Lezione XXVIII

(Termodinamica:

Equazioni di stato: i gas perfetti
Concetto di Calore e calori specifici,
Conduzione del calore,
Equivalente meccanico del calore)

FRUIZIONE E UTILIZZO DEI MATERIALI DIDATTICI

- **E' vietata** la **copia**, la **rielaborazione**, la **riproduzione** dei contenuti e immagini presenti nelle lezioni in qualsiasi forma

- **E' inoltre vietata** la **diffusione**, la **redistribuzione** e la **pubblicazione** dei contenuti e immagini, incluse le registrazioni delle videolezioni con qualsiasi modalità e mezzo non autorizzati espressamente dall'autore o da Unica

Equazione di stato di un sistema

Cominciamo col distinguere quelle che in termodinamica si chiamano variabili intensive da quelle denominate estensive.

Variabili intensive: sono quelle che NON dipendono dalla quantità di materia.

Esempi: temperatura, pressione, densità: ***in un sistema omogeneo in equilibrio***, i valore di ognuna di queste variabili è lo stesso sia per l'intero sistema che per qualsiasi parte di esso.

Variabili estensive: sono quelle che invece dipendono dalla quantità di materia.

Esempi: volume, massa***:*** ***in un sistema omogeneo e in equilibrio***, ovviamente ognuna di queste variabili non è la stessa per tutto il sistema o per solo parte di esso. Vedremo che altre grandezze come l'energia e l'entropia di un sistema sono variabili estensive.

Tuttavia, una caratteristica di tutte le grandezze estensive è il fatto che se ne calcoliamo il valore specifico (per esempio per unità di massa o per unità di mole, cioè dividiamo il valore della grandezza estensiva per la massa del sistema o per il numero di moli),
Il valore specifico che ne risulta è una variabile intensiva.

Quindi per esempio, se il volume di un dato sistema (che è una variabile estensiva) è rappresentato da V, il suo volume specifico (o volume per unità di massa) definito dalla:

$$v = V / m$$

è una variabile intensiva.

E veniamo adesso alla definizione di **equazione di stato**:

L'**equazione di stato** di una sostanza è la relazione fra la sua pressione p, il suo volume specifico v e la sua temperatura T.

Gli esperimenti mostrano che una equazione di stato esiste per qualsiasi sostanza **omogenea**, sia essa un solido, un liquido o un gas.

Sebbene in molti casi non sia possibile formulare in modo semplice l'equazione di stato, una equazione del tipo:

$$F\,(p,\, v,\, T) = 0$$

esiste per qualsiasi sostanza. Anche se in molti casi *noi* non siamo in grado di formulare e/o risolvere l' equazione in questione, la *Natura lo sa fare*, nel senso che sperimentalmente osserviamo che le grandezze fisiche in questione obbediscono ad una relazione del genere.

Un'idea di questa tipologia di equazioni può essere fornita con l'aiuto di grafici in cui si riportano le misure sperimentali e si interpolano le corrispondenti curve.

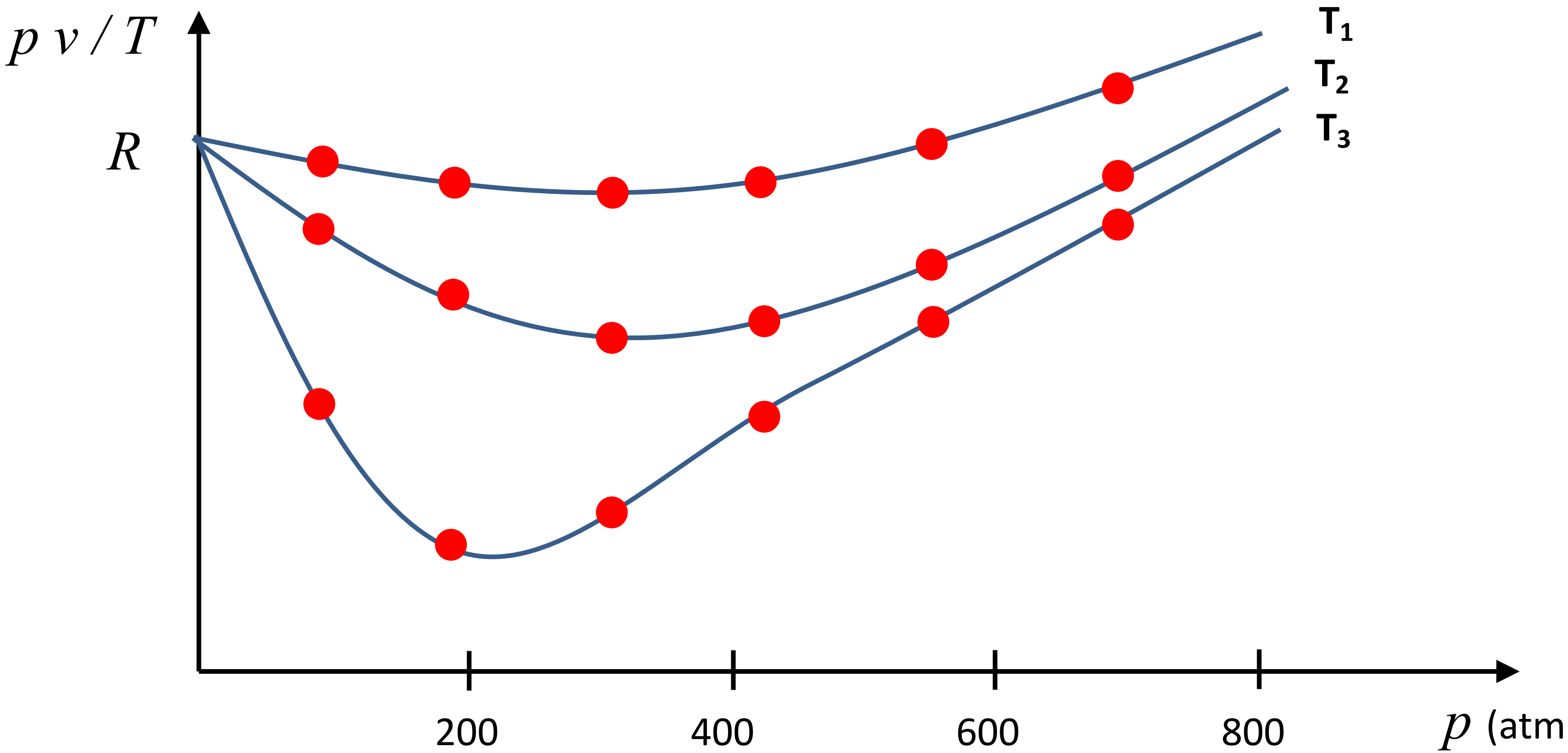
Supponiamo di avere misurato la pressione p, la temperatura T, il volume V e la massa di **un gas**, e per il volume prendiamo in considerazione il volume specifico v, per esempio definito in base al numero di $moli\ \ n$ di sostanza , cioè $v = V / n$

Consideriamo tutti i dati raccolti ad un data temperatura T e calcoliamo per ogni set i di misure il rapporto:

$$p_i\, v_i\, /T$$

e riportiamo in un grafico il valore di questo rapporto in funzione della pressione p.

Per ogni temperatura T avremo un set di misure che possiamo interpolare con una curva continua



Una interessante scoperta: ad ogni temperatura i valori della quantità $p\ v\ /\ T$ in funzione della pressione p si dispongono lungo una curva facilmente interpolabile

Non solo: le curve convergono tutte verso lo stesso punto R all'avvicinarsi di p a zero

E inoltre: si osserva che il valore di $p\ v\ /\ T$ per $p \rightarrow 0$ è lo stesso per tutti i gas

Se per la grandezza di $p\ v\ /\ T$ usiamo le seguenti unità di misura:

p — $\mathrm{N\ /\ m^2}$

v — $\mathrm{m^3\ /\ kg\text{-}mole}$

T — K

Risulta: $R = 8.3149 \times 10^3$ joules / (kg-mole K)

La costante ***R*** **è denominata costante universale dei gas**. Risulta quindi che a basse pressioni si può scrivere per tutti i gas:

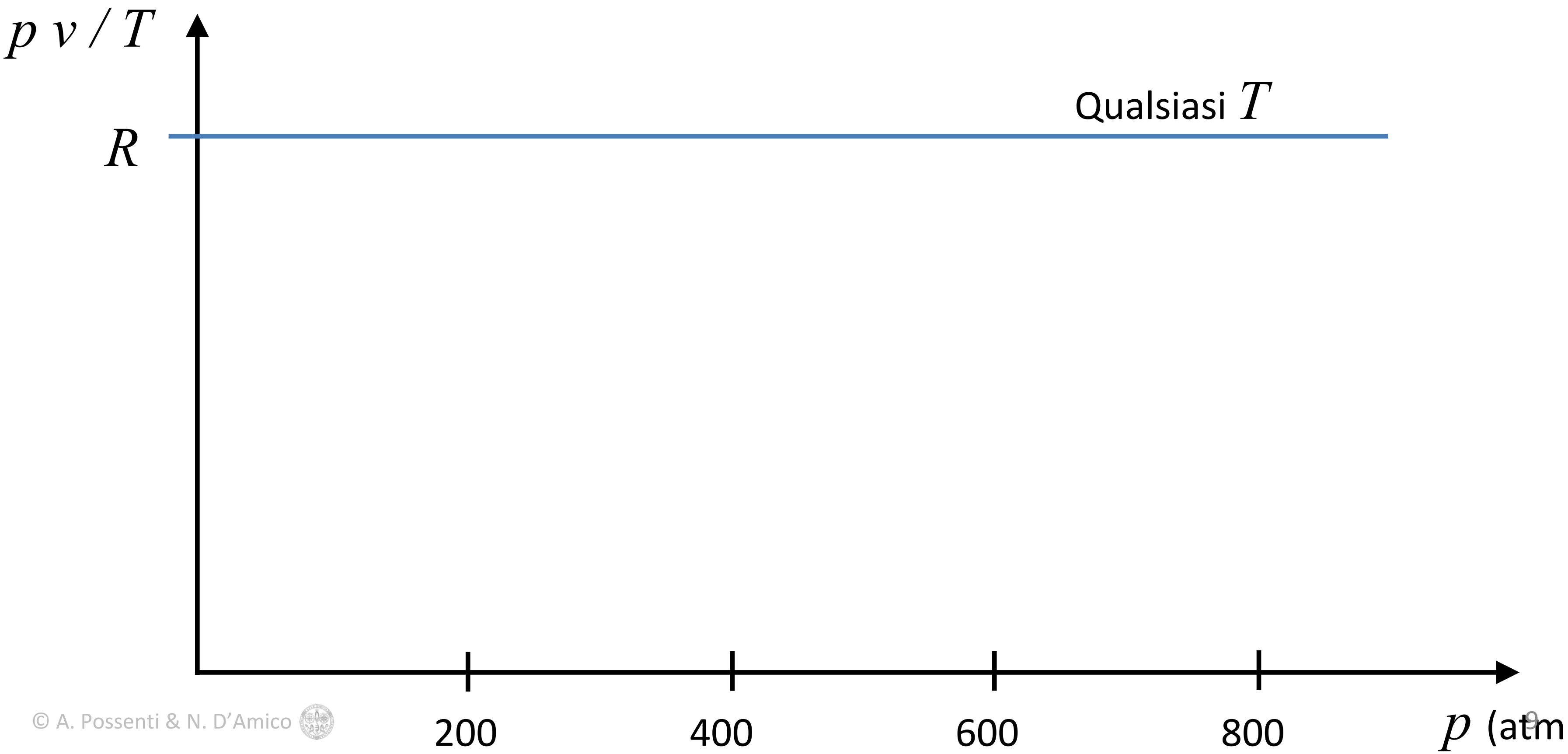
$$p\ v\ /\ T = R \quad \rightarrow \quad p\ v\ = R\ T$$ o anche: $$p\ V\ = n\ R\ T$$

In molte applicazioni, risulta conveniente introdurre il concetto di un «**gas ideale**», ossia un gas che obbedisce per definizione alla legge

$$p\,v = R\,T$$

per tutti i valori di pressione.

Questa è quella che si chiama **equazione di stato di un gas ideale**



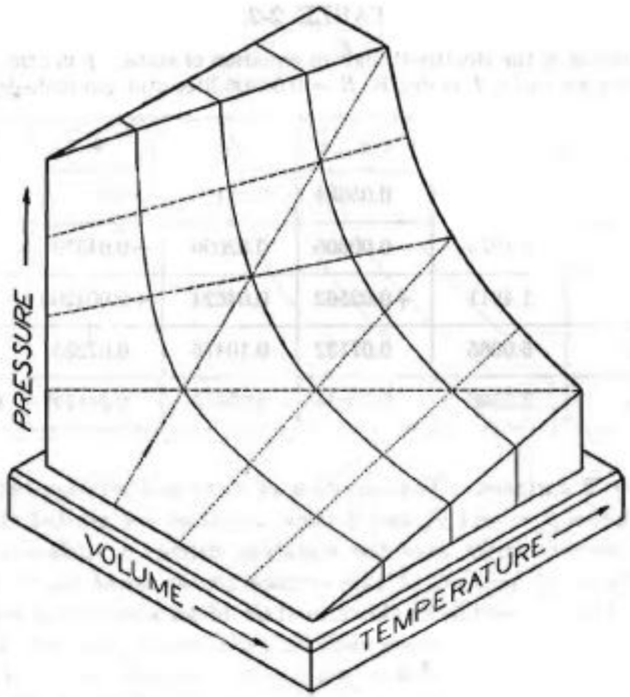


FIG. 2-3. p-v-T surface for an ideal gas.

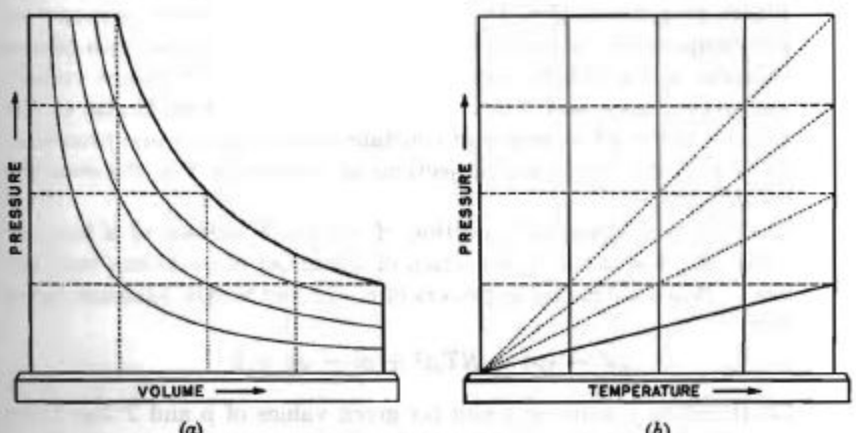
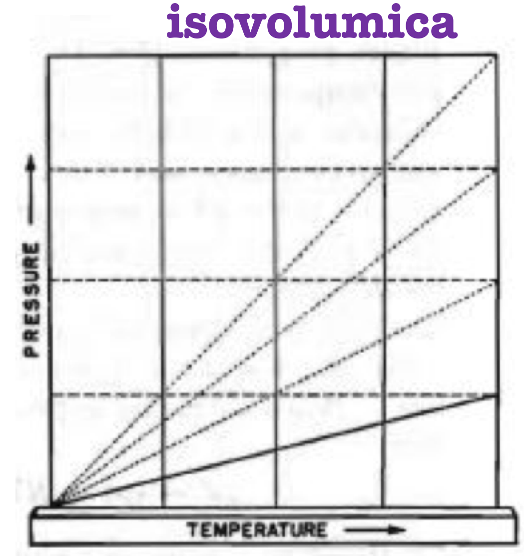


FIG. 2-4. **Projections of ideal gas p-v-T surface on (a) the p-v plane, (b) the p-T plane.**

Come si può vedere le **trasformazioni isocore**, cioè quelle che avvengono a volume V **costante**, sono rappresentate da rette nel piano p-T:

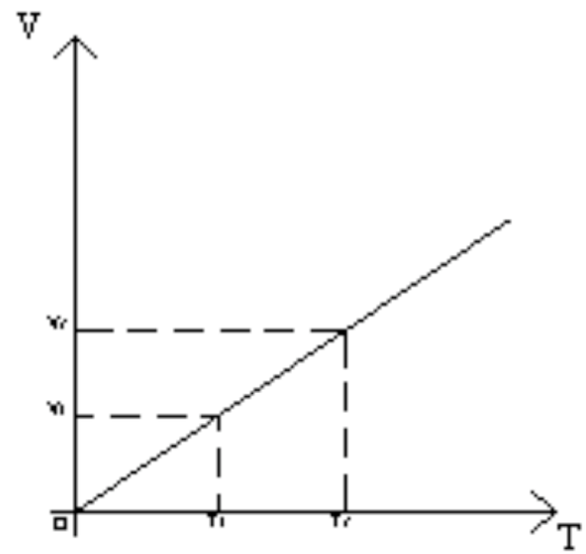
$$p = (n\, R \,/\, V\,)\; T$$

isocora = isovolumica



Come si può vedere le **trasformazioni isobare**, cioè quelle che avvengono a pressione p **costante**, sono rappresentate da rette nel piano V-T:

$$V = (n\, R \,/\, p\,)\; T$$

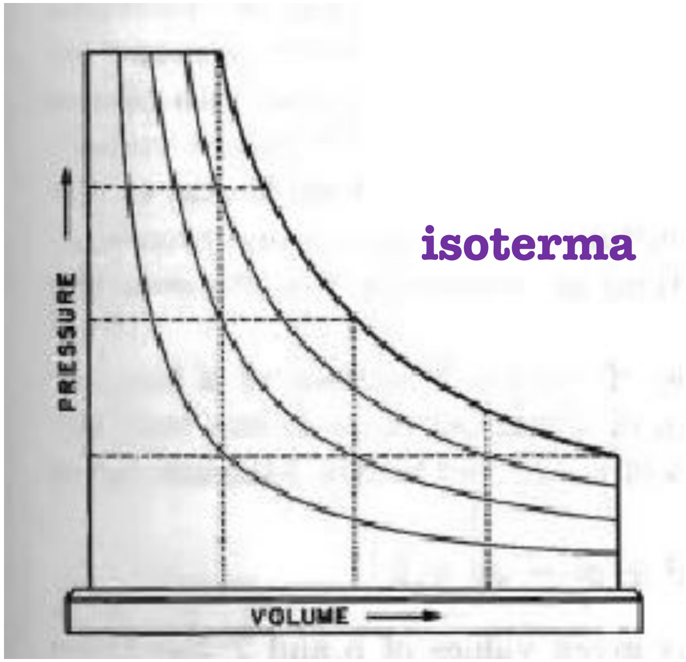


isobara

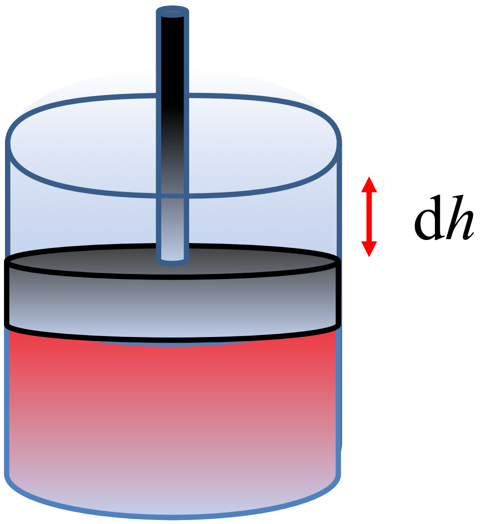
Come si può vedere le **trasformazioni isoterme**, cioè quelle che avvengono a temperatura T **costante**, sono rappresentate da iperboli nel piano p-V:

$$p\,V = n\,R\,T$$

La semplicità di questa relazione permette per esempio di calcolare il lavoro fatto da un gas ideale durante una espansione <u>isotermica</u>.



Riconsideriamo l'esempio di un gas in un contenitore cilindrico con un pistone sulla parte superiore. Se indichiamo con S la superfice del pistone e con p la pressione esercitata dal gas, la forza F esercitata da la gas sul pistone sarà $p\,S$.



Pertanto il lavoro infinitesimo fatto dal gas sul pistone durante la sua espansione sarà dato dalla:

$$dL = p\,S\,\mathrm{d}h$$

dove $\mathrm{d}h$ è lo spostamento infinitesimale in altezza. E cioè:

$$dL = p\,\mathrm{d}V$$

Nel gaso di un gas ideale, dalla relazione:

$$p\,V = n\,R\,T$$

si ha:

$$p = n\,R\,T\,\frac{1}{V}$$

Quindi dalla $dL = p\,\mathrm{d}V$ si passa alla:

$$dL = n\,R\,T\,\frac{\mathrm{d}V}{V}$$

E cioè per una trasformazione **isoterma**:

$$L = n\,R\,T\int_{V_1}^{V_2}\frac{\mathrm{d}V}{V}$$

La grandezza fisica
Calore

La grandezza fisica Calore

L'esperienza ci insegna che quando due corpi con temperatura differente vengono posti a contatto, dopo un certo tempo raggiungono entrambi una stessa temperatura intermedia.

Questo ci induce a immaginare che i cambiamenti di temperatura dei due corpi in questione avvengano per il trasferimento di *qualcosa* dal corpo più caldo al corpo più freddo.

Questo *qualcosa* non è una sostanza (il *calorico*, come si riteneva in passato), ma è una grandezza fisica, il **calore**, che con una definizione poco operativa ma conveniente possiamo tentativamente definire così:

Il calore è ciò che viene trasferito da un sistema al mezzo circostante a causa della differenza di temperatura fra il sistema e il mezzo

Una delle considerazioni più semplici che ci conducono all'idea che **il calore sia una forma di energia** e non una sostanza è per esempio la considerazione che attraverso il lavoro meccanico possiamo produrre calore e che questa fonte di calore è in pratica inesauribile (finché siamo in grado di produrre lavoro)

E per esempio fu proprio questo uno degli argomenti usato da Rumford alla fine del 1700.

Si trattava di operazioni di foratura di un cannone e per impedire il surriscaldamento, il foro del cannone veniva tenuto pieno d'acqua che veniva continuamente aggiunta per rimpiazzare quella evaporata.   E Rumford si rese conto che si poteva produrre calore in continuazione, e che quindi il calore **non era** una sostanza contenuta nella materia (il calorico….)

Questa idea, formulata da Rumford che il lavoro meccanico speso per la perforazione generava calore, trasformava cioè l'energia meccanica in energia termica costituiva la base della termodinamica.

Più avanti Joule dimostrò sperimentalmente che ogniqualvolta una data quantità di energia meccanica viene convertita in calore, si sviluppa sempre la stessa quantità di calore.

Dobbiamo quindi passare adesso alla definizione del calore

Quantità di calore e calore specifico

La quantità di calore connessa ad un processo fisico può essere misurata in termini dei cambiamenti che si manifestano durante il processo stesso. In particolare l'unità di calore viene definita come il calore necessario per produrre un cambiamento campione.

- Una caloria (cal) è la quantità di calore necessaria per innalzare la temperatura di un grammo di acqua da 14.5 °C a 15.5 °C.
- Le quantità di calore vengono di norma indicate con la lettera Q
- La quantità di calore necessaria per aumentare di un certo intervallo la temperatura di una data sostanza, varia da sostanza a sostanza.
- Si definisce **capacità termica** di un corpo il rapporto

$$C = \text{capacità termica} = \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

Cioè: la capacità termica di un corpo è la quantità di calore che occorre fornire al corpo per innalzarne la temperatura di un grado

Risulta utile definire una grandezza analoga che riguardi però la **sostanza** di cui è composto il corpo, e che sia cioè indipendente dalla massa.

Questa grandezza, definita come la capacità termica per unità di massa, è denominata **calore specifico** della sostanza in questione:

$$c = \text{calore specifico} = \frac{capacità\ termica}{massa} = \frac{\Delta Q}{m\ \Delta T}$$

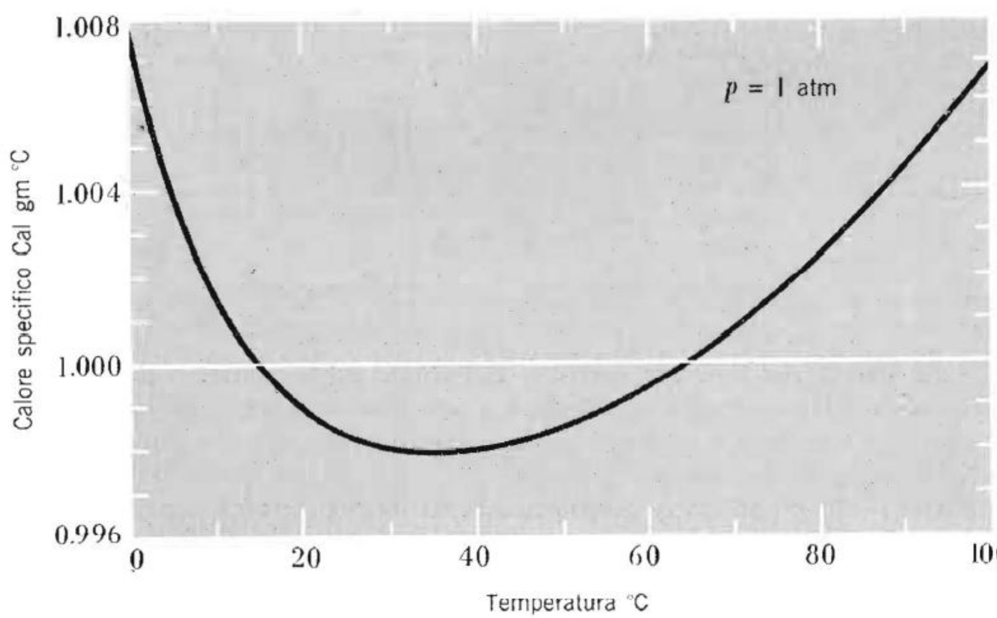
Nota: né la capacità termica di un corpo C, né il calore specifico della sostanza di cui è composto sono costanti ma dipendono dall'intervallo di temperatura. Quindi queste formule sono approssimate, mentre la formulazione corretta si ottiene in forma differenziale:

$$c\,(\mathrm{T}) = \frac{1}{m}\,\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T}$$

Quindi, la quantità di calore Q che deve essere fornita ad un corpo di massa m e calore specifico c per aumentarne la temperatura da T_1 a T_2 è dato dalla:

$$Q = m \int_{T_1}^{T_2} c\,(T)\,\mathrm{d}T$$

E' bene notare comunque che a temperature ordinarie ed entro certi intervalli di temperatura, il calore specifico di molte sostanze è abbastanza costante:



Allo stesso tempo però, il calore specifico può dipendere dal fatto che lo scambio di calore avvenga o meno a volume costante, o a pressione costante, etc..

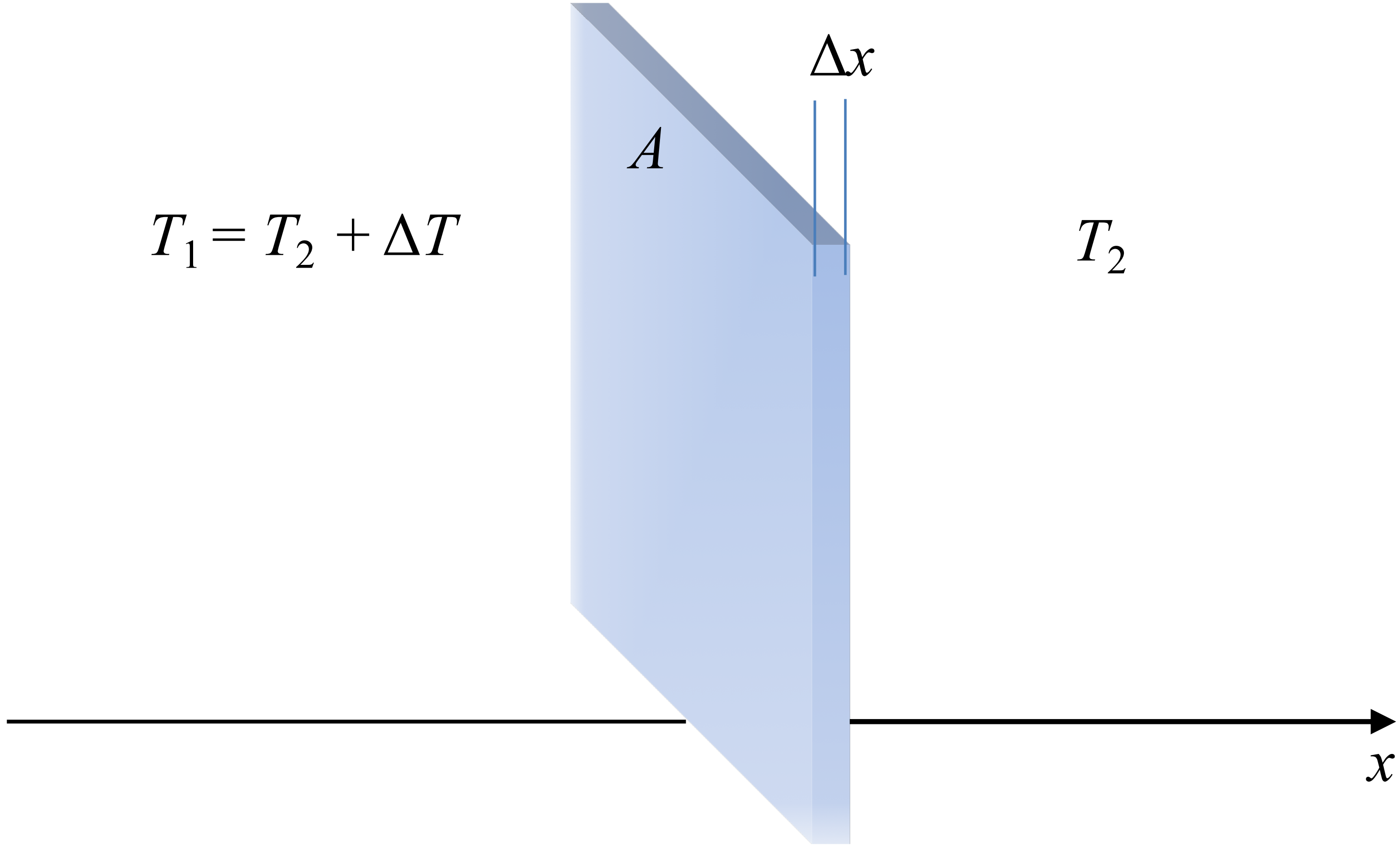
Quindi il calore specifico di una sostanza va definito specificando le condizioni di «utilizzo»: c_v (a volume costante) o c_p (a pressione costante).

Sostanza	Calore specifico cal./(gr) (°C)	Temperatura °C
Alluminio	0,219	da 15 a 185
Alluminio	0,0093	— 240
Ottone	0,094	da 15 a 100
Rame	0,093	da 10 a 100
Rame	0,0035	— 250
Vetro	0,118	da 10 a 100
Ghiaccio	0,55	da — 10 a 0
Ghiaccio	0,45	— 30
Ferro	0,119	da 20 a 100
Piombo	0,0310	da 20 a 100
Piombo	0,0150	— 250
Mercurio	0,033	da 0 a 100
Argento	0,056	da 0 a 100
Legno	0,42	0

Conduzione del calore

Si osserva che quando due parti di una medesima sostanza vengono mantenute a temperature differenti, si instaura una distribuzione continua di temperatura.

Il **trasferimento di energia termica** che origina dalla differenza di temperatura fra porzioni adiacenti del medesimo corpo **è denominato conduzione del calore**.



Consideriamo una lastra di area A e di spessore Δx le cui facce sono mantenute a differenti temperature. Indichiamo con ΔQ la quantità di calore che fluisce perpendicolarmente alle due facce in un tempo Δt

L'esperimento mostra che ΔQ è :

- proporzionale al tempo Δt e all'area A per una data differenza di temperatura ΔT
- proporzionale a $\Delta T \; / \, \Delta x$ per una data area A e per un dato Δt

Tutto questo a patto che ΔT e Δx siano piccoli

Cioè risulta:

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} \quad \textbf{proporzionale a} \quad A \, \frac{\Delta T}{\Delta x}$$

Nel limite di una lastra di spessore infinitesimo $\mathrm{d}x$ attraverso la quale vi è una differenza di temperatura infinitesima $\mathrm{d}T$, si ha la legge fondamentale della conduzione del calore:

$$\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t} = -k\,A\,\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}$$

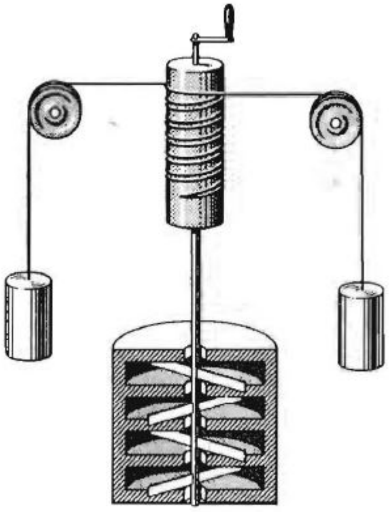
In questa legge:

$$\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t} = -k\,A\,\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}$$

- $\dfrac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t}$ rappresenta la rapidità con cui viene trasferito il calore
- $\dfrac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}$ è denominato gradiente di temperatura
- k è una costante di proporzionalità denominata **conducibilità termica**
- il **segno negativo** indica il fatto che il calore fluisce nella direzione in cui diminuisce la temperatura
- In generale la conducibilità termica k di una sostanza può variare con la temperatura, tuttavia può essere considerata costante se non si stabilisce una differenza di temperatura troppo elevata

Equivalente meccanico del calore

Se il calore è una forma di energia, qualunque unità di energia può essere allo stesso tempo adottata come unità di calore. Quindi, la caloria, che abbiamo definito come unità di misura del calore deve avere una precisa corrispondenza con le unità di misura del lavoro meccanico. La relazione fra unità di calore e unità di lavoro meccanico fu determinata da Joule con un esperimento del genere:



E risulta essere: **4,186 joules = 1 cal**