

(3)



$$T_A > T_B$$

$$T_A > T_e > T_B$$

— inoltre no scambi con est

$$\Delta U = 0 \text{ e } \Delta W = 0$$

⊗

$$\Rightarrow \Delta Q = 0 \text{ e}$$

$$\Delta U_1 = \Delta U_2$$

$$Q_1 = -Q_2$$

$$C_A(T_e - T_A) = C_B(T_B - T_e)$$

$$(C_A + C_B)T_e = C_B T_B + C_A T_A$$

$$T_e = \frac{C_B T_B + C_A T_A}{C_A + C_B}$$

Le temp. di equilibrio è intermedia ma non è la temp. media semplice - Ricordo è la media "pesata" della capacità termica del corpo: Se $C_B \gg C_A$ e $T_B < T_A$

$$T_e \approx T_B$$

Pozzo di calore = corpo di capacità termica infinita, in grado di fornire indefinitamente calore a temperatura costante

Naturalmente, se $C_A \gg C_B$ e $T_A < T_B$ e $m_B \gg m_A$

$T_e \approx T_A$ anche se i due corpi sono dello stesso materiale $\Rightarrow$ Potere mitigatore dell'acqua

④

Uso statico e valori

def. caloria:
 $\Delta T = 1^\circ \text{C}$ di $\text{kg H}_2\text{O}$
da $14,5^\circ \text{C}$ a $15,5^\circ \text{C}$

$$c_s(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ kcal/}(\text{kg} \cdot \text{K})$$
$$= 4186 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$$

solidi (metallici) $\approx 200 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$ — valori
molto inferiori all'acqua

NOTA:

— Per sistemi idratici descritti da
 P, V, T con $f(P, V, T)$ e $V = V(T, P)$
non si può assumere $V \approx \text{costante}$
e non è in generale vero che $W \ll Q$
(indipendentemente dal processo)

In q.s. caso è possibile definire ancora
dei calori specifici, ma è necessario
specificare in quale condizioni
avviene la transf. termodinamica.

$$c_p \quad \text{—} \quad p = \text{costante}$$

$$c_v \quad \text{—} \quad V = \text{costante}$$

Per ora ci occupiamo dei solidi

Cambio di Fase

(5)

Durante cambio di fase $T = \text{costante}$, ma
il sistema compie L (anche se non efficiente) in
termini meccanici macroscopici -

- x En. cinetica delle molecole (micro)
- x pressioni e espansioni del gas

$$\Delta U = 0 \quad \text{e} \quad \underline{Q = W}$$

Evaporazione / Condensazione
Fusione / Solidificazione
Sublimazione

$$Q = L_m \cdot m$$

L_m = calore latente
di cambio di
fase

$$\text{H}_2\text{O} \quad L_m (\text{evap.}) = \underline{540 \text{ kcal/kg}} \\ \sim 2300 \text{ kJ/kg}$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad L_m (\text{fus.}) = 80 \text{ kcal/kg} \\ \sim 330 \text{ kJ/kg}$$

→ non sono processi reversibili

$$L_m (\text{evap.}) \neq L_m (\text{condensazione})$$

Calcolo ~~FEBBE~~
e qta calore

$$\underline{40 \rightarrow 37}$$

Rebba
 $\underline{54 \text{ kg}}$

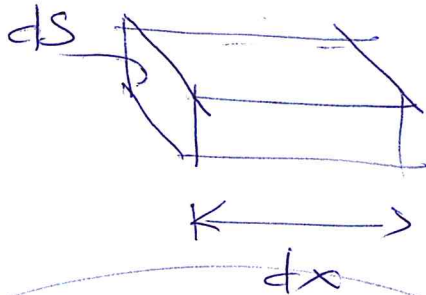
$$c_f = 1 \text{ kcal/kg} \cdot 54 \text{ kg}$$

$$Q = 54 \text{ kcal} \cdot 3 \text{ K} \Rightarrow m = Q / L_m = \frac{3 \text{ kg}}{10} = 54 \dots$$

TRASPORTO / SCAMBIO DI CALORE IN 3^{ra} FORME

1) CONDUZIONE

→ trasporto lungo un mezzo materiale — scambi termici microscopici



Potenza trasferita

$$\dot{Q} = \frac{\Delta Q}{dt}$$

$$\frac{\Delta Q}{dt} = -k dS \frac{dT}{dx}$$

Legge di Fourier

$$\Rightarrow \left[\frac{\Delta Q}{\Delta T} \sim \frac{A}{L} \Delta T \right] \text{ Macroscopica}$$

segno negativo ΔQ discorde da dT ; il calore fluisce dall' ~~est~~ parte più calda a quella più fredda — T_{est} per t lunghi se la diff. non è sostanziale —

Posso generalizzare al vol.

→ grad T → direzione lungo cui variaz. normale alla surf.

k = caratt. del mezzo

- ~ metalli buoni conduttori (elettroni liberi)
- ~ per buoni isolanti
- ~ materiali rigidi conducono / molli non conducono

Convezione: $\rightarrow$

(3)

+ densità di un gas perfetto:

$$pX = nRT$$

$$pV = \frac{M}{A} RT \rightarrow \rho = \frac{M}{V} = \frac{pA}{RT}$$

$\Rightarrow$ VARIAZIONI DI $T \Rightarrow$ variazioni di densità
 $\rightarrow$ trasporto (convezione) ~~macro~~ spostam.
microscopico di materia

$\rightarrow$ vero anche per i liquidi (in gen. per fluidi)

+ Fenomeno complesso e dipende dalla capacità
di mantenere un gradiente $\rightarrow$ circuiti a efflu.
ventilazione

$$Q = h A (T - T_{\infty}) \Delta t$$

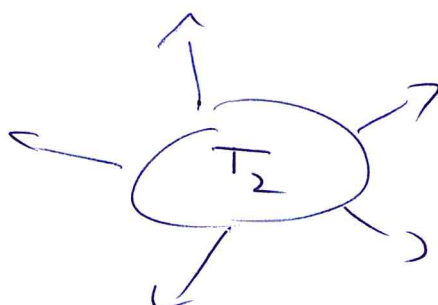
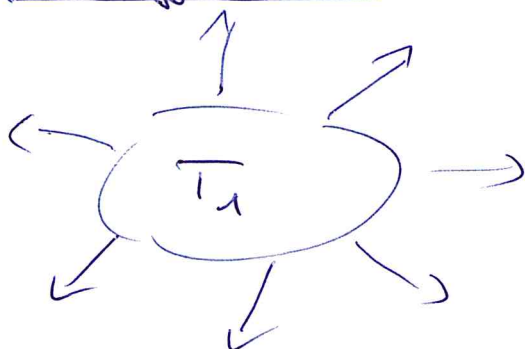
caratt. del met

Legge empirica di Newton

COEFF. DI
ADDUZIONE

$\rightarrow$ temp. e distanza fonde del
corpo da eff. (temp del
fluido refrigerante)

Irraggiamento



* Corpi irraggiato (anche nel vuoto) sotto forma di radiazioni elettromagnetiche. 3

* Corpi ideali riflettono / assorbono

pot. assorbente = fac. di energia assorbita
($\alpha = 1$ corpo nero)

4 - pot. emissivo e funzione della lunghezza d'onda

- emissione λ dip da T $\lambda T = \text{cost}$ Wien 2

T elevato λ piccolo

T_{amb} $\rightarrow$ infrarosso

T_{sol} $\rightarrow$ visibile

Fenomeno da PIRRIAMORE
 $T = 800^\circ\text{C}$
~~incandescenza~~ 1

Potere emissivo

$$E = e T^4$$

$$Q = e \cdot A \cdot \Delta t$$

Stephan Boltzmann

$e = 1$ C. NERO

$e < 1$

e indep da λ e e su corpo grigio