

Calore

calore $\stackrel{\text{def}}{=}$ **energia trasferita** fra un corpo (sistema) e ambiente circostante a causa di una **differenza di temperatura**

1. **temperatura**: osservabile che determina **direzione flusso** di calore [da T_{maggiore} a T_{minore}]
2. **calore**: forma di **energia** scambiata tra due corpi a diversa temperatura
3. la **parità di temperatura** blocca il trasferimento di calore
4. la **temperatura** non misura la quantità di calore

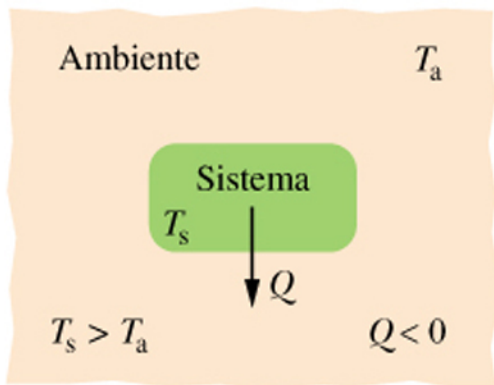


unità di misura

caloria = quantità di calore necessaria per aumentare la temperatura di 1 g di acqua da 14.5° a 15.5°C

$$1 \text{ cal} = 4.186 \text{ J}$$

equivalente meccanico
del calore

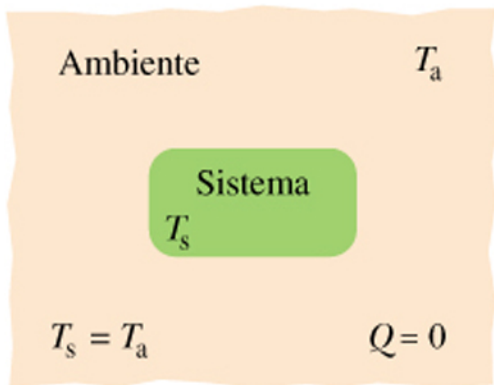


(a)

$$T_s > T_a$$

il sistema **cede** calore
energia **esce** dal sistema
[finchè si ristabilisce equilibrio]

$$Q < 0$$

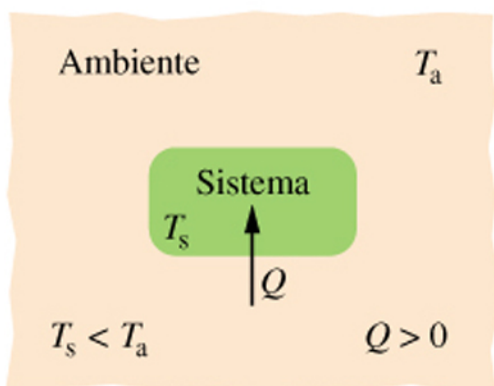


(b)

$$T_s = T_a$$

sistema e ambiente
in **equilibrio**

$$Q = 0$$



(c)

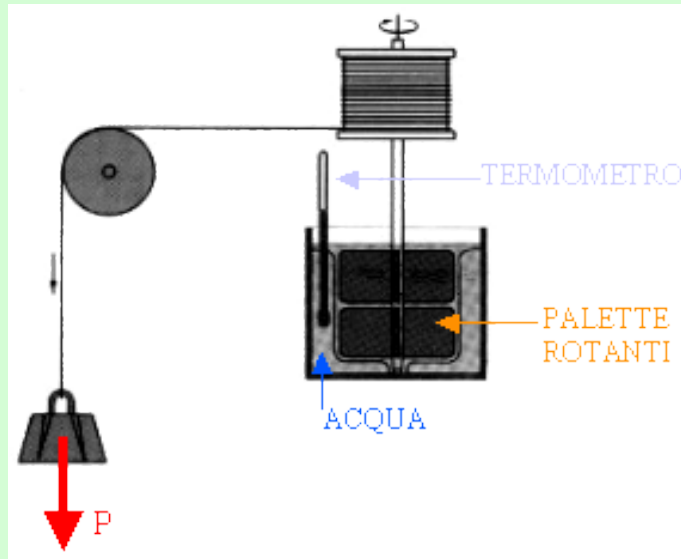
$$T_s < T_a$$

il sistema **assorbe** calore
energia **entra** nell sistema
[finchè si ristabilisce equilibrio]

$$Q > 0$$

Q = quantità di **calore scambiata**

Esperimento di Joule



apparato:

- ▶ **calorimetro** ad acqua isolato termicamente
- ▶ **sistema di palette** collegate mediante carrucola ad un peso

1. trasformo **energia potenziale gravitazionale** in **lavoro** sulle palette [contro le forze di attrito dell' acqua]
2. **dissipo energia** fornita alle palette in attrito e turbolenza del fluido
3. all' equilibrio: osservo **innalzamento temperatura** dell' acqua
4. ottengo stesso risultato **riscaldando** direttamente **acqua**

ho trasformato **lavoro meccanico** in **energia termica**

$$1 \text{ cal} = 4.186 \text{ J}$$

in **fisiologia**:

caloria = unità di misura **quantità** di **energia utilizzabile** contenuta negli **alimenti**

[si misura tale energia **bruciando** le **sostanze alimentari** in presenza di **ossigeno**, per mezzo di un calorimetro:

si cede il calore a acqua
si misura innalzamento T acqua]

in campo **nutrizionale**:
si impiega un multiplo caloria:

chilocaloria

$1 \text{ kcal} = 10^3 \text{ cal} = 1 \text{ Cal}$

chiloJoule

$1 \text{ kJ} = 10^3 \text{ J}$

Cibo	Apporto calorico
1 g lipidi	9 kcal
1 g glicidi	4 kcal
1 g proteine	4 kcal
100 g pasta	358 kcal
100 g riso	353 kcal
100 g pane	271 kcal
100 g pollo	188 kcal
100 g salame	467 kcal
100 g sogliola	88 kcal
100 g pomodori	88 kcal
100 g lattuga	21 kcal
100 g olio oliva	910 kcal
100 g burro	773 kcal
1 bicc. Coca Cola	100 kcal
1 bicc. di vino	120 kcal
100 g cioccolato f	607 kcal

esempio:

donna 60 kg, 20 anni

studentessa universitaria

metabolismo basale

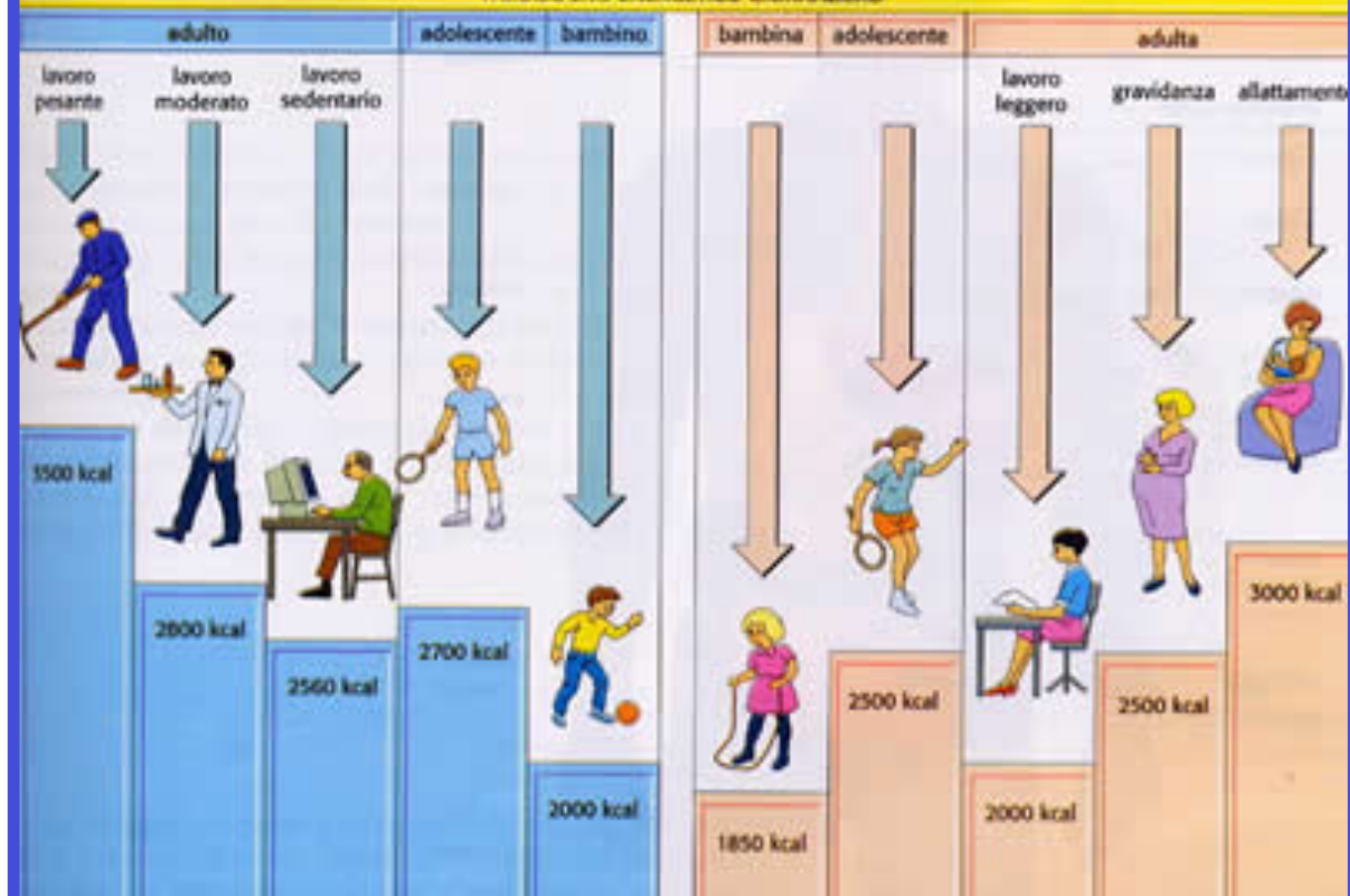
[energia minima richiesta da organismo in stato di riposo]

1378 kcal

fabbisogno energetico

2320 kcal

FABBISOGNO ENERGETICO GIORNALIERO



Attività (1 ora)	calorie (Kcal/h)
Faccende domestiche	160-320
Ballo (lento)	200-340
Ballo (da discoteca)	400-1000
Bicicletta (andatura lenta)	200-320
Bicicletta (andatura veloce)	400-640
Calcio	500-800
Camminare (tranquillamente)	160-240
Camminare (speditamente)	280-360
Correre	600-1000
Cucinare	120-220
Giardinaggio	140-360
Ginnastica dolce	280-440
Ginnastica energica	400-700
Guidare l'automobile	100-150
Jogging (corsa lenta)	400-600
Lavoro in ufficio	140-300
Leggere	30-50
Nuotare senza soste	400-800
Sciare (velocità)	400-700
Stare in piedi rilassati	40-60
Stare seduti rilassati	30-50
Stirare	120-180
Tennis (palleggi)	320-560
Body Building	250-600

Calore Specifico

La **quantità** di **calore** necessaria per aumentare la **temperatura** di una data sostanza dipende dalla sostanza

calore specifico

[quantità di calore per unità di materia per unità di T]

$$c \stackrel{\text{def}}{=} \frac{Q}{m\Delta T} \Rightarrow Q = cm\Delta T$$

Il valore di **c** dipende dalle condizioni sperimentali soprattutto per i **gas**

[**c_p** = c.s. a **pressione** costante, **c_v** = c.s. a **volume** costante]

Calori specifici per alcune sostanze a temperatura ambiente

Sostanza	Calore specifico		Calore specifico molare
	cal/(g · K)	J/(kg · K)	J/(mol · K)
<i>Solidi elementari</i>			
Piombo	0.0305	128	26.5
Tungsteno	0.0321	134	24.8
Argento	0.0564	236	25.5
Rame	0.0923	386	24.5
Alluminio	0.215	900	24.4
<i>Altri solidi</i>			
Ottone	0.092	380	
Granito	0.19	790	
Vetro	0.20	840	
Ghiaccio (−10 °C)	0.530	2220	
<i>Liquidi</i>			
Mercurio	0.033	140	
Alcol etilico	0.58	2430	
Acqua di mare	0.93	3900	
Acqua	1.00	4190	

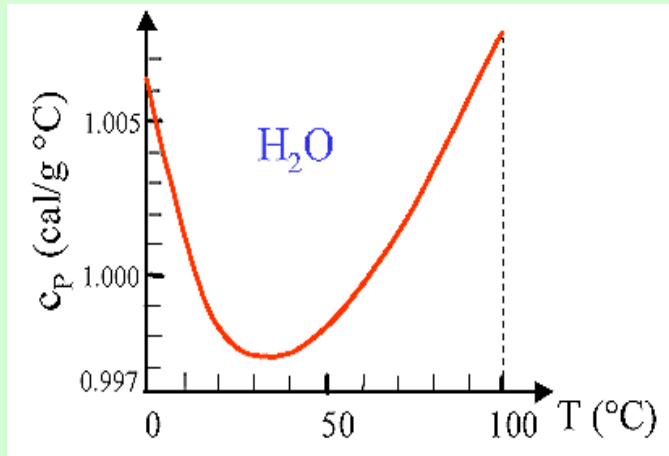
valore elevato !!

applicazione

Il **calore specifico** dell' **acqua**

[1 Cal/g °C a 14.5 °C e 1 atm]

è **superiore** a quello della maggior parte delle altre **sostanze**



dipende
dalla temperatura
[scala molto ampliata]

$\approx 1 \text{ Cal/g } ^\circ\text{C}$



mari e laghi
stabilizzano la
temperatura dell' ambiente
a causa dell' alto calore specifico
[capacità termica] dell' acqua

meccanismo:

- ▶ in inverno il mare si raffredda
- ▶ rilascia calore all' ambiente
- ▶ venti trasportano calore verso terra

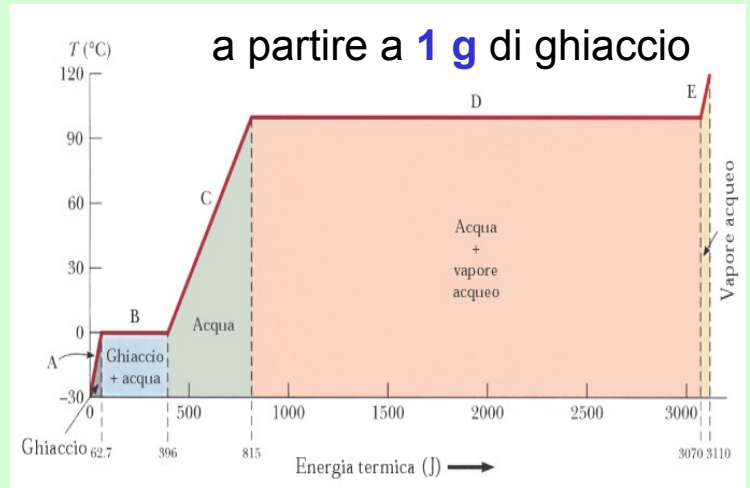
Calore Latente e Cambio di Fase

non sempre l' **energia** assorbita/ceduta da un corpo corrisponde ad una variazione di **temperatura**

cambio di fase:

energia trasferita
modifica **struttura**
della sostanza

solido $\rightleftharpoons$ liquido
liquido $\rightleftharpoons$ gas



calore necessario
per **cambio di fase**

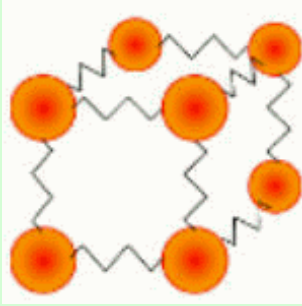
$$Q = \pm mL$$

L = calore latente
[di fusione, di evaporazione]

Alcuni valori di calore latente

Sostanza	Fusione		Evaporazione	
	Punto di fusione (K)	Calore latente di fusione L_F (kJ/kg)	Punto di ebollizione (K)	Calore latente di evaporazione L_V (kJ/kg)
Idrogeno	14.0	58.0	20.3	455
Ossigeno	54.8	13.9	90.2	213
Mercurio	234	11.4	630	296
Acqua	273	333	373	2256
Piombo	601	23.2	2017	858
Argento	1235	105	2323	2336
Rame	1356	207	2868	4730

Solido



le molecole **non** sono immobili nello spazio
oscillano attorno posizione di equilibrio
[continua agitazione]

forti legami tengono unite le molecole [forma e volume del solido sono ben definiti]

oscillazione delle molecole aumenta con energia termica

[temperature elevate: oscillazioni ampie
temperature inferiori: oscillazioni ridotte]

Al punto di fusione: oscillazioni così ampie da permettere agli atomi di muoversi in **nuove posizioni**

[**indebolisco i legami**, fase liquida disordinata]

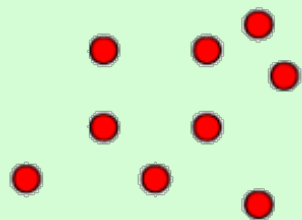
Liquido

molecole legate tra loro da forze più **deboli**
[un liquido non possiede una forma propria]

Al punto di evaporazione: separo le molecole compiendo lavoro (energia) contro forze attrattive molecolari

[**rompo i legami**, fase gassosa di moto casuale]

Gas



molecole godono **estrema libertà** di movimento
[moto casuale che aumenta con energia termica]
grande distanza media fra atomi/molecole

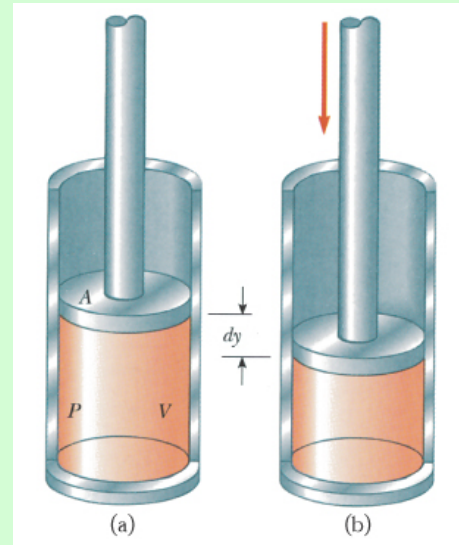
$$L_{\text{vaporazione}} \gg L_{\text{fusione}}$$

Trasformazioni Termodinamiche

[sistema di riferimento: gas perfetto]

Apparato sperimentale:

- ✗ recipiente isolato termicamente
- ✗ n moli gas perfetto monoatomico
- ✗ pistone [per regolare p]
- ✗ termometro [misuro T in K]
- ✗ sistema di riscaldamento



ogni **trasformazione termodinamica** effettuata dal/sul gas
è rappresentabile nel **piano p-V**

lavoro fatto dal gas

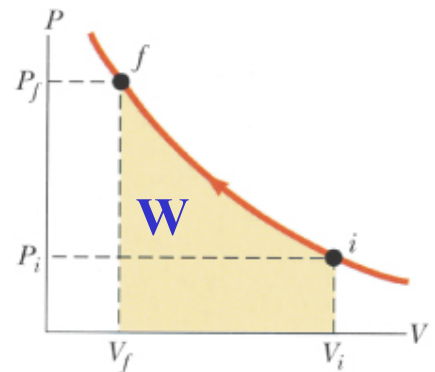
$W > 0$ lavoro fatto **dal** gas verso l'esterno

$W < 0$ lavoro fatto **sul** gas dall'esterno

$$\begin{aligned} dW &= \vec{F} \cdot d\vec{r} = F\vec{j} \cdot dy\vec{j} \\ &= F dy = pA dy = p dV \end{aligned}$$

$$W = \int_{V_i}^{V_f} p dV$$

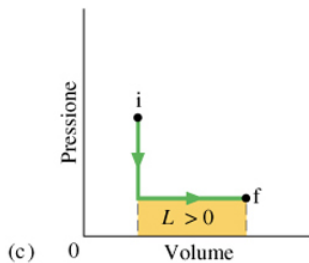
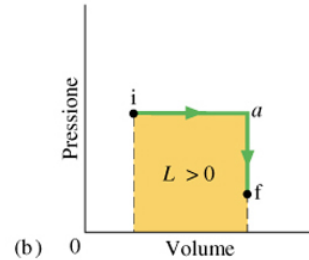
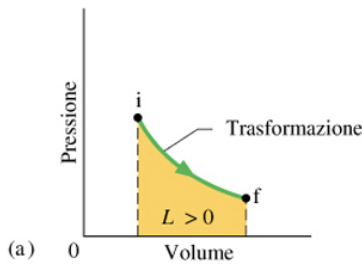
area sottesa dalla curva
nel diagramma **p-V**



devo conoscere come varia **p**
durante la trasformazione

Attenzione ai segni nel calcolo del lavoro!!!

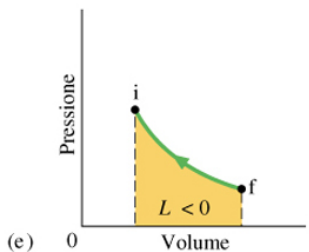
considero una trasformazione da **i** ad **f**
area sottesa = **lavoro** compiuto **dal** sistema



il lavoro W è positivo

gas si espande

aumenta il volume spingendo il pistone
[**gas compie lavoro**]

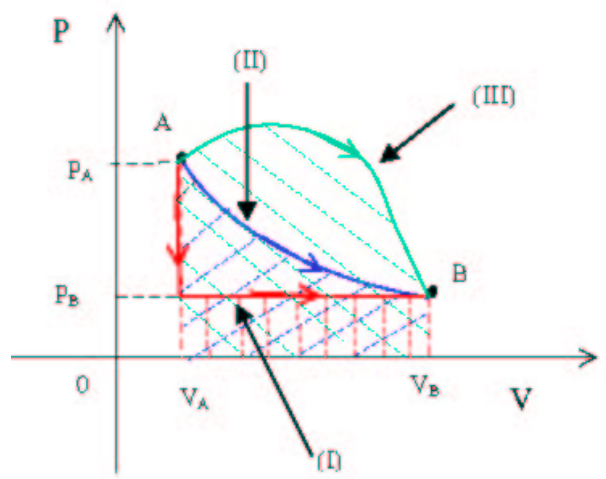


il lavoro W è negativo

gas è compresso

pistone diminuisce il volume
[**pistone compie lavoro**]

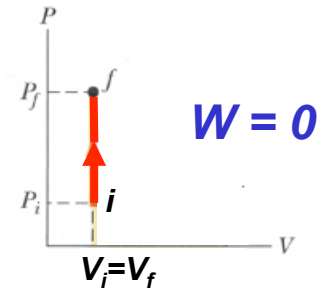
il **lavoro** svolto **da/sul** gas dipende dal **percorso**



esempi

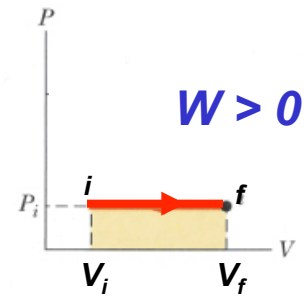
- riscaldamento a **volume costante**
[tengo fisso il pistone]

$$p = \frac{nR}{V} T \quad \begin{array}{l} \text{se } T \text{ aumenta} \\ p \text{ aumenta} \end{array}$$



- espansione a **pressione costante**
[mantengo pressione su pistone costante]

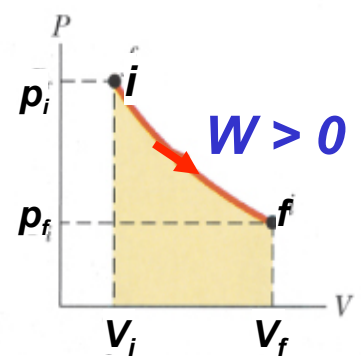
$$W = \int_{V_i}^{V_f} p \cdot dV = p \int_{V_i}^{V_f} dV = p(V_f - V_i) > 0$$



- espansione **isoterma**
[mantengo temperatura costante con termostato]

$$p = nRT \frac{1}{V} \quad pV = \text{costante}$$

$$W = \int_{V_i}^{V_f} p \cdot dV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i} > 0$$



ANCHE il **calore** **Q** assorbito dal gas **dipende dal percorso**

Primo Principio della Termodinamica

[generalizzazione conservazione energia meccanica
a sistemi microscopici]

considero come meccanismi di trasferimento d' energia
SOLO calore Q e lavoro W

se un sistema *assorbe* una quantità di *calore* Q e
compie una quantità di *lavoro* W
l' *energia interna* del sistema varia di una quantità ΔE_{int}

$$\Delta E_{int} = Q - W$$

per trasformazioni **infinitesime**

$$dE_{int} = dQ - dW$$



N.B. sebbene Q e W dipendano dal **percorso**
($Q-W$) **NON** dipende dal percorso,
quindi deve essere legata a cambiamento di
proprietà intrinseca del sistema (**energia interna**)

⇒ **misurati** o **calcolati** Q e W in una trasformazione
trovo ΔE_{int} con il primo principio

Attenzione ai segni !!!

se W = lavoro fatto **sul** gas

$$\Delta E_{int} = Q + W$$

se W = lavoro fatto **dal** gas

$$\Delta E_{int} = Q - W$$

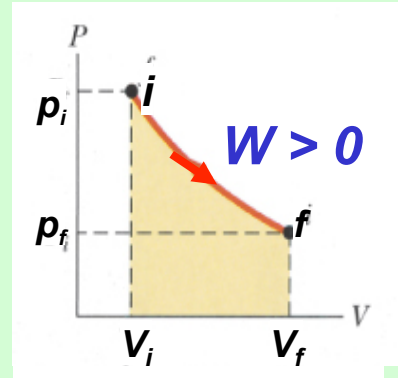
applicazioni I Principio

- trasformazioni **isoterme** [$T = \text{costante}$]
- trasformazioni **isocore** [$V = \text{costante}$]
- trasformazioni **isobare** [$p = \text{costante}$]
- trasformazioni **adiabatiche** [$Q = 0$]
- trasformazioni **cicliche** [$\text{stato}_{\text{iniziale}} = \text{stato}_{\text{finale}}$]

trasformazioni isoterme

$$\Delta E_{\text{int}} = 0$$

energia interna
dipende solo da **T**:
[$E_{\text{int}} = 3/2 nRT$
In gas monoatomico]



$$Q = W = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

NON ho aumento di **T** perché energia **Q** che viene **assorbita** viene **spesa** dal gas in **lavoro**

**processo in parte utilizzato da
macchine termiche:**

trasformo **energia microscopica** (**calore**)
in **energia macroscopica** (**lavoro meccanico**)



trasformazioni a volume costante [isocore]

mantengo il **volume costante**

$$W = 0 \Rightarrow \Delta E_{\text{int}} = Q$$

- ▶ se $Q > 0$ [gas assorbe energia]
 $\Delta E_{\text{int}} > 0$ temperatura aumenta
- ▶ se $Q < 0$ [gas cede energia]
 $\Delta E_{\text{int}} < 0$ temperatura diminuisce

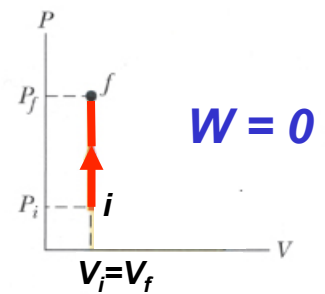


utilizzo espressione **energia interna**

$$\Delta E_{\text{int}} = \frac{3}{2} nR\Delta T$$
$$\frac{3}{2} nR\Delta T = nc_V\Delta T$$

$$c_V = \frac{3}{2} R$$

gas-monoatomico



$$\Delta E_{\text{int}} = \frac{3}{2} nRT = nc_V\Delta T$$

sempre vera !!!

esempio:

lattina di spray su fonte di calore

V = costante

$Q > 0$

$\Delta E_{\text{int}} > 0$

aumenta **temperatura**
aumenta **pressione**

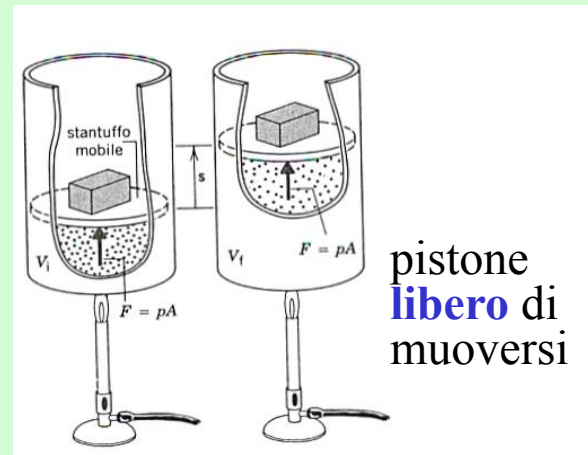
lattina esplode !



$$p = \frac{2}{3} \frac{N}{V} K$$
$$K = \frac{3}{2} k_B T$$

trasformazioni a pressione costante [isobare]

$$\Delta E_{\text{int}} = Q - W$$
$$= c_P n \Delta T - p \Delta V$$



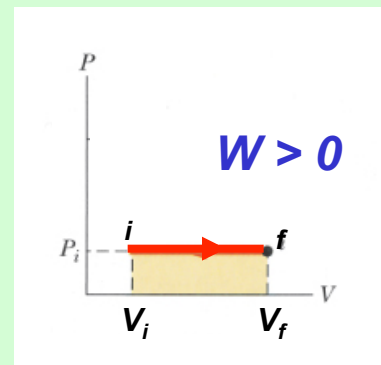
applico **equazione di stato** gas perfetti
e espressione **energia interna**

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

$$\Delta E_{\text{int}} = \frac{3}{2} n R \Delta T$$

$$\frac{3}{2} n R \Delta T = c_P n \Delta T - n R \Delta T$$

$$\frac{3}{2} R = c_P - R$$



$$c_P = \frac{5}{2} R$$



$$c_P = c_V + R$$

legge di Mayer

gas monoatomico

N.B. si ottiene sempre $c_P > c_V$

in una trasformazione a **p costante**
parte della energia **Q** assorbita deve essere spesa
in **lavoro meccanico**

R = c_P - c_V costante universale dei gas acquista significato
fisico come differenza di calori specifici

trasformazioni adiabatiche

[sistema **isolato**: **NON** scambio di **calore**]

$$Q = 0 \Rightarrow \Delta E_{\text{int}} = -W$$

- ▶ se $W > 0$ [gas compie lavoro: **espansione**]
 $\Delta E_{\text{int}} < 0$ temperatura diminuisce
- ▶ se $W < 0$ [gas subisce lavoro: **compressione**]
 $\Delta E_{\text{int}} > 0$ temperatura aumenta

in ingegneria:

- **espansione** di gas caldi in motori a combustione
- **compressione** nei motori diesel

applico **equazione di stato** gas perfetti

$$pV = nRT$$

$$d(pV) = d(nRT)$$

$$Vdp + pdV = nRdT$$

e espressione **calore specifico**

$$dE_{\text{int}} = nc_V dT = -dW = -pdV$$

$$dT = -\frac{pdV}{nc_V}$$

$$Vdp + pdV = -\frac{R}{c_V} pdV = -\frac{(c_P - c_V)}{c_V} pdV$$

divido ambo i membri per **pV**

$$\frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} = -\frac{(c_P - c_V)}{c_V} \frac{dV}{V} = \frac{dV}{V} - \frac{c_P}{c_V} \frac{dV}{V} = \frac{dV}{V} - \gamma \frac{dV}{V}$$

$$\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$$

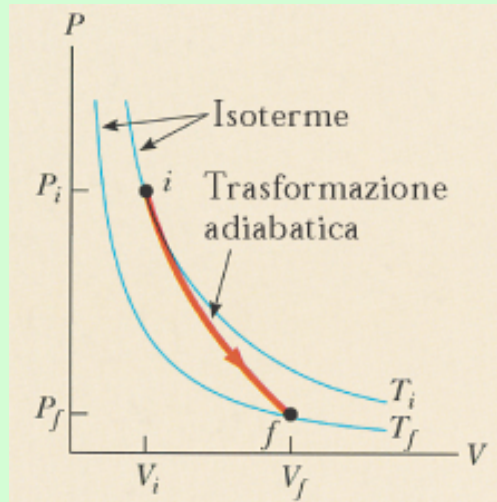
integro:

$$\ln p + \gamma \ln V = \text{costante}$$

$$pV^\gamma = \text{costante}$$

isoterma $pV = \text{costante}$

adiabatica $pV^\gamma = \text{costante}$ $\gamma = \frac{c_P}{c_V} = \frac{c_V + R}{c_V} > 1$



la curva **adiabatica** è più ripida di una **isoterma**

espressione alternativa per adiabatica:

$$p_i(V_i)^\gamma = p_f(V_f)^\gamma$$
$$T_i(V)_i^{\gamma-1} = T_f(V_f)^{\gamma-1}$$

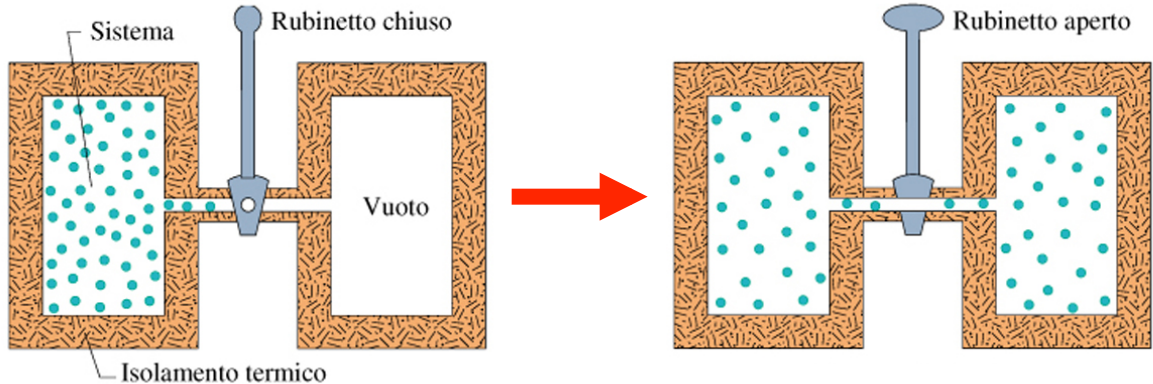
i = stato iniziale
f = stato finale

ove si è utilizzata **eq. stato** gas perfetti

$$pV = nRT$$

una trasformazione **adiabatica** particolare: espansione libera di un gas

processo irreversibile



gas imprigionato inizialmente in metà **camera doppia** isolata occupa entrambe le parti della camera dopo apertura rubinetto

$$Q = 0$$

sistema isolato

$$W = 0$$

nessuno compie lavoro

$$\Delta E_{\text{int}} = 0$$

in **gas perfetti**:

E_{int} dipende solo da **T**

quindi **NON** ho variazione di **T**
in espansione libera adiabatica

trasformazioni cicliche

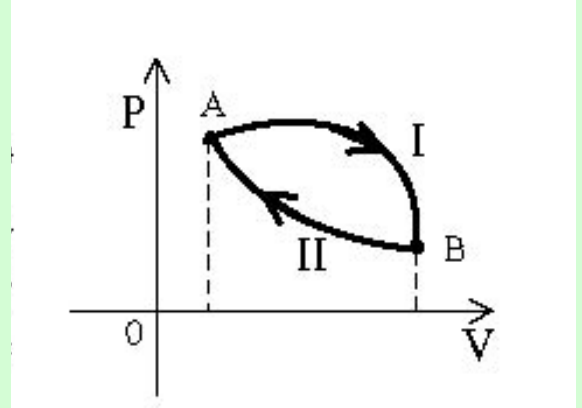
[stato finale coincide con stato iniziale]

seguo **due percorsi diversi**

$$\Delta E_{\text{int}} = 0$$

infatti E_{int} dipende solo dallo **stato** del **sistema**

$$Q = W$$

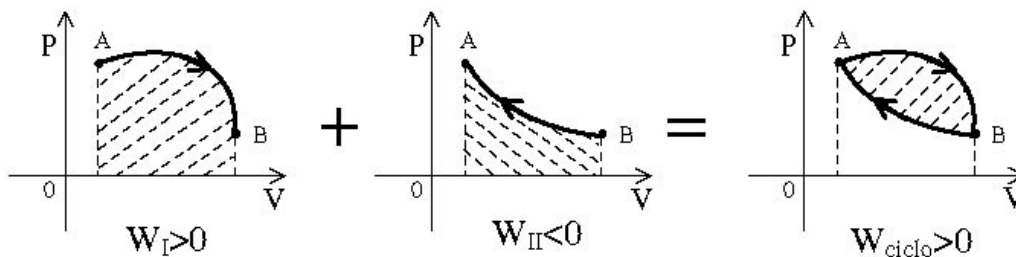


il **lavoro** fatto durante il ciclo è pari al **calore** assorbito

lavoro = area **racchiusa** dalla curva ciclica nel **piano pV**

$W > 0$ per ciclo percorso in **senso orario**

$W < 0$ per ciclo percorso in **senso anti-orario**



aumento **V**

diminuisco **V**

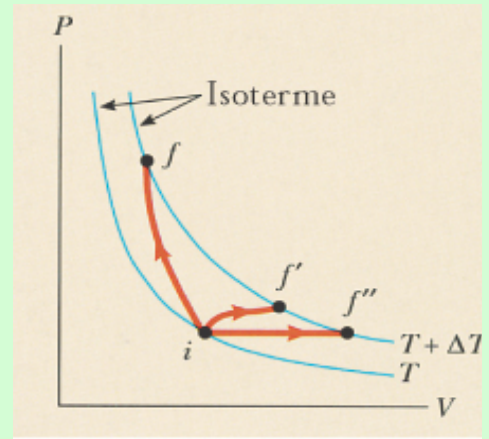
calori specifici molari di vari gas

energia necessaria per aumentare **T**
per **n moli** di gas dipende dal **percorso**

NON ho un **valore unico** per **Q**

$$Q = nc_V \Delta T \quad \text{volume costante}$$

$$Q = nc_P \Delta T \quad \text{pressione costante}$$



per gas **monoatomico** **teoria cinetica** dei gas prevede:

$$E_{\text{int}} = K = \frac{3}{2} nRT \quad [\text{ho solo } \textbf{energia cinetica}]$$

$$c_V = \frac{\Delta E_{\text{int}}}{n\Delta T} = \frac{3}{2} R = 12.5 \text{ J / mol} \cdot \text{K}$$

$$c_P = c_V + R = \frac{5}{2} R = 20.8 \text{ J / mol} \cdot \text{K}$$

$$\gamma = \frac{c_P}{c_V} = \frac{5}{3} = 1.67$$



$$c_V = \frac{3}{2} R$$

$$c_P = \frac{5}{2} R$$

per molecole **complesse** **equipartizione energia** prevede:

$$\frac{1}{2} k_B T \quad \text{di energia per } \textbf{ogni grado} \text{ di libert\`a} \\ [\text{traslazionale, rotazionale, vibrazionale, ...}]$$

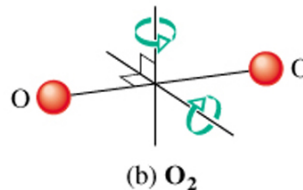
per gas **biatomico**:

$$E_{\text{int}} = K + E_{\text{rot}} = \frac{5}{2} nRT$$

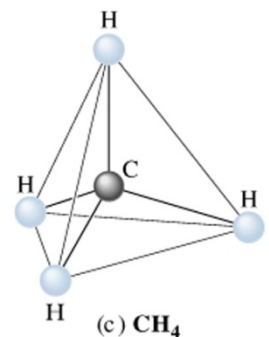
$$c_V = \frac{5}{2} R$$

$$c_P = c_V + R = \frac{7}{2} R$$

$$\gamma = \frac{c_P}{c_V} = \frac{7}{5} = 1.4$$



$$c_V = \frac{5}{2} R$$
$$c_P = \frac{7}{2} R$$



calori specifici

valori teorici

gas monoatomico

$$c_p = \frac{5}{2} R = 20.8 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$c_v = \frac{3}{2} R = 12.5 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3} = 1.67$$

gas biatomico

$$c_p = \frac{7}{2} R = 29.1 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$c_v = \frac{5}{2} R = 20.8 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{7}{5} = 1.4$$

valori sperimentali

TABELLA 17.3

Calori specifici molari di vari gas

	Calore specifico molare (J/mol · K) ^a			
	C_p	C_v	$C_p - C_v$	$\gamma = C_p/C_v$
Gas monoatomici				
He	20.8	12.5	8.33	1.67
Ar	20.8	12.5	8.33	1.67
Ne	20.8	12.7	8.12	1.64
Kr	20.8	12.3	8.49	1.69
Gas biatomici				
H ₂	28.8	20.4	8.33	1.41
N ₂	29.1	20.8	8.33	1.40
O ₂	29.4	21.1	8.33	1.40
CO	29.3	21.0	8.33	1.40
Cl ₂	34.7	25.7	8.96	1.35
Gas poliatomici				
CO ₂	37.0	28.5	8.50	1.30
SO ₂	40.4	31.4	9.00	1.29
H ₂ O	35.4	27.0	8.37	1.30
CH ₄	35.5	27.1	8.41	1.31

^a Tutti i valori eccetto quelli dell'acqua sono stati ottenuti a 300 K

sommario

Prima legge della termodinamica: casi particolari

$$\Delta E_{\text{int}} = Q - L$$

Trasformazione	Vincolo	Conseguenza
Isoterma	$\Delta E_{\text{int}} = 0$	$Q = L = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$
Adiabatica	$Q = 0$	$\Delta E_{\text{int}} = -L$
Isocòra	$L = 0$	$\Delta E_{\text{int}} = Q$
Ciclo chiuso	$\Delta E_{\text{int}} = 0$	$Q = L$
Espansione libera	$Q = L = 0$	$\Delta E_{\text{int}} = 0$

Calori specifici

gas monoatomico	$c_V = \frac{3}{2} R$	$c_p = \frac{5}{2} R$	$\gamma = 1.67$
gas biatomico	$c_V = \frac{5}{2} R$	$c_p = \frac{7}{2} R$	$\gamma = 1.40$