



Appunti di Fisica _I Secondo semestre

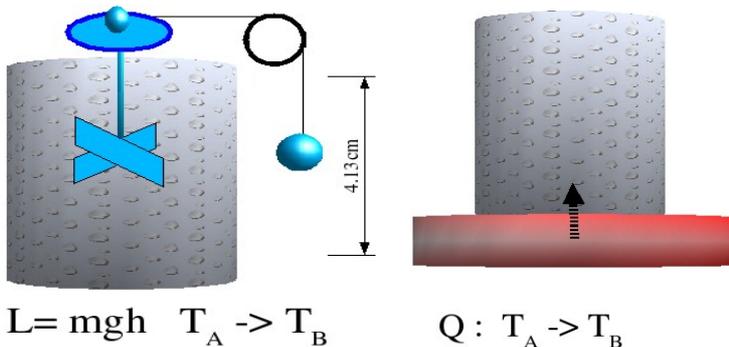
Termodinamica I principio

Sommario

Il primo esperimento di Joule.....	1
L'analisi dell'esperimento	2
Primo principio.....	2
Energia interna	3
secondo esperimento di Joule.	3
Dipendenza di U da T.....	4
C'e' anche un problema.....	5
Ari-capacità termica	6

Il primo esperimento di Joule

Prendi un contenitore isolato contenete una massa nota di acqua a temperatura T_A . Ci immergi due palette che farai ruotare con una fune connessa ad un peso libero di cadere. Misuri il tratto percorso dal peso e annoti la temperatura finale T_B dell'acqua; (indicala con trasformazione 1). Poi fai la stessa cosa mettendo l'acqua a temperatura T_A in contatto con una sorgente di calore finché non raggiungi la stessa temperatura finale T_B .; (trasformazione 2).



Nel primo caso (1) il lavoro fatto sul sistema è diverso da zero e non c'è stato passaggio di calore. Nel secondo caso (2) c'è stato passaggio di calore, ma nessun lavoro macroscopico è stato fatto sul sistema. Eppure lo stato finale dell'acqua è esattamente lo stesso!. Varia pure anche la temperatura dei due stati A e B e annota il lavoro fatto dalla forza di gravità e il calore trasmesso; scoprirai che il rapporto L/Q

resta costante.

Questo indica senza ombra di dubbio che si può arrivare, da uno stato iniziale, allo stesso stato finale o trasferendo del calore, o facendo un lavoro meccanico sul sistema.

Ne deriva una equivalenza del lavoro con il calore: equivalenza che già noi abbiamo sottolineato nel capitolo precedente sfruttando la nostra conoscenza "moderna" del mondo microscopico!.

Nota

Visto che il calore o il lavoro fanno più o meno la stessa cosa, è bene misurarli anche nello stesso modo. Storicamente si usava per il calore la "caloria" e per il lavoro il "Joule" ; Joule stabilì in uno esperimento, come quello appena descritto, il coefficiente 'J' di conversione ¹

¹ Joule non ebbe il coraggio di usare la stessa unità definita per il lavoro; probabilmente non credeva ad una perfetta identità tra lavoro e calore!



1) $L = JQ$ dove $J = 4.184 \text{ J/Cal}$ (leggi 4.18 Joule per caloria)

Il lavoro corrisponde ad una caloria è detto ***l'equivalente meccanico della caloria***.

Ma quello che è più importante è riconoscere che *il Joule o la caloria sono di fatto la stessa cosa.*

Oggi si misura tutto in Joule!

Ecco perchè si diceva che la *cal* è una unità oggi "illegale"!

L'analisi dell'esperimento

Dunque, ritornando alle due trasformazioni di sopra,

1. in formula $L_1 = Q_2$: cioè il lavoro fatto nella trasformazione 1 è identico al calore trasmesso nella trasformazione 2.
2. ed è anche vero che $Q_1 = L_2$ che sono nel nostro caso ambedue nulli. Sommiamo le due espressioni e otteniamo:

2) $L_1 + Q_1 = L_2 + Q_2$

la 2) generalizza il concetto. Così scritta afferma che potremmo avere una trasformazione in cui si raggiunge lo stesso stato finale seguendo cammini più disparati! Per esempio si potrebbe agitare l'acqua per un po' con le palette e dopo riscaldandola con una sorgente di calore; cioè si raggiungerebbe lo stato finale con una trasformazione in due passi in cui sia il lavoro che il calore sono diversi da zero. Che è possibile e facilmente comprensibile una volta che abbiamo stabilito che in ciascun passo una quantità di lavoro o una equivalente quantità di calore innalza la temperatura del sistema dello stesso valore.

Ma la relazione 2) ha una portata più generale poiché vale per i casi termodinamici più complessi. Prendiamo un gas e passiamo da uno stato iniziale A ad un finale B con volume maggiore, con trasformazioni reversibili o no. Per esempio:

- trasformazione 1; prima scaldiamo a volume costante (riscaldamento isocoro $L=0, Q>0$) fino ad uno stato intermedio C' e poi lasciamo espandere adiabaticamente per raggiungere lo stato B ($L<0, Q=0$), oppure
- trasformazione 2: prima espandiamo adiabaticamente fino ad uno stato intermedio C e poi riscaldiamo a volume costante.

L'esperienza ha mostrato che anche in tutti questi casi vale la 2). Naturalmente questo concetto è stato codificato classicamente nel primo principio della termodinamica:

Primo principio

La somma $L+Q$ del lavoro fatto su di un sistema e del calore fornito al sistema dipende solo dagli stati iniziale e finale, e non dalla trasformazione.

Nota cosa si sta affermando: le quantità L e Q che separatamente dipendono dalla trasformazione, sommate insieme non dipendono dalla trasformazione. Anzi se immaginiamo un trasformazione ciclica (chiusa), cioè si parte dallo stato A, si va a B e poi lungo una trasformazione inversa si torna ad A la somma $L+Q=0$, è nulla!

Ci ricorda quanto dicemmo al tempo dei campi conservativi, il lavoro fatto lungo un cammino (qui chiamato trasformazione) non dipende dal cammino, ma solamente dai punti di partenza e di arrivo. Anche allora concludemmo che il lavoro fatto dalle forze del campo su di un cammino chiuso era nullo!

Allora introducemmo una funzione, che battezzammo potenziale. Questa funzione è in grado di fornirci il lavoro tra due punti iniziale e finale, semplicemente calcolando la differenza tra i due valori che essa prende nei due punti suddetti.

Oggi faremo esattamente la stessa cosa. Poiché *la quantità $L+Q$ non dipende dal cammino noi*



introduciamo una funzione di stato $U(V,P,T)$ che ci fornirà la somma $L+Q$ per una qualsiasi trasformazione, come differenza tra i due valori che essa assume sugli stati finale e iniziale.

3) $\Delta U = U(B)-U(A) = (L+Q)_{AB}$ dove con A o B si indica la terna di variabili di stato (V,P,T)

La funzione U ha le dimensioni di una energia e viene chiamata *energia interna* del sistema. Come nel caso del potenziale, essa è definita a meno di una costante additiva, che è però inessenziale, visto che a noi occorre solo conoscere la variazioni tra uno stato e l'altro. La funzione U poiché dipende solo dagli stati di partenza e di arrivo, fornisce per differenza la variazione dell'energia interna tra i due stati di partenza e di arrivo indipendentemente dal tipo di trasformazione, reversibile o non, impiegata nella trasformazione.

Energia interna

Non possiamo dimenticarci di notare che la funzione U alla fine corrisponde alla energia "cinetica totale" di tutte le nostre molecole, come oggi ben sappiamo e nel capitolo precedente (32.1) abbiamo infatti calcolato la *differenza di energia interna tra i due stati utilizzando solo la temperatura*, perché secondo la teoria cinetica moderna, l'energia interna delle particelle è funzione solo di T .

I nostri scienziati antichi erano ignari della costituzione intima della materia, tuttavia arrivarono essenzialmente allo stesso concetto per via del tutto sperimentale e dopo attente osservazioni!!

Qui entra in gioco il secondo e forse più famoso

Secondo esperimento di Joule.

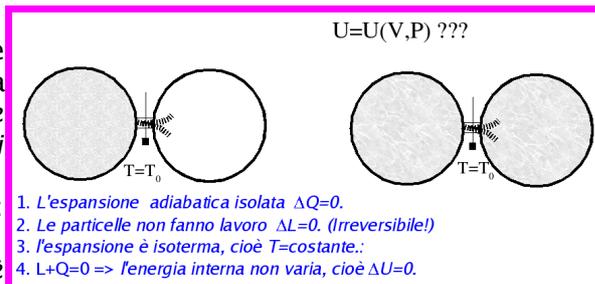
Per prima cosa osserviamo che la funzione di stato, visto il legame tra P,V e T , dipende non da tre variabili, ma da solo due variabili e quindi $U(V,T)$ è una possibile scelta.

Joule escogitò il modo per capire la vera dipendenza di U dalle variabili di stato.

Egli costruì due ampolle di vetro connesse da un tubetto interrotto da un rubinetto. Le ampolle erano isolate rispetto al resto del mondo (approssimativamente). In una ampolla mise del gas a temperatura T , nell'altra fece il vuoto.

Aprì il rubinetto e lasciò il gas liberamente espandersi nell'altra ampolla, poi misurò la temperatura delle due ampolle e scoprì che era rimasta la stessa di prima entro gli errori sperimentali.

Ecco che cosa si può asserire classicamente:



1. *L'espansione è del tipo isolata, cioè $\Delta Q=0$.*
2. *Le particelle non fanno lavoro perché si espandono nel vuoto, cioè $\Delta L=0$. (Irreversibile!)*
3. *Visto che la temperatura rimane fissa, l'espansione è isoterma, cioè $T=costante$.*
4. *Visto che non c'è lavoro, né passaggio di calore, l'energia interna non varia, cioè $\Delta U=0$.*

.....Un bel record di zeri; segue:

*Poiché i due stati iniziale e finale hanno in comune solo la temperatura, sperimentalmente si può dire che **l'energia interna di un gas perfetto dipende solo dalla temperatura del gas e non dipende dal volume, né dalla pressione.***

Allora $U = U(T)$ è la definizione di U , ma quale è la sua dipendenza da T .

Dipendenza di U da T



Immagina di conoscere la capacità termica C_v di una mole di un gas e supponi anche che esso sia costante in un certo intervallo di temperature.

Ora a volume costante (contenitore ben rigido) riscaldi quel gas aumentandogli la temperatura ad un valore $T_0+\Delta T$. è una trasformazione isocora con lavoro nullo, ma con un passaggio di calore Q non nullo. Per quanto si è capito dai paragrafi precedenti, scrivi che $\Delta U = Q$ visto che il lavoro è nullo (vedi la 3).

Ma sai bene che $Q=C_v \Delta T=\Delta U$ da cui al limite $\frac{dU}{dT}=C_v=nc_v$

se integri a partire da un valore arbitrario della temperatura T_0 ottieni

$$U-U_0=C_v(T-T_0)=nc_v(T-T_0)$$

come variazione della temperatura interna rispetto ad uno stato con temperatura T_0 .

Alla fine definiamo semplicemente

4)
$$U=nc_v T$$

con la eventuale costante additiva posta a zero.

D'altra parte, ricordando che l'energia interna di un gas perfetto deriva dalla energia cinetica media delle sue particelle e che l'energia cinetica media è legata alla temperatura 30.8, si predice per la capacità termica molare:

$$U=E=n N_A E_c = \frac{3}{2} n R T = n c_v T \quad segue \quad c_v = \frac{3}{2} R \approx 2.98 \text{ cal } T^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Questo è un risultato in buono accordo con i valori sperimentali per i gas monoatomici He,Ar,Ne.. lontani dalla temperatura critica.

Per i gas a più gradi di libertà (quelli biatomici per esempio: H₂,N₂,O₂...) che hanno 5 gradi di libertà, il calore specifico tra 50° e 500° gradi Kelvin previsto, è

5)
$$c_v = \frac{5}{2} R \approx 4.9 \text{ cal } T^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Per capire questo punto, rileggiamo il capitolo 30 e precisamente là dove si parla di ripartizione dell'energia.

"se due sistemi sono all'equilibrio termico fra di loro, l'energia cinetica, quella di traslazione + rotazione, è proporzionale al numero di gradi di libertà delle molecole."

Ecco quello che accade: un gas monoatomico, con tre gradi di libertà, riscaldato a volume costante, trasforma il calore ricevuto in energia interna di traslazione delle particelle. Nel caso di un gas a 5 gradi di libertà solo 3/5 del calore assorbito va in energia cinetica di traslazione delle molecole, mentre 2/5 va in energia rotazionale e non contribuisce all'aumento macroscopico della temperatura del sistema. Questo spiega perché i gas costituiti da particelle a più gradi di libertà hanno una maggiore capacità di immagazzinare energia interna per unità di temperatura.

C'è anche un problema

In verità a temperatura più bassa dei 50°K anche i gas biatomici si comportano come quelli monoatomici, mentre ad alta temperatura, maggiore di 500°K addirittura tendono a 7/2R. Questo andamento del calore specifico in funzione di T è stato per lungo tempo un problema che è stato capito solo dopo la formulazione della meccanica quantistica.

e nel caso dei solidi?



Nel caso dei solidi l'andamento del calore specifico è ben bizzarro... tende a zero per $T \rightarrow 0$ e cresce asintoticamente verso un valore predetto dalla legge di Dulong Petit, $c_v = 3R \text{ cal/T}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

La teoria classica riesce a spiegare, entro il 10%, il valore su indicato. Intanto si parla di calore specifico a volume costante, come ci si aspetta per un solido. Immagina di schematizzare un solido come un insieme di atomi posizionati nello spazio in modo regolare e cristallizzati agli spigoli di figure geometriche spaziali ripetitive. Le posizioni relative sono determinate dalle forze mutue di interazione che definiscono il passo del reticolo cristallino e la forma geometrica. In realtà ogni atomo oscilla intorno alla sua posizione di equilibrio con tanta più energia quanta più è la energia interna accumulata. Un atomo è quindi un oscillatore atomico tridimensionale, isotropo o no, e ripartisce la sua energia tra i tre gradi di libertà (che in verità sono indipendenti), ma in parte in energia cinetica media e in parte in energia potenziale. D'altra parte, poiché l'energia cinetica media di un oscillatore è uguale alla energia potenziale, l'energia totale immagazzinata da un atomo ad una temperatura T è:

$$\frac{3}{2}kT + \frac{3}{2}kT = 3kT \quad \text{il doppio di quella aspettata in un modello a gas monoatomico!}$$

Da qui segue il valore teorico aspettato $c_v = 3R$ per i solidi. Si definisce Θ la temperatura a cui un dato solido raggiunge entro il 10% il valore limite. Θ si chiama temperatura di Debye. ($\Theta = 90^\circ$ Pb, 270° Ag, 2000° Diamante)

Ari-capacità termica

Sin qui abbiamo lavorato a volume costante. Ma quanto vale il calore specifico a pressione costante?

Questo si misura ancora come $c = \Delta Q / n \Delta T$!

Dobbiamo subito notare che la quantità di calore fornita al sistema per farlo salire di temperatura, a pressione costante, è maggiore di quanto spendiamo nel caso del volume costante. Infatti:

$$c_p = \frac{\Delta Q}{n \Delta T} = \frac{\Delta U + P \Delta V}{n \Delta T} = \frac{\Delta U}{n \Delta T} + \frac{nR \Delta T}{n \Delta T} = c_v + R$$

3) $con \quad L = -P \Delta V$

poiché oltre al calore necessario per far crescere l'energia interna corrispondente al salto in temperatura, occorre fornire anche il calore per fare il lavoro del pistone! Mi sembra che tutto torni proprio al suo posto!