



FISICA

CdS Scienze Biologiche

Stefania Spagnolo

Dip. di Matematica e Fisica "Ennio De Giorgi"

<http://www.dmf.unisalento.it/~spagnolo>

stefania.spagnolo@le.infn.it

(please, usate **oggetto/subject: CdS Biologia**)

Diario del programma e delle lezioni svolte

http://www.dmf.unisalento.it/~spagnolo/Fis_ScienzeBiologiche_2017-18.htm



Termodinamica - cenni

Serway, Jewett, "Principi di Fisica"

*M. Taiuti, M.T. Tuccio "Appunti di Fisica per Biologia" in
<http://www.fisica.unige.it/~biologia/NOfisica.html> (Università di Genova)*

M. De Palma, <http://www.ba.infn.it/~depalma/lezioni/> (INFN Bari)

TERMODINAMICA

Calorimetria

Ogni corpo fisico è costituito da atomi in continuo movimento e legati fra loro mediante forze elettrostatiche. Secondo l'intensità delle forze di legame i corpi possono assumere forma solida, liquida od aeriforme. Ogni corpo possiede un'energia interna U somma dell'energia cinetica e potenziale di tutti i suoi costituenti.

A grammi (A = peso molecolare della sostanza) di materia costituiscono una mole formata da $N_0 = 6.022 \cdot 10^{23}$ atomi (N_0 è il numero di Avogadro). Nonostante il grande numero di costituenti si possono descrivere le proprietà macroscopiche del corpo fisico (sistema termodinamico) mediante un numero limitato di variabili fisiche (variabili di stato): il volume V , la pressione p , il numero di moli $n = \frac{m}{A}$ e la

temperatura T espressa in gradi Kelvin (K). Per ogni stato di equilibrio del sistema i valori assunti da queste grandezze sono legati tra di loro da una relazione detta equazione di stato, ad esempio per il gas perfetto vale $pV = nRT$

($R = 8.31 \text{ J/mole} \cdot \text{K}$ è la costante dei gas perfetti). Nei casi in cui n è costante è

possibile rappresentare lo stato del sistema come un punto in un piano cartesiano le cui coordinate corrispondono rispettivamente a V e p (piano $p-V$).

Calore
e
Temperatura

TRASMISSIONE DEL CALORE

La **trasmissione di calore**: può avvenire attraverso tre differenti processi:

- **conduzione** quando si ha uno scambio diretto di energia, senza spostamento di materia, tra due corpi messi in contatto, dal corpo a temperatura maggiore a quello a temperatura minore. Per un corpo di lunghezza l e sezione S ed alle cui estremità è presente una differenza di temperatura ΔT , la quantità di calore che fluisce in un

intervallo di tempo Δt è pari a $Q = K_1 \frac{\Delta T}{l} S \Delta t$ dove K_1 è la costante di conducibilità termica;

- **convezione** quando il trasferimento di calore avviene mediante lo spostamento di materia. Per un corpo di superficie S e temperatura T_C investito per un intervallo di tempo Δt da un flusso di aria a temperatura T_A , il calore scambiato è pari a

$Q = K_2 (T_A - T_C) S \Delta t$ dove K_2 è una costante che dipende dai due mezzi fra cui avviene lo scambio termico;

- **irraggiamento** mediante emissione di radiazione elettromagnetica (principalmente raggi infrarossi). Il calore ceduto dipende dalla quarta potenza della temperatura assoluta del corpo secondo la legge di Stefan-Boltzmann $Q = K_3 T^4 S \Delta t$. La costante K_3

è data dal prodotto della costante di Stefan-Boltzmann $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4$ per

il potere emissivo sempre compreso tra 0 e 1.

UNITA'

Calore
e
Temperatura

La temperatura è un indicatore dell'energia interna di un corpo.

Quando due corpi con energia interna diversa sono messi in contatto avviene un trasferimento di energia dal corpo a temperatura maggiore a quello a temperatura minore fino al raggiungimento dell'equilibrio termico quando le due temperature diventano uguali.

L'energia scambiata prende il nome di **calore** (Q), **positivo se viene assorbito e negativo se ceduto**.

Nel sistema SI la **temperatura si misura in gradi Kelvin (K)** (ovvero assoluti) ed **il calore in Joule**. Nella pratica si usano anche i gradi Celsius ($^{\circ}\text{C}$) (gradi centesimali) per la temperatura e le calorie (cal) per il calore.

$$1\text{cal}=4.18\text{J}$$

$$X \text{ gradi Celsius} = X+273.15 \text{ gradi K}$$

principio 0 della termodinamica

definisce la temperatura

. Oggetti che possono scambiare fra loro energia in questo modo si dicono in **contatto termico**. Infine, le temperature dei due oggetti diventeranno uguali, una diventando più calda e l'altra più fredda, come nell'esempio precedente. L'**equilibrio termico** è la situazione nella quale due oggetti in contatto termico tra loro cessano di avere qualunque scambio di energia mediante calore o radiazione elettromagnetica.

**se A è in eq. termico con B e con C,
B e C sono in equilibrio termico**

TAVOLA PERIODICA DEGLI ELEMENTI

Periodic Table of Elements

Alkali Metals (Grey)

Alkaline Earth Metals (Pink)

Transitional Metals (Cyan)

Other Metals (Orange)

Nonmetals (Green)

Noble Gases (Yellow)

Black = Solid Blue = Liquid Red = Gas
White = Synthetically Prepared

Atomic Number → 21

Symbol → Sc

Name → Scandium

Atomic Weight → 44.95591

1 H Hydrogen 1.0079																	2 He Helium 4.00260	
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.01218																	10 Ne Neon 20.1797
11 Na Sodium 22.989768	12 Mg Magnesium 24.305																	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.0983	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.95591	22 Ti Titanium 47.88	23 V Vanadium 50.9415	24 Cr Chromium 51.9961	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.847	27 Co Cobalt 58.9332	28 Ni Nickel 58.6934	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.39	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.64	33 As Arsenic 74.92159	34 Se Selenium 78.96	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.80	
37 Rb Rubidium 85.4678	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.90585	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.90638	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium 98.9072	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.9055	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.8682	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.71	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.4	53 I Iodine 126.90447	54 Xe Xenon 131.26	
55 Cs Cesium 132.90543	56 Ba Barium 137.327	57 - 71 La-Lu	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.9479	74 W Tungsten 183.85	75 Re Rhenium 184.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.22	78 Pt Platinum 195.08	79 Au Gold 196.9665	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.3833	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98037	84 Po Polonium [208.9824]	85 At Astatine 209.9871	86 Rn Radon 222.0176	
87 Fr Francium 223.0197	88 Ra Radium 226.0254	89 - 103 Ac-Lr	104 Rf Rutherfordium [261]	105 Db Dubnium [262]	106 Sg Seaborgium [264]	107 Bh Bohrium [264]	108 Hs Hassium [269]	109 Mt Meitnerium [268]	110 Ds Darmstadtium [269]	111 Rg Roentgenium [272]	112 Cn Copernicium [277]	113 Uut Ununtrium Unknown	114 Uuq Ununquadium [289]	115 Uup Ununpentium Unknown	116 Uuh Ununhexium [298]	117 Uus Ununseptium Unknown	118 Uuo Ununoctium Unknown	
Lanthanide Series -		57 La Lanthanum 138.9055	58 Ce Cerium 140.115	59 Pr Praseodymium 140.90765	60 Nd Neodymium 144.24	61 Pm Promethium 144.9127	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.9655	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.92534	66 Dy Dysprosium 162.50	67 Ho Holmium 164.93032	68 Er Erbium 167.26	69 Tm Thulium 168.93421	70 Yb Ytterbium 173.04	71 Lu Lutetium 174.967		
Actinide Series -		89 Ac Actinium 227.0278	90 Th Thorium 232.0381	91 Pa Protactinium 231.03688	92 U Uranium 238.0289	93 Np Neptunium 237.0482	94 Pu Plutonium 244.0642	95 Am Americium 243.0614	96 Cm Curium 247.0703	97 Bk Berkelium 247.0703	98 Cf Californium 251.0796	99 Es Einsteinium [254]	100 Fm Fermium 257.0951	101 Md Mendelevium 258.1	102 No Nobelium 259.1009	103 Lr Lawrencium [262]		

ZOOM - TAVOLA PERIODICA DEGLI ELEMENTI

periodo	IA	IIA	III B	IV B	VB	VIB	VIIB	VIII	IX	X	XI	XII
periodo 1	idrogeno 1 13.99K H 1312 1.008 2.2 Atm ±1 1s ¹											
periodo 2	litio 3 453.65K Li 513 6.941 0.98 Lit +1 [He]2s ¹	berillio 4 1560K Be 899 9.012 1.57 Lit +2 [He]2s ²										
periodo 3	sodio 11 370.94K Na 496 22.99 0.93 Lit +1 [Ne]3s ¹	magnesio 12 923K Mg 737.7 24.31 1.31 Lit +2 [Ne]3s ²										
periodo 4	potassio 19 336.7K K 419 39.1 0.82 Lit +1 [Ar]4s ¹	calcio 20 1115K Ca 590 40.08 1 Lit +2 [Ar]4s ²	scandio 21 1814K Sc 631 44.96 1.36 Lit +3 [Ar]3d ¹ 4s ²	titanio 22 1941K Ti 658 47.87 1.54 Lit +2+3+4 [Ar]3d ² 4s ²	vanadio 23 2183K V 651 50.94 1.63 Lit +2+3+4+5 [Ar]3d ³ 4s ²	cromo 24 2180K Cr 653 52 1.66 Lit +2+3+4+6 [Ar]3d ⁵ 4s ²	manganese 25 1519K Mn 717 54.94 1.55 Sid +2+3+4+6+7 [Ar]3d ⁵ 4s ²	ferro 26 1519K Fe 717 55.845 [Ar]3d ⁶ 4s ²				

elettroni per livello	numero atomico (Z)	simbolo	peso atomico standard (A)	classificazione Goldschmidt	elemento	nome	punto di fusione (K)	energia di prima ionizzazione (kJ/mol)	densità (g/cm ³)	elettronegatività	proprietà degli ossidi	stato d'ossidazione	configurazione elettronica
1	1	X	1111	Atm	1111K		111	111	111	1.1		±1	1s ¹

peso atomico	elemento stabile
[peso atomico]	elemento instabile o radioattivo

TRASMISSIONE DEL CALORE E VARIAZIONE DI TEMPERATURA

Calore specifico

Per un corpo di massa m , l'effetto sulla temperatura del calore assorbito o ceduto è descritto da $Q = mc\Delta T$ dove ΔT è la variazione di temperatura (positiva se il calore è assorbito, negativa se ceduto) e c il **calore specifico** del corpo (definito come il calore necessario per aumentare di 1°C la temperatura di un corpo di massa $m = 1\text{g}$ di una data sostanza); il prodotto $C = mc$ è detto capacità termica del corpo. Poiché la maggior parte dei processi termodinamici avviene a pressione costante (per esempio il metabolismo) o volume costante ci sono due tipi di calore specifico: c_p calore specifico a pressione costante e c_v calore specifico a volume costante. Per i corpi solidi e liquidi le due costanti assumono valori simili, mentre per i gas assumono valori sensibilmente diversi. Inoltre vale sempre la relazione $c_p > c_v$.

$$R = 8.31 \text{ J/mole} \cdot \text{K}$$

Per i gas perfetti si usa definire il calore molare a pressione costante (C_p) o volume costante (C_v) pari al calore necessario per variare di 1K la temperatura di una mole di

gas. I due valori sono legati dalla **relazione di Mayer** $C_p - C_v = R$ e valgono:

$$C_p = \frac{5}{2} R \text{ e } C_v = \frac{3}{2} R \text{ (gas monoatomico), } C_p = \frac{7}{2} R \text{ e } C_v = \frac{5}{2} R \text{ (gas biatomico).}$$

TRASMISSIONE DEL CALORE E VARIAZIONE DI TEMPERATURA

Calore specifico

Il comportamento di un corpo inizialmente alla temperatura T_i quando viene fornita o sottratta una certa quantità di calore Q può essere il seguente:

- il corpo subisce la variazione di temperatura $\Delta T = T_f - T_i = Q/mc$, non cambia il proprio stato ma, lasciato libero di espandersi o di contrarsi, subisce una variazione di volume secondo la legge $\Delta V = \beta V_i \Delta T$ dove β è il coefficiente di dilatazione cubica (la stessa espressione con coefficiente di dilatazione lineare pari a $\alpha \approx \frac{1}{3}\beta$ si applica ad ogni dimensione per trovare l'allungamento lineare $\Delta l = \alpha l_i \Delta T$ - il termometro a mercurio si basa su questo effetto);

- il corpo subisce un cambiamento di stato mantenendo costante la propria temperatura ed il calore scambiato durante il processo vale $Q = m\lambda$ dove λ è il calore latente per unità di massa e m la massa che subisce il cambiamento di stato.

In tabella sono riportati i possibili cambiamenti di stato; si noti come i calori latenti di solidificazione e di liquefazione assumano un valore negativo perché in queste trasformazioni il corpo cede calore.

Tipo trasformazione		Calore latente
solido \rightarrow liquido	fusione	λ_F
liquido \rightarrow solido	solidificazione	$-\lambda_F$
liquido \rightarrow gas	evaporazione	λ_E
gas \rightarrow liquido	liquefazione	$-\lambda_E$
solido \rightarrow gas	sublimazione	λ_S

cambiamento di stato

Le trasformazioni termodinamiche più semplici sono quelle quasi-statiche e reversibili.

TRASFORMAZIONI TERMODINAMICHE

La **trasformazione quasi-statica reversibile** è una trasformazione da uno stato iniziale A ad uno finale B , costituita da una serie di passaggi consecutivi fra stati di equilibrio, che avviene così lentamente che la variazione è quasi trascurabile (quasi-statica) e la direzione di evoluzione è impercettibile (reversibile). Si osservi che in questo tipo di trasformazioni il valore delle variabili di stato è sempre definito, pertanto in un piano $p-V$ possono essere rappresentate da linee che congiungono i punti corrispondenti ai differenti stati termodinamici.

Le trasformazioni termodinamiche più semplici

Nella tabella sono elencate le trasformazioni termodinamiche più semplici e la loro rappresentazione nel piano $p-V$ nel caso si tratti di trasformazioni quasi-statiche o reversibili:

isobara	$p = \text{costante}$	segmento orizzontale nel piano $p-V$
isocora	$V = \text{costante}$	segmento verticale nel piano $p-V$
isoterma	$T = \text{costante}$	dipende dal sistema considerato
adiabatica	$Q = 0$	dipende dal sistema considerato

ESERCIZIO

Calore specifico del ghiaccio $2220 \text{ J / (kg} \cdot \text{K)}$
 $= 530 \text{ cal / (kg} \cdot \text{K)} = 0.53 \text{ cal / (g} \cdot \text{K)}$

1. Una quantità di calore pari a $Q = 300 \text{ kJ}$ viene fornita ad una massa $m = 720 \text{ g}$ di ghiaccio posta inizialmente alla temperatura -20°C . Calcolare la temperatura finale dell'acqua.

Soluzione: per comodità convertiamo anzitutto in calorie il calore a disposizione:
 $Q = 300 \text{ kJ} / (4.18 \text{ J/cal}) = 71.8 \text{ kcal}$.

Per scaldare il blocco di ghiaccio fino alla temperatura di 0°C è necessaria la quantità di calore $Q_1 = c_{\text{ghiaccio}} m \Delta T = 0.5 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C} \times 720 \text{ g} \times (0^\circ\text{C} + 20^\circ\text{C}) = 7.2 \text{ kcal}$. Poiché questo valore

è minore della quantità Q il blocco di ghiaccio, non appena raggiunta la temperatura di 0°C , inizierà a fondere. Il calore necessario per la fusione di tutto il blocco è pari a $Q_2 = \lambda_{\text{ghiaccio}} m = 79.7 \text{ cal/g} \times 720 \text{ g} = 57.4 \text{ kcal}$. Infine l'ultima frazione di calore disponibile

pari a $Q_3 = Q - Q_1 - Q_2 = 7.2 \text{ kcal}$ verrà utilizzata per scaldare l'acqua fino ad una temperatura T_f tale che

$$\Delta T = T_f - 0^\circ\text{C} = \frac{Q_3}{c_{\text{acqua}} m} = \frac{7.2 \text{ kcal}}{1.0 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C} \times 720 \text{ g}} = 10^\circ\text{C}.$$

Calore latente di fusione dell'acqua

$$\lambda = 333 \text{ kJ/kg} = 0.33 \text{ kJ/g} = (0.33/4.18) \text{ kcal/g} = 79 \text{ cal/g}$$

Calore specifico

$$\text{dell'acqua } c = 1 \text{ cal/(g} \cdot ^\circ\text{C)}$$

ESERCIZIO

2. Un litro di acqua viene versato in un recipiente tenuto a pressione $p = 1\text{atm}$ e mantenuto a temperatura costante da un termostato a $T = 373\text{K}$. In tali condizioni tutta l'acqua evapora e va ad occupare l'intero volume del recipiente. Conoscendo il calore di evaporazione $\lambda = 539\text{cal/g}$ e la densità dell'acqua liquida $\rho = 1\text{g/cm}^3$, trovare:

- la massa e il numero di moli di H_2O (peso molecolare $M = 18$);
- il calore scambiato;
- il volume del recipiente (si tratti il vapore acqueo come un gas perfetto).

Soluzione:

a) La massa è $m = V\rho = 10^3\text{cm}^3 \times 1\text{g/cm}^3 = 10^3\text{g} = 1\text{kg}$ e le moli $n = \frac{m}{M} = \frac{10^3}{18} = 55.6$

b) Il calore scambiato è $Q = m\lambda = 10^3\text{g} \times 539\text{cal/g} = 5.39 \cdot 10^5\text{cal}$

c) Nell'ipotesi di gas perfetto vale $pV = nRT$ da cui

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{55.6\text{moli} \times 8.31\text{J/mole} \cdot \text{K} \times 373\text{K}}{10^5\text{Pa}} = 1.72\text{m}^3$$

$$R = 8.31\text{J/mole} \cdot \text{K}$$

Calore latente di evaporazione dell'acqua

$$\lambda = 2272\text{kJ/kg} = 540\text{kcal/kg} = 0.54\text{kcal/g} = 540\text{cal/g}$$

Densità dell'acqua = 1Kg/dm^3

$$= 1\text{Kg/l} = 1\text{g/cm}^3$$

un sistema termodinamico scambia **calore** quando è posto a contatto con corpi a temperatura diversa

Primo principio della termodinamica

un sistema termodinamico compie **lavoro** quando si espande o si contrae, quando c'è una variazione di volume

$$\Delta U = Q - W$$

*la variazione di energia interna è uguale alla differenza tra il **calore** (>0 se assorbito) e il **lavoro** (>0 se compiuto dal sistema)*

E' la formulazione della conservazione dell'energia per un sistema termodinamico

GAS PERFETTO

Ipotesi e definizioni

- * le molecole sono punti materiali che interagiscono tra di loro e con le pareti per urti perfettamente elastici (non c'è dissipazione di energia)
- * il volume complessivo delle molecole del gas è molto piccolo rispetto al volume del contenitore
- * il numero di molecole è elevato -> si possono usare quantità medie e descrivere statisticamente le proprietà delle molecole

$$PV = nRT = \frac{N}{N_A} RT$$

$$PV = Nk_B T$$

dove k_B è chiamata **costante di Boltzmann** e ha il valore

$$k_B = \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \quad R = 8.31 \text{ J/mole} \cdot \text{K}$$

n = numero di moli

m = massa della singola molecola

N_A = numero di Avogadro = 6×10^{23}

N = numero totale di molecole del gas

Questi valori di k_B e R sono coerenti con le unità nel sistema SI per pressione (Pa) e volume (m^3). T [la temperatura assoluta, misurata in gradi Kelvin (K)

GAS PERFETTO - TEORIA CINETICA DEI GAS

Ipotesi e definizioni per il gas perfetto

possiamo descrivere il **gas** come un sistema di punti materiali contenuti **in una scatola dal volume fissato (cubo di lato d)** che interagiscono esclusivamente con il sistema per urti perfettamente elastici con le pareti

Usiamo il secondo principio della dinamica nella forma $F = dp/dt$ per valutare la **forza mediamente esercitata** su una molecola nell'urto i -esimo

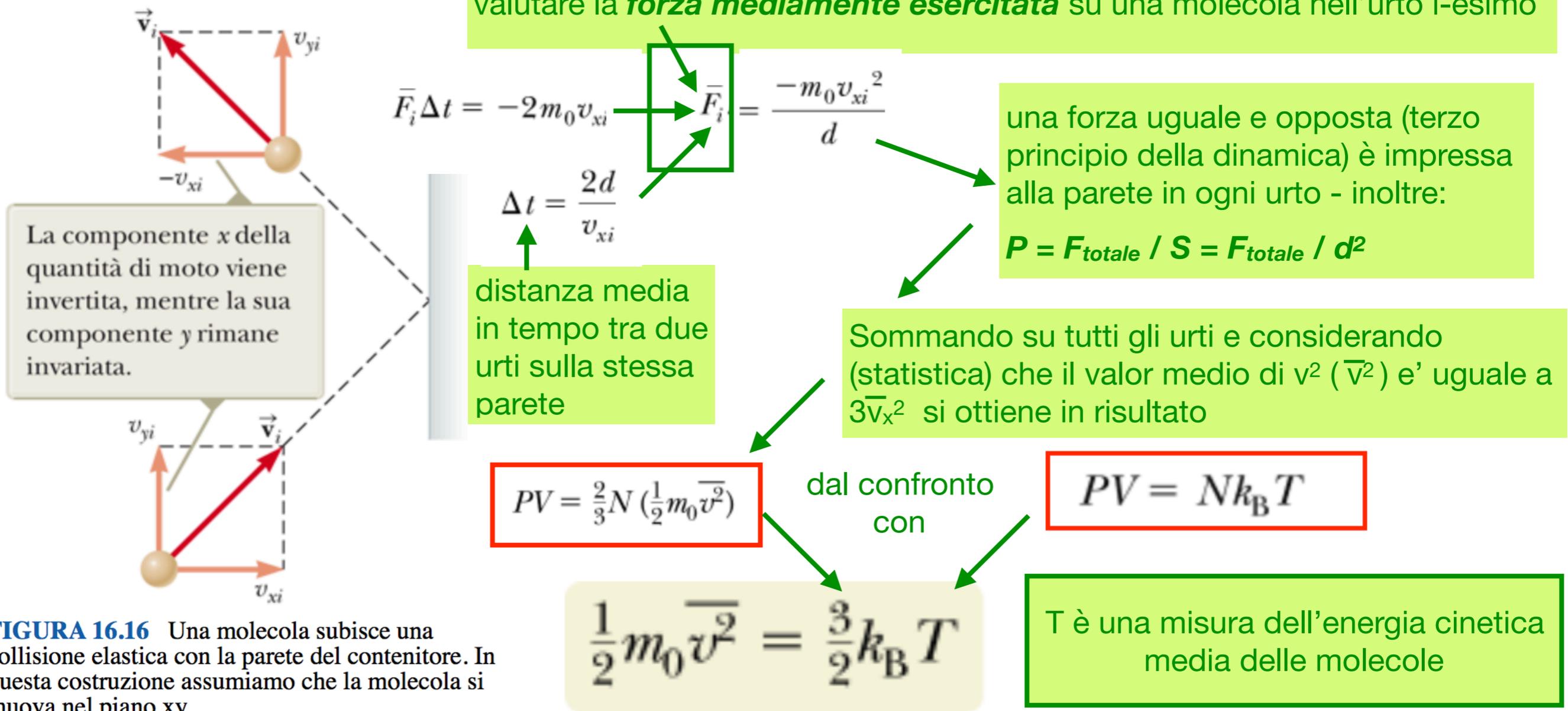


FIGURA 16.16 Una molecola subisce una collisione elastica con la parete del contenitore. In questa costruzione assumiamo che la molecola si muova nel piano xy .

GAS PERFETTO - TEORIA CINETICA DEI GAS

$$E_{\text{totale}} = N \left(\frac{1}{2} m_0 \overline{v^2} \right) = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T$$

16.17 ◀

dove abbiamo usato la costante di Boltzmann $k_B = R/N_A$ e il numero di moli di gas $n = N/N_A$. Da questo risultato, vediamo che l'energia cinetica traslazionale totale di un sistema di molecole è proporzionale alla temperatura assoluta del sistema e dipende *solo* dalla temperatura.

Per un gas monoatomico, l'energia cinetica traslazionale è il solo tipo di energia che la molecola possiede. Quindi, l'Equazione 16.17 dà **l'energia interna per un gas monoatomico:**

$$E_{\text{int}} = \frac{3}{2} n R T \quad (\text{gas monoatomico})$$

U dipende solo da T (per la teoria cinetica dei gas perfetti)

In un gas perfetto (nessuna interazione tra le molecole) monoatomico (molecola = atomo = sfera) l'unica forma di energia delle molecole è l'energia traslazionale, in 3 direzioni x,y,z

Si dice che una molecola-monoatomica ha solo 3 gradi di libertà

$\frac{1}{2} n R T$ è l'energia con cui ciascun grado di libertà contribuisce all'energia interna del gas perfetto

GAS PERFETTO - TEORIA CINETICA DEI GAS

$$E_{\text{totale}} = N \left(\frac{1}{2} m_0 \overline{v^2} \right) = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T$$

16.17 ◀

dove abbiamo usato la costante di Boltzmann $k_B = R/N_A$ e il numero di moli di gas $n = N/N_A$. Da questo risultato, vediamo che l'energia cinetica traslazionale totale di un sistema di molecole è proporzionale alla temperatura assoluta del sistema e dipende *solo* dalla temperatura.

Per un gas monoatomico, l'energia cinetica traslazionale è il solo tipo di energia che la molecola possiede. Quindi, l'Equazione 16.17 dà **l'energia interna per un gas monoatomico:**

$$E_{\text{int}} = \frac{3}{2} n R T \quad (\text{gas monoatomico})$$

U dipende solo da T (per la teoria cinetica dei gas perfetti)

funzione di stato = funzione che ha la proprietà che ogni volta che il sistema subisce una trasformazione da uno stato iniziale A ad uno finale B la sua variazione dipende **solo** dai valori iniziali e finali delle variabili termodinamiche ma non dal tipo di trasformazione

U è una funzione di stato

GAS PERFETTO

Ipotesi e definizioni

- * le molecole sono punti materiali che interagiscono tra di loro e con le pareti per urti perfettamente elastici (non c'è dissipazione di energia)
- * il volume complessivo delle molecole del gas è molto piccolo rispetto al volume del contenitore
- * il numero di molecole è elevato -> si possono usare quantità medie e descrivere statisticamente le proprietà delle molecole

Relazioni fondamentali

- * L'energia cinetica media di una molecola del gas risulta $K = (3/2) k_B T$ con $k_B = R/N_A$

- * $U = n N_A K = (3/2) nRT$

- * *inoltre:*

- $C_P = C_V + R$

- $C_P = (5/2)R, C_V = (3/2)R$

$$U = Q - W = Q \text{ (a volume costante)} = (3/2) nRT = nC_V T$$

n = numero di moli

m = massa della singola molecola

N_A = numero di Avogadro

V volume, p pressione

T è una misura della energia cinetica media delle molecole

gas monoatomico

U è una variabile di stato

C_V = Calore molare a volume costante

GAS PERFETTO

Per definizione di *capacità termica molare a volume costante* c_V abbiamo:

$$c_V = \frac{Q}{n\Delta t} \Rightarrow Q = nc_V\Delta T.$$

Dalla relazione precedente e dal primo principio $\Delta U_{Int} = Q - W$, essendo $V = cost$ e quindi $W=0$, segue:

$$\Delta U_{Int} = nc_V\Delta T = nc_V(T_f - T_i) \quad (*)$$

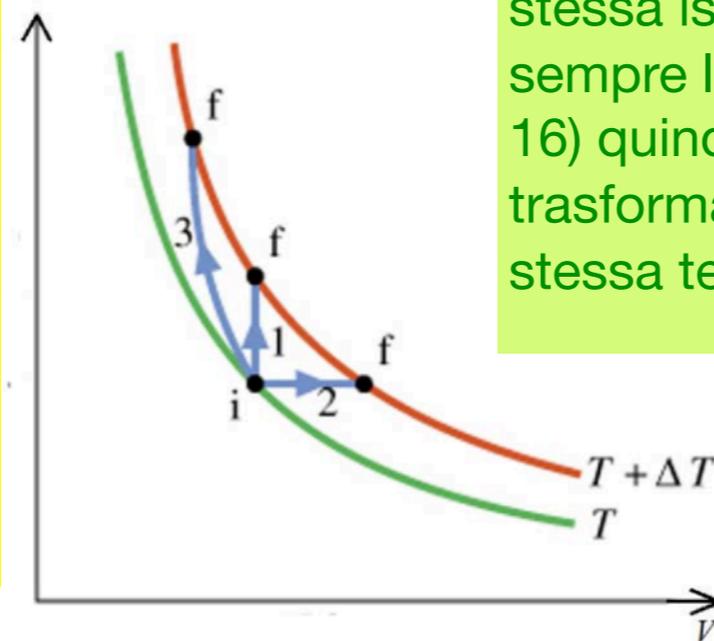
U dipende solo da T (dalla teoria cinetica dei gas perfetti)

ΔU dipende solo da ΔT indipendentemente dalla trasformazione effettivamente eseguita.

Per un gas perfetto ci basta calcolare ΔU per l'isocora corrispondente al cambiamento di temperatura prodotto nella trasformazione e utilizzare il risultato per tutte le trasformazioni che comportano la stessa variazione di temperatura

Quando il sistema evolve **da i a f lungo l'isocora (percorso 1, volume costante, linea verticale)** cambia la temperatura e cambia l'energia interna secondo la relazione (*)

Se però la transizione è la 3 oppure la 2 che, entrambe, portano dal punto **i** su punti diversi della stessa isoterma, l'energia interna finale del sistema è sempre la stessa (perché $U = n(3/2)RT$, si veda slide 16) quindi la ΔU_{int} è sempre uguale per tutte le trasformazioni che dal punto **i** portano a stati con la stessa temperatura di **f**





GAS PERFETTO

Relazione di Meyer

$$C_P - C_V = R$$

Per definizione di *capacità termica molare a pressione costante* C_P :

$$C_P = \frac{Q}{n\Delta t} \Rightarrow Q = nC_P\Delta T$$

dal primo principio $\Delta U_{Int} = Q - W$, dove $W = p\Delta V$,

$$\Delta U_{Int} = nC_P\Delta T - p\Delta V.$$

Dall'equazione di stato di un gas ideale segue:

$$pV = nRT \Rightarrow p\Delta V + V\Delta p = nR\Delta T \Rightarrow p\Delta V = nR\Delta T, \text{ essendo } \Delta p = 0,$$

$$nC_V\Delta T = nC_P\Delta T - nR\Delta T \Rightarrow C_P - C_V = R \text{ Relazione di Meyer}$$

* inoltre:

$$C_P = C_V + R$$

$$C_P = (5/2)R, C_V = (3/2)R$$

gas monoatomico

$$U = Q - W = Q \text{ (a volume costante)} = (3/2) nRT = nC_V T$$

C_V = Calore molare a volume costante

GAS PERFETTO

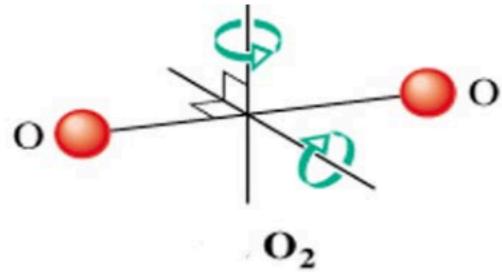


Fig. 14a

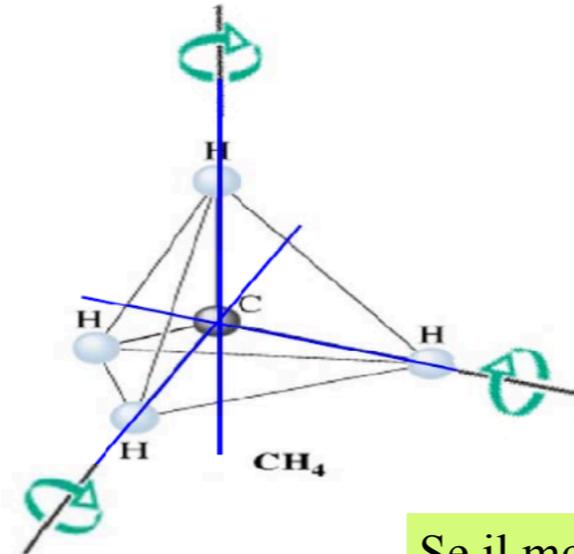


Fig. 14b

Se il modello di gas ideale assume che le singole particelle possano solo traslare, l'energia cinetica totale è associata solo al moto di traslazione nelle tre direzioni x,y,z .

Generalizzando la $c_V = (3/2) R$

a) per molecole biatomiche:

5 possibili moti (3 di traslazione, 2 di rotazione) ovvero $U_{Int} = 5U_f = \frac{5}{2}nRT$

che confrontata con la 5.1 e usando la 6.1 portano a: $c_V = \frac{5}{2}R; c_P = \frac{7}{2}R;$

b) per molecole poliatomiche:

6 possibili moti (3 di traslazione, 3 di rotazione) ovvero $U_{Int} = 6U_f = 3nRT$ che confrontata con la 5.1 e usando la 6.1 portano $c_V = 3R; c_P = 4R$

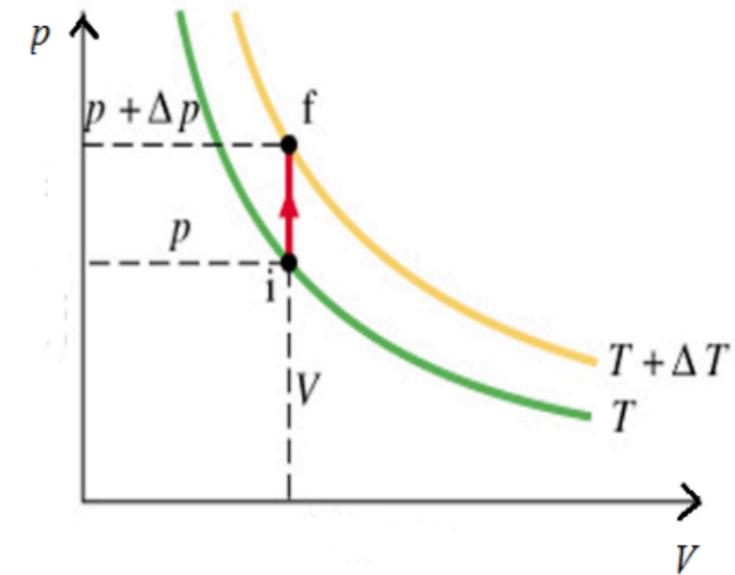
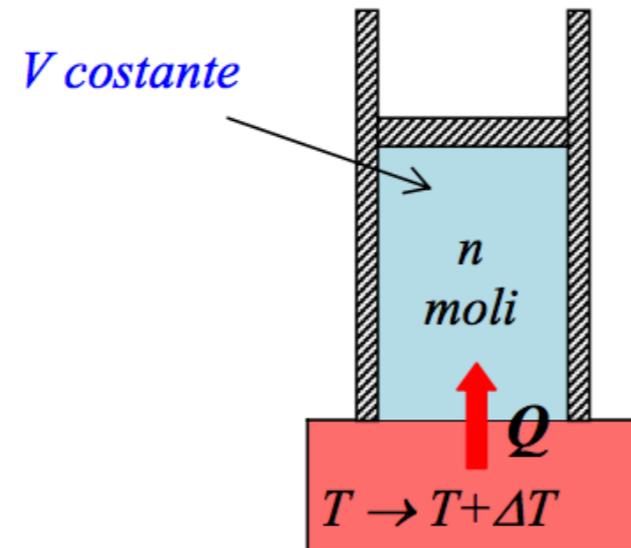
I valori così trovati sono abbastanza in accordo con quelli sperimentali, sebbene l'esatto valore di c_P e c_V sia ricavabile con esattezza solo con la meccanica quantistica.

TRASFORMAZIONI

Quadro riassuntivo per $W=L$, Q e U_{Int} nelle trasformazioni (in verde le relazioni valide solo per un gas ideale: $pV = nRT$)

a) Isocora			
$V = cost,$	$W = 0$	$\Rightarrow \Delta U_{Int} = Q = nc_v \Delta T$	
b) Isobara			
$p = cost,$	$W = p\Delta V = nR\Delta T$	$\Rightarrow \Delta U_{Int} = nc_v \Delta T$	
		$\Rightarrow Q = nc_p \Delta T$	
c) Isoterma			
$T = cost,$	$W = nRT \ln(V_f/V_i)$	$\Rightarrow \Delta U_{Int} = 0$	
		$\Rightarrow Q = W$	
	equazione della trasformazione : $pV = cost$		
d) adiabatica			
$Q = 0,$	$W = -\Delta U_{Int}$	$\Rightarrow \Delta U_{Int} = nc_v \Delta T$	
	equazione della trasformazione : $pV^\gamma = cost$ ($TV^{\gamma-1} = cost$) con $\gamma = c_p/c_v$		

TRASFORMAZIONI



Trasformazione a **volume** costante - **tratto ROSSO**

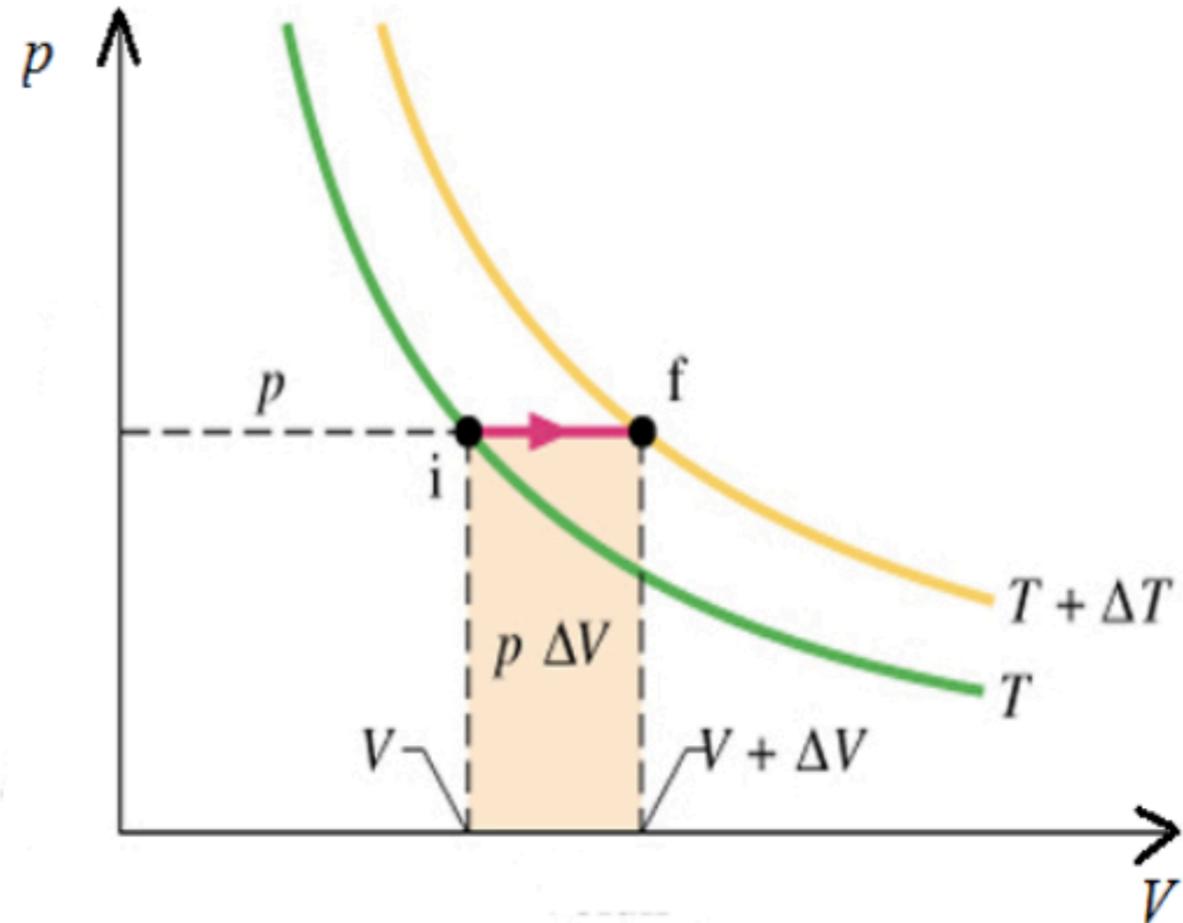
a) **Isocora**

$$V = \text{cost},$$

$$W = 0$$

$$\Rightarrow \Delta U_{\text{Int}} = Q = nc_v \Delta T$$

TRASFORMAZIONI



Trasformazione a **pressione** costante - **tratto ROSSO**

b) **Isobara**

$$p = \text{cost},$$

$$W = p\Delta V = nR\Delta T$$

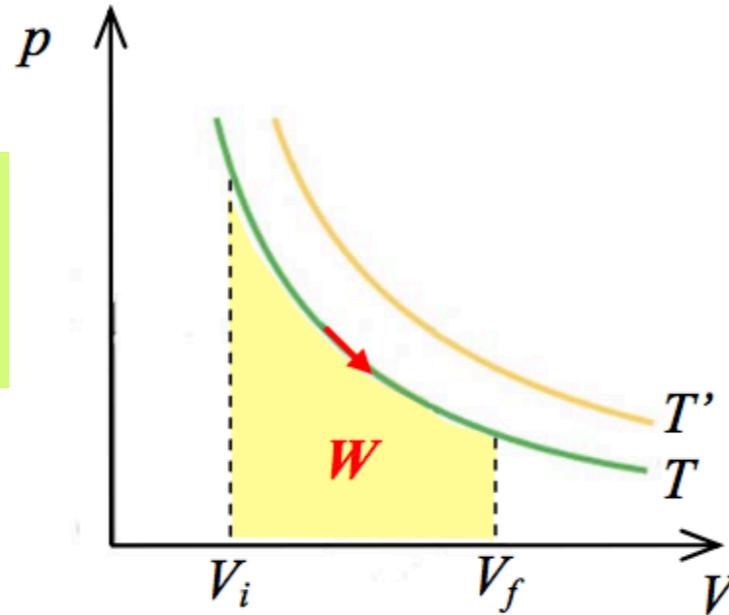
$$\Rightarrow \Delta U_{\text{Int}} = nc_v\Delta T$$

$$\Rightarrow Q = nc_p\Delta T$$

TRASFORMAZIONI

isoterma

Temperatura costante



Per un gas ideale:

$$pV = nRT \Rightarrow pV = \text{cost} \text{ (iperbole)}$$

per $T' > T$ curva "più distante" dagli assi

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

$$W_{\text{isoterma}} = nRT \ln(V_f / V_i)$$

spostamenti **lungo la curva verde** (o **lungo la curva rossa**) sono trasformazioni isoterme - l'energia interna rimane costante

Trasformazioni che vanno da i a uno qualunque dei punti f corrispondono tutte alla stessa variazione di energia interna, perché in ogni caso si ha lo stesso salto di temperatura

c) **Isoterma**

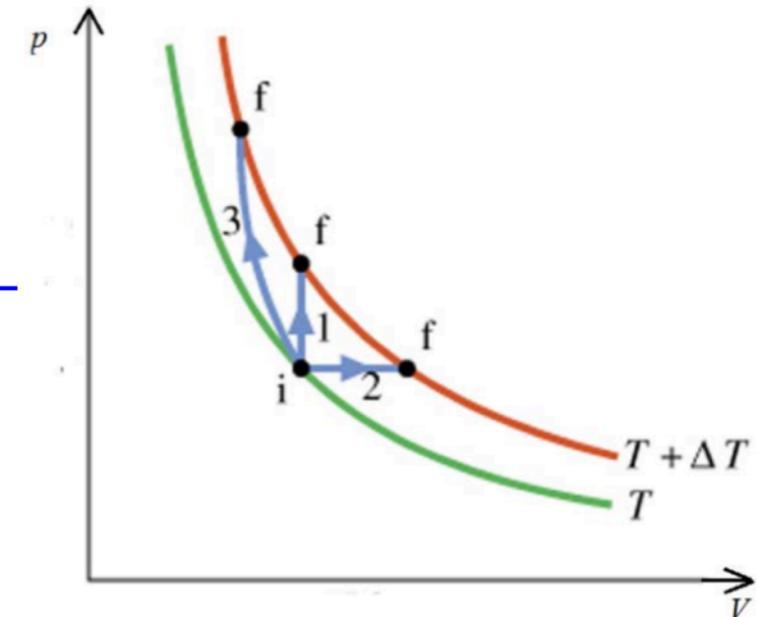
$$T = \text{cost},$$

$$W = nRT \ln(V_f / V_i)$$

$$\Rightarrow \Delta U_{\text{Int}} = 0$$

$$\Rightarrow Q = W$$

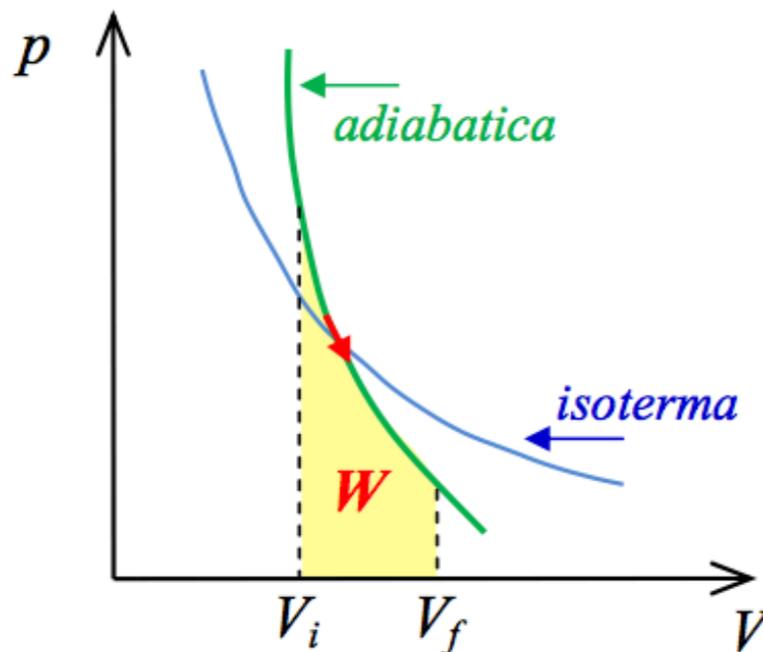
equazione della trasformazione : $pV = \text{cost}$



TRASFORMAZIONI

Trasformazione *adiabatica*

d) Trasformazione con p , V e T non costanti, ma senza scambio di calore con l'esterno $Q = 0$, *adiabatica*



per gas ideale si ha:

$$pV^\gamma = \text{cost} \quad \text{con } \gamma \text{ costante, } > 1.$$

$$W_{\text{adiabatica}} = \int_{V_i}^{V_f} p dV$$

sfruttando il primo principio della termodinamica

d) *adiabatica*

$$Q = 0, \quad W = -\Delta U_{\text{Int}}$$

$$\Rightarrow \Delta U_{\text{Int}} = nc_V \Delta T$$

$$\text{equazione della trasformazione: } pV^\gamma = \text{cost} \quad (TV^{\gamma-1} = \text{cost}) \quad \text{con } \gamma = c_P/c_V$$

ADIABATICA - EQ. DELLA TRASFORMAZIONE

dimostrazione

8) Equazione delle trasformazioni adiabatiche

Il primo principio della termodinamica (rel. 4.1) scritto per variazioni infinitesime, e l'equazione di stato di un gas ideale, consentono di ricavare l'equazione della trasformazione adiabatica per un gas ideale.

Essendo $Q = 0$, dal primo principio segue: $dU_{Int} = -pdV$.

Per la 5.1, $dU_{Int} = nc_V dT$ che, insieme alla precedente ci porta a:

$$8.1 \quad ndT = -\frac{p}{c_V} dV$$

Dall'equazione di stato di un gas ideale segue:

$$pV = nRT \Rightarrow pdV + Vdp = nRdT \Rightarrow \frac{pdV + Vdp}{R} = ndT \quad \text{ma} \quad c_P - c_V = R \Rightarrow$$

$$ndT = \frac{pdV + Vdp}{c_P - c_V} \quad \text{che unita alla 8.1 dà:}$$

$$-\frac{p}{c_V} dV = \frac{pdV + Vdp}{c_P - c_V} \Rightarrow -c_P pdV + c_V pdV = c_V pdV + c_V Vdp \Rightarrow c_V Vdp + c_P pdV = 0.$$

$$\text{Dividendo per } pV \Rightarrow c_V \frac{dp}{p} + c_P \frac{dV}{V} = 0 \Rightarrow \frac{dp}{p} + \frac{c_P}{c_V} \frac{dV}{V} = 0$$

$$\text{Posto } \gamma = \frac{c_P}{c_V} > 1 \Rightarrow \frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$$

Integrando $\ln p + \gamma \ln V = \text{cost} \Rightarrow \ln p + \ln V^\gamma = \text{cost} \Rightarrow \ln(pV^\gamma) = \text{cost} \Rightarrow$

$$8.2 \quad pV^\gamma = \text{cost}$$

Usando muovamente: $pV = nRT \Rightarrow p = \frac{nRT}{V} \Rightarrow \frac{nRT}{V} V^\gamma = \text{cost} \Rightarrow$

$$8.3 \quad TV^{\gamma-1} = \text{cost}$$

La relazione 8.2 (e 8.3) è l'equazione per una trasformazione adiabatica di un gas ideale in cui $\gamma = c_P/c_V > 1$.

TRASFORMAZIONI REVERSIBILI E IRREVERSIBILI

trasformazioni reversibili e irreversibili. Una trasformazione si dice **reversibile** quando il sistema può ritornare nelle condizioni iniziali lungo lo stesso percorso e se ogni punto lungo il cammino costituisce uno stato di equilibrio. Una trasformazione che non soddisfa tali requisiti è **irreversibile**.

La maggior parte delle trasformazioni naturali sono irreversibili; la trasformazione reversibile è un'idealizzazione. Le tre trasformazioni

MACCHINE TERMICHE

È sperimentalmente verificato che nel rispetto del primo principio della termodinamica (ovvero della conservazione dell'energia) non c'è nessun limite e/o difficoltà nell'ottenere in modo continuo calore dal lavoro; basti pensare alle situazioni in cui è presente l'attrito. Il problema base della termodinamica è indagare la possibilità, permessa dal primo principio, di trasformare con continuità il calore in lavoro.

È evidente che ciò si può ottenere con una singola trasformazione; ad esempio (*fig.1*), possiamo, assorbendo calore Q , fare espandere molto lentamente un sistema, costituito da un gas ideale contenuto in un cilindro ideale, chiuso da un pistone, con pareti adiabatiche e fondo conduttore in contatto con una sorgente di calore a temperatura T (ovvero una espansione isoterma).

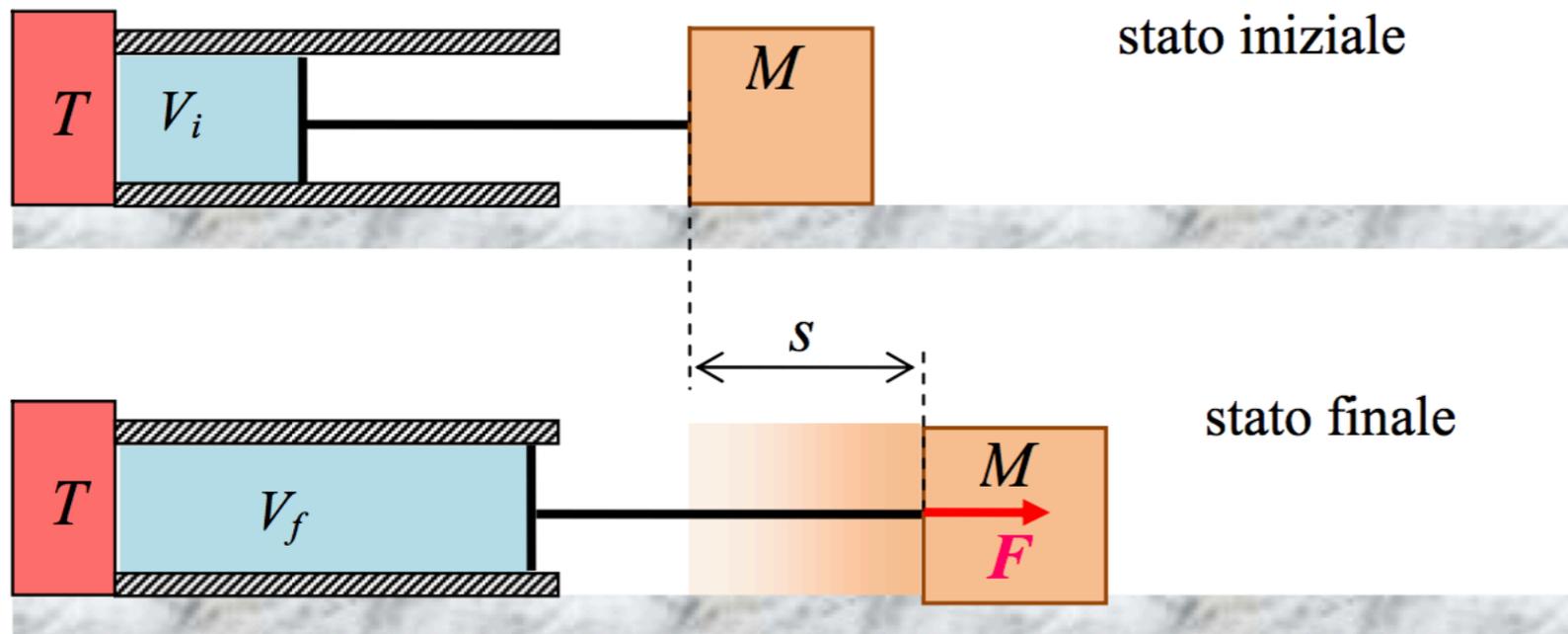


Fig. 1

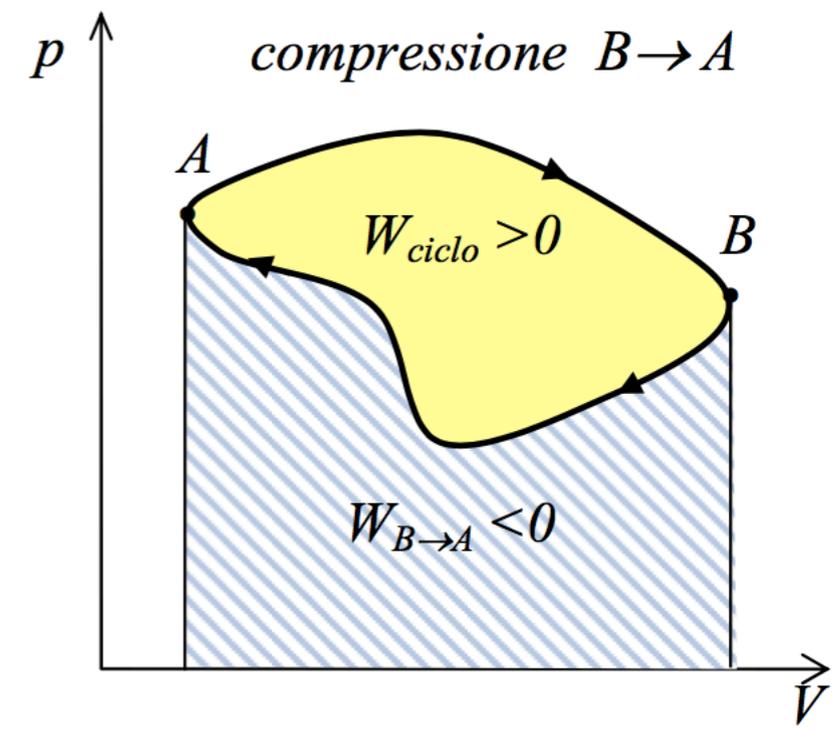
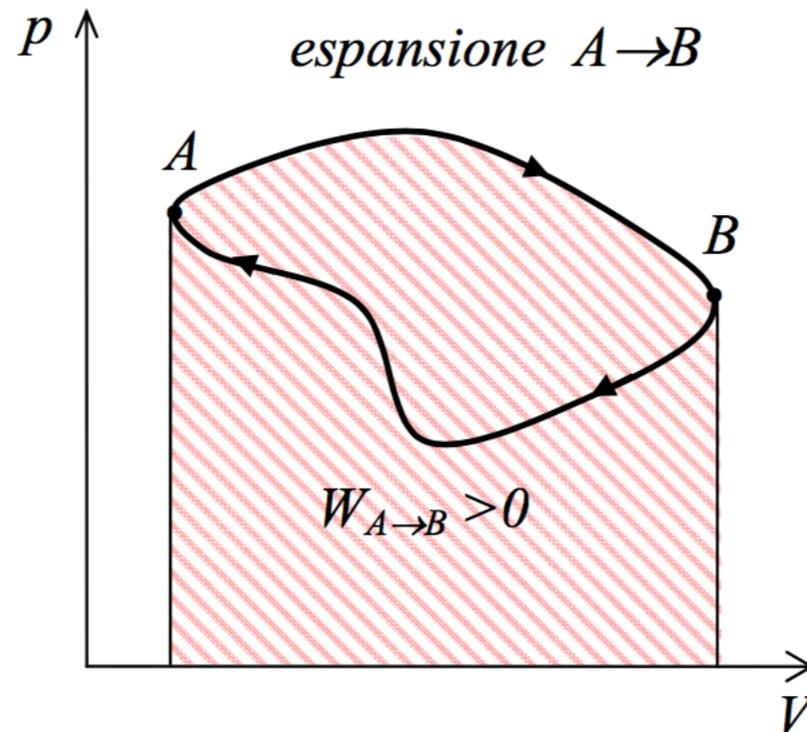
MACCHINE TERMICHE

Infatti, in una trasformazione isoterma di un gas ideale $\Delta U_{Int} = 0$ e per il primo principio $Q = W$, quindi in assenza di attrito, tutto il calore assorbito è trasformato in lavoro:

$$W = \int p dV = \int F ds > 0 \quad \text{con} \quad Q_{ass} = W > 0$$

Questo non è interessante perché il processo si ferma una volta raggiunto un dato stato finale, con il sistema in configurazione diversa da quella iniziale (vedi *fig. 1*). Per avere ancora lavoro dovremmo trovare il modo di riportare il sistema nella configurazione iniziale e inoltre, affinché il processo sia conveniente, dovremmo spendere in questa fase meno lavoro di quello ottenuto nella fase di espansione: ciò sarà possibile, essendo $|\Delta V|$ lo stesso, solo se la pressione con cui si riporta il sistema nelle condizioni iniziali è mediamente minore di quella con cui si è effettuata l'espansione.

una macchina termica deve poter effettuare un ciclo



MACCHINE TERMICHE

In generale, una macchina termica fa compiere a una qualche sostanza una trasformazione ciclica³ durante la quale (1) la sostanza assorbe energia sotto forma di calore da un termostato ad alta temperatura, (2) viene compiuto lavoro dalla macchina e (3) viene ceduta energia dalla macchina a un termostato a più bassa temperatura. Questa energia in uscita è spesso indicata come energia persa, energia di scarico o inquinamento

$$\Delta E_{\text{int}} = 0 = Q + W \rightarrow Q_{\text{tot}} = -W = W_{\text{mac}}$$

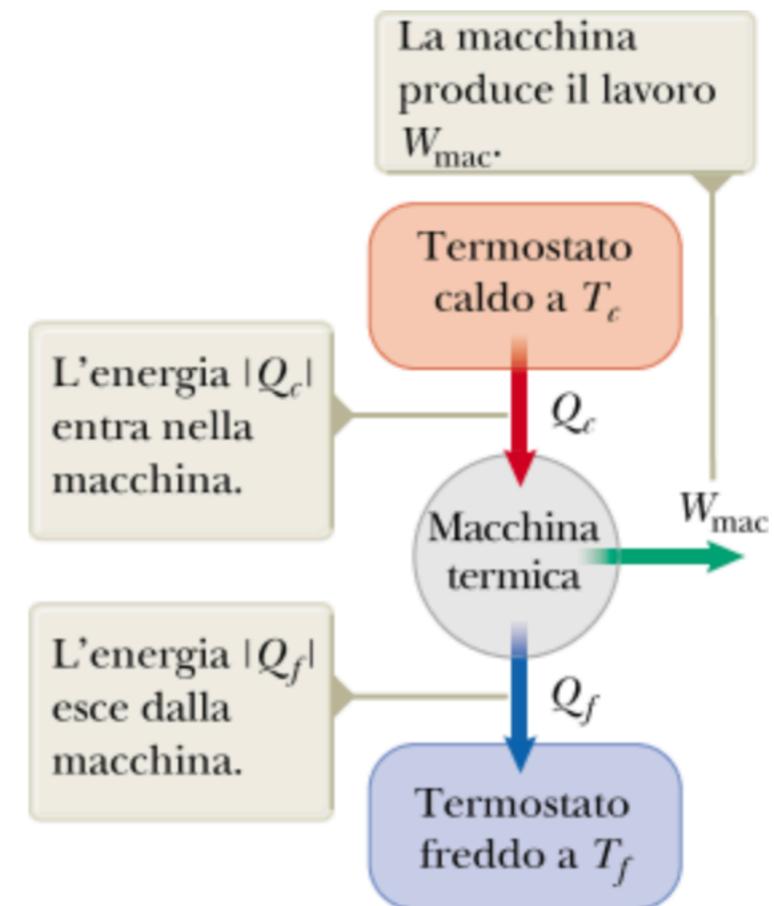
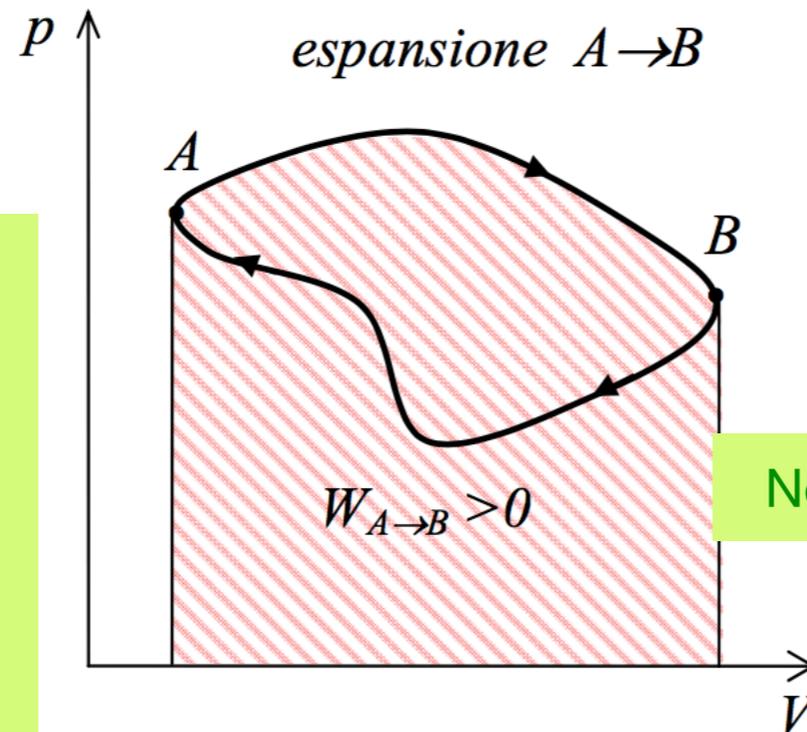


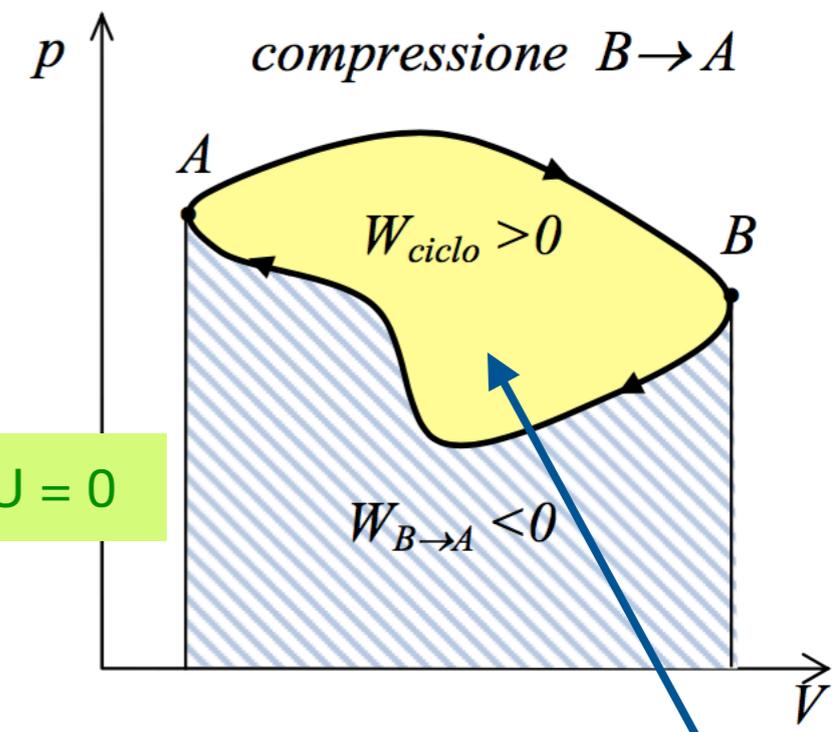
FIGURA 18.1 Rappresentazione schematica di una macchina termica.

MACCHINE TERMICHE

Un ciclo comporta trasformazioni tra almeno almeno due configurazioni a temperatura diversa T_1 e T_2



Nel ciclo $\Delta U = 0$



In un ciclo c'è necessariamente del calore acquistato e del calore ceduto, così come c'è del lavoro compiuto dal sistema (>0) e del lavoro compiuto sul sistema (<0)

L'area in giallo rappresenta il lavoro complessivo prodotto

Si definisce **rendimento** η di una macchina termica la quantità:

$$\eta = \frac{W_{ciclo}}{Q_{ass}} = \frac{Q_{ass} - |Q_{ced}|}{Q_{ass}} = 1 - \frac{|Q_{ced}|}{Q_{ass}} = 1 - \frac{|Q_{sc, T_{basse}}|}{Q_{sc, T_{alte}}}$$

MACCHINA TERMICA IDEALE

Teorema di Carnot: date due sorgenti di calore alle temperature T_1 e $T_2 < T_1$, tutte le macchine termiche reversibili funzionanti con le due sorgenti (per esempio il ciclo di Carnot) hanno lo stesso rendimento $\eta_{rev} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ mentre ogni altra macchina termica irreversibile che funziona con le stesse sorgenti ha rendimento minore.

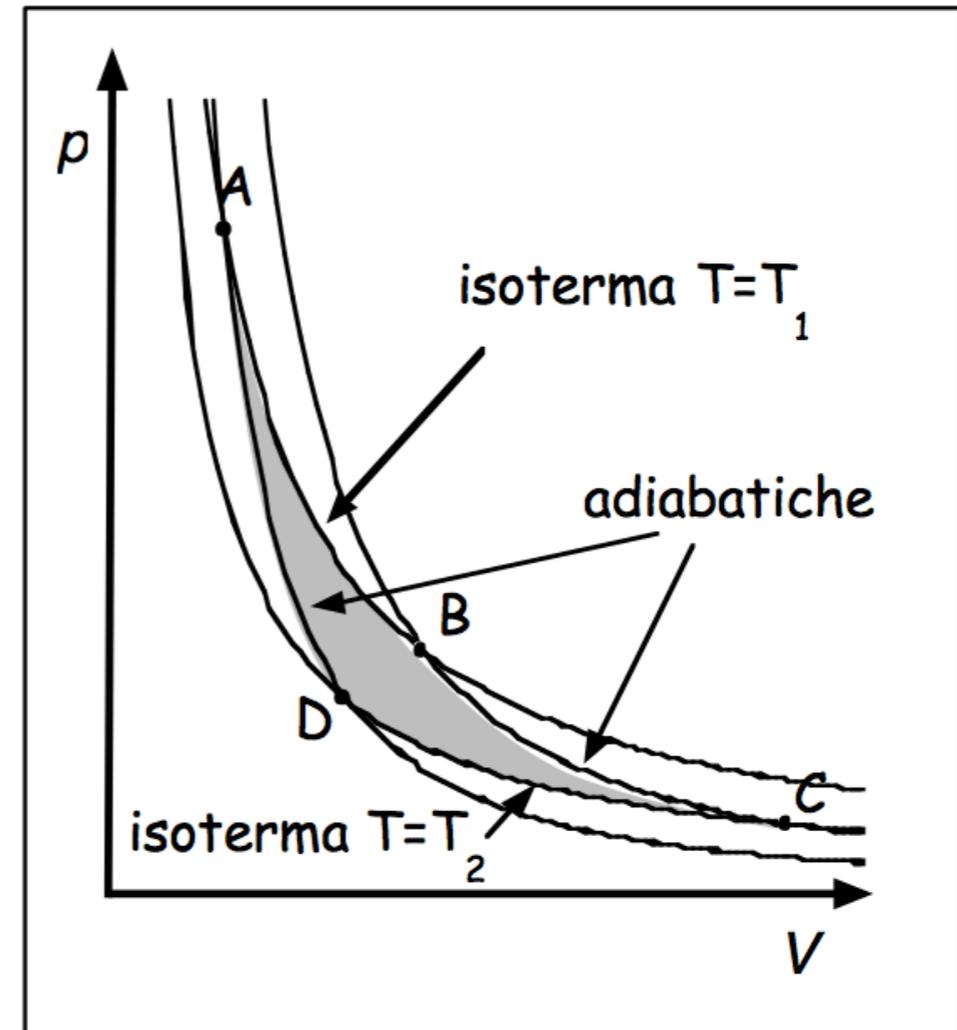


Fig. 68. Ciclo di Carnot

SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Studiando i meccanismi di trasformazione e di trasferimento del calore si riscontra sperimentalmente che:

- a) il rendimento di una macchina termica è sempre minore di 1 ovvero il calore ceduto alle sorgenti a temperature più basse non è mai zero e pertanto il calore assorbito dalle sorgenti di calore a temperature più alta non è mai interamente trasformato in lavoro.
- b) Non si osserva mai il passaggio spontaneo di calore da un corpo a temperatura più bassa verso un corpo a temperatura più alta.

Entrambe le situazioni potrebbero avvenire in compatibilità con il primo principio della termodinamica, ovvero con la conservazione dell'energia.

Il fatto che non si osservino sta a indicare *l'esistenza di un verso naturale con cui procedono spontaneamente gli eventi*; le trasformazioni procedono in natura in un certo verso, ma non nel verso opposto. Questa direzionalità della natura è espressa dal *secondo principio della termodinamica*.

In conseguenza delle due evidenze sperimentali, nella termodinamica classica esistono due formulazioni equivalenti di questo principio. Esse sono:

SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Enunciati classici

- 1.** È impossibile realizzare una trasformazione ciclica il cui unico risultato sia la trasformazione in lavoro di tutto il calore assorbito da una sorgente (formulazione di **Kelvin-Planck**); ovvero **non esistono macchine termiche perfette (o ideali)** il cui rendimento sia pari al 100%.
- 2.** È impossibile realizzare una trasformazione ciclica il cui unico risultato sia quello di trasferire calore da un corpo più freddo a uno più caldo (formulazione di **Clausius**); ovvero **non esistono macchine frigorifero perfette (o ideali)**.

Nella termodinamica moderna, il secondo principio è associato, tramite una grandezza detta *entropia*, al concetto che lo stato termodinamico più probabile è quello più

ENTROPIA

Per ogni sistema termodinamico si può dimostrare che oltre all'energia interna U esistono altre funzioni di stato, cioè funzioni che hanno la proprietà che ogni volta che il sistema subisce una trasformazione da uno stato iniziale A ad uno finale B , la loro variazione dipende **solo** dai valori iniziali e finali delle variabili termodinamiche ma non dal tipo di trasformazione (si veda anche il capitolo relativi ai potenziali termodinamici). Una funzione di stato molto importante per descrivere le proprietà di un sistema termodinamico è l'**entropia** indicata con S .

Si può dimostrare, mediante il Teorema di Carnot, che per una trasformazione termodinamica che porti il sistema da uno stato iniziale A ad uno finale B si ha

$$\Delta S = S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{dQ}{T} \quad \text{dove } T \text{ è la temperatura assoluta a cui avviene lo scambio di}$$

calore infinitesimo dQ . La relazione di uguaglianza vale solo se la trasformazione è reversibile.

E' pertanto possibile determinare la differenza di entropia tra gli stati A e B mediante una qualunque trasformazione reversibile che colleghi i due stati, usando

l'espressione:
$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T}$$
. Nel SI S si misura in J/K.

ENTROPIA E SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Il Secondo Principio della Termodinamica limita le possibilità di scambio di calore e del suo impiego come energia meccanica (lavoro). Esistono diversi enunciati.

1) **Variazione dell'entropia dell'Universo** Nel caso di trasformazioni adiabatiche

l'espressione $S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{dQ}{T}$ diventa $S_B - S_A \geq 0$. Poiché possiamo considerare

l'Universo in cui viviamo un sistema isolato (non c'è nulla al di fuori con cui scambiare calore), possiamo formulare il Secondo Principio della Termodinamica dicendo che per ogni trasformazione termodinamica deve valere la relazione $\Delta S_U \geq 0$ dove l'uguaglianza $\Delta S_U = 0$ vale solo nel caso di trasformazioni reversibili. Le trasformazioni irreversibili - in particolare tutte le trasformazioni che avvengono in natura - sono sempre accompagnate da un aumento di entropia dell'Universo $\Delta S_U > 0$, aumento che è tanto più grande quanto più la trasformazione è irreversibile.

Gli unici cambiamenti possibili nell'Universo (o in un sistema isolato) sono quelli per cui l'entropia del sistema isolato o resta costante (ovvero se la trasformazione è reversibile) od aumenta; non sono invece possibili trasformazioni verso stati che comportino una diminuzione di entropia dell'Universo (o del sistema isolato). I fenomeni che possono avvenire in natura sono irreversibili, e pertanto possono soltanto andare nella direzione di un aumento dell'entropia dell'Universo.

TRASFORMAZIONI E PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Esercizi

Tre moli di ossigeno subiscono una trasformazione isoterma quasi-statica alla temperatura di 18°C da un volume iniziale $V = 30\text{litri}$ a un volume finale $V = 100\text{litri}$. Calcolare il lavoro fatto dal gas.

Soluzione: durante la trasformazione la pressione non è costante, per cui dobbiamo applicare la definizione generale di lavoro. Usiamo l'approssimazione di gas-perfetto e quindi $pV = nRT$

Il lavoro si calcola come

$$\int_1^2 pdV = \int_1^2 \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = 8.7 \cdot 10^3 \text{ J}$$

2. Una massa $m = 1\text{kg}$ d'acqua è trasformata in vapore. Conoscendo il calore di evaporazione $\lambda = 539\text{cal/g}$ e la densità del vapore $\rho_v = 0.6\text{kg/m}^3$, determinare quale frazione dell'energia assorbita viene impiegata nell'espansione del vapore d'acqua per vincere la pressione atmosferica $p_0 = 1\text{atm}$.

Soluzione: occorre anzitutto calcolare il calore assorbito durante l'evaporazione:

$$Q = m\lambda = 1\text{kg} \times 539\text{kcal/kg} \times 4.18\text{J/cal} = 2.25 \cdot 10^6 \text{ J},$$

mentre il lavoro fatto nell'espansione a pressione costante è pari a

$$\begin{aligned} L &= p_0 \Delta V = p_0 (V_v - V_A) = p_0 \left(\frac{m}{\rho_v} - \frac{m}{\rho_A} \right) = \\ &= 10^5 \text{ Pa} \times 1\text{kg} \times \left(\frac{1}{0.6\text{kg/m}^3} - \frac{1}{10^3\text{kg/m}^3} \right) = 1.7 \cdot 10^5 \text{ J} \end{aligned}$$

da cui la frazione $\frac{L}{Q} = \frac{1.7 \cdot 10^5 \text{ J}}{2.25 \cdot 10^6 \text{ J}} = 7.5\%$.