

# Fisica per Farmacia–Pia Astone. PARTE II

## (A.A. 2010/2011, Canale C (studenti P-Z))

### 1. Settima settimana, Ma 12 aprile - Ve 15 aprile. Lezioni 45-49

#### Calorimetria:

- (a) **Temperatura e calore:** dal livello percezionale/intuitivo alle definizioni operative. Cominciamo con la temperatura:
- Il concetto fisico di temperatura è un raffinamento della nostra percezione sensoriale del caldo e del freddo.
  - Le percezioni possono essere ingannevoli, in quanto noi siamo sensibili alla rapidità con cui assorbiamo o emettiamo calore attraverso la pelle: oggetti (verificabili strumentalmente) alla stessa temperatura ci appaiono più o meno caldi a seconda di quanto trasmettono il calore (es metalli o marmo rispetto a legno, plastica o polistirolo; gli oggetti metallici ci sembrano più freddi degli altri quando sono a temperatura inferiore alla nostra temperatura corporea, e a temperatura superiore ci sembrano più caldi, vedi es. in sauna). Famoso è il ‘chilly factor’ che dà la temperatura ambiente ‘percepita’ e dipende da umidità e velocità del vento.
  - Proposto esercizio per casa: “patata al cartoccio” (ossia in Alluminio, con il Domopack..) cotta nel forno a ( $200^{\circ}\text{C}$ ). Togliera dal forno prendendola per il lembo di sopra del Domopack che l’ avvolge. Brucia? Toccare poi la parte dove c’è la patata, o direttamente la patata stessa. Brucia?
  - I termometri sono basati sull’osservazione che alcuni corpi cambiano qualche loro proprietà al variare della temperatura, ad esempio i metalli variano le loro dimensioni, componenti elettrici possono cambiare corrente o tensione, etc. Il caso più famoso è quello del mercurio, che ha una forte espansione termica.
  - Per definire la scala termometrica è importante avere dei riferimenti. Si potrebbe usare un termometro di riferimento (in analogia al campione di kg), ma la scala oltre che arbitraria (e in principio non ci sarebbe niente di male) è difficilmente riproducibile.  
Osservazione della stabilità della temperatura in coincidenza con i cambiamenti di fase (ghiaccio  $\rightarrow$  acqua; ebollizione). Il caso dell’acqua è particolarmente comodo in quando le temperature di interesse sono tipiche dell’esperienza quotidiana. Scala centigrada (quella usuale). Assunzione di linearità dell’innalzamento della colonnina di mercurio;

### Calorimetria:

- (a) Alla base delle misure termometriche e degli scambi di calore c'è il **principio zero della termodinamica**: due corpi messi a contatto raggiungono la stessa temperatura (si termalizzano).
- (b) Per misurare la temperatura di un corpo dobbiamo mettere in contatto con esso il termometro ed attendere lo stabilizzarsi della temperatura (tipicamente, se il corpo è 'grande' il termometro raggiungerà la temperatura del corpo, ma in generale termometro e corpo raggiungeranno una temperatura comune di equilibrio – vedi poi lezione successiva).
- (c) Proprietà transitiva: se un termometro in equilibrio prima con  $A$  e poi con  $B$  misura lo stesso valore di temperatura, diremo che  $A$  e  $B$  sono alla stessa temperatura (e quindi in equilibrio termico), anche se alle nostre sensazioni uno dei due sembra più freddo dell'altro.
- (d) Scale celsius e fahrenheit. Notato che non solo lo 0 della scala è diverso, ma anche il  $\Delta T$ , ossia un grado celsius è diverso da un grado fahrenheit.  
T del ghiaccio che fonde =  $0^\circ \text{C} = 32^\circ \text{F}$ ;  
T dell'acqua che bolle =  $100^\circ \text{C} = 212^\circ \text{F}$ ;  
Da cui segue che  $T_F = 32 + T_C * 180/100$ .
- (e) Date 2 temperature diverse, ad esempio  $20^\circ \text{C}$  e  $80^\circ \text{C}$ , calcolate i 2 valori in Fahrenheit e il  $\Delta T_F$  (lasciato come esercizio).  
Soluzione:  $T_1 = 1.8 * 20 + 32 = 68^\circ \text{F}$ ,  $T_2 = 1.8 * 80 + 32 = 176^\circ \text{F}$   
 $\Delta T$  celsius =  $60^\circ \text{C}$ ,  $\Delta T$  fahrenheit =  $108^\circ \text{F}$ .
- (f) Introdotto il concetto di kelvin, come unità di misura della temperatura nel S.I. e notato 1) che non si dice "grado kelvin", ma solo "kelvin" (o K maiuscola); 2) che fra la scala kelvin e la scala celsius c'è solo una differenza di zero, dunque  $\Delta T_C = \Delta T_K$ ; 3) che la differenza di zero è tale che se parliamo di temperature molto alte, tipo  $10^5$ , non fa nessuna differenza pratica se la scala sia kelvin o celsius..
- (g) Temperatura "ambiente"  $27^\circ \text{C} = 300, \text{K}$
- (h) Relazione fra le tre scale:  $\frac{T_C}{100} = \frac{T_F - 32}{180} = \frac{T_K - 273.15}{100} =$
- (a) **Temperatura e calore**: Passiamo adesso al calore.
- Originariamente il concetto di calore è legato a quello di sorgente di calore, tipicamente fuoco o raggi solari.
  - Questa entità, ancora da definire operativamente, è quella che scalda i corpi, ovvero provoca variazioni di temperatura.
  - è un dato di fatto che esistono sorgenti di calore più o meno 'potenti' (nel senso colloquiale del termine, per ora), ovvero capaci di scaldare più o meno rapidamente i corpi (ovvero di 'fornire più o meno calore nell'unità di tempo').

- A parità di sorgente di calore, l'innalzamento di temperatura dipende dal tempo di funzionamento (a parte in corrispondenza delle transizioni di fase, come vedremo più avanti).
- La stessa sorgente di calore, tenuta in funzione lo stesso tempo, scalda diversamente sostanze diverse e, a parità di sostanza, scalda diversamente diverse quantità di quella sostanza (es. pentolino o pentolone d'acqua su fornello domestico):

$$\Delta T \propto Q \quad (1)$$

$$\Delta T \propto \frac{Q}{M} \quad (2)$$

$$\Delta T = \frac{Q}{cM}, \quad (3)$$

ove  $M$  è la massa del corpo,  $Q$  è la quantità di calore e  $c$ , legato al coefficiente di proporzionalità della (2), è il *calore specifico*, una proprietà del corpo che dipende anche dalla temperatura, e quindi andrebbe scritto come  $c(T)$  e quindi la (3) andrebbe riscritta come  $dT = dQ/(c(T)M)$ .

- Scrivendo il fattore di proporzionalità della (1) come  $1/C$ , definiamo la *capacità termica*  $C$  come

$$C = \frac{Q}{\Delta T} : \quad (4)$$

minore è lo sbalzo termico  $\Delta T$  a parità di calore assorbito, maggiore è la capacità termica del corpo. Analogia di capacità volumetriche assumendo recipienti circolari di diversa sezione: il recipiente più capiente è quello in cui il livello del liquido si innalza di meno a parità di liquido introdotto.

Analogia con la capacità in elettrostatica:

$$C = \frac{Q}{\Delta V} : \quad (5)$$

a parità di carica elettrica  $Q$  sulle armature del condensatore (di capacità  $C$ ), maggiore è la capacità e minore il  $\Delta V$ , ossia la differenza di potenziale fra le armature.

- Ovviamente  $C = cM$  e  $c = C/M$ .
- Definizione della *caloria* (cal): “quantità di calore per innalzare la temperatura di 1 g di acqua di un grado intorno a  $15^\circ\text{C}$ ” (ovvero da  $14.5^\circ\text{C}$  a  $15.5^\circ\text{C}$ ). *Caloria* (kcal = 1000 cal): idem per 1 kg di acqua. Nota: il valore di riferimento per definire la caloria è dovuto al fatto che  $c$  dipende dalla temperatura (piccola dipendenza, trascurabile per molte applicazioni pratiche e per i problemi didattici).

- Notiamo dalla (3) come tale definizione implica anche aver assunto unitario il calore specifico dell'acqua intorno a  $15^\circ\text{C}$ , infatti

$$1^\circ\text{C} = \frac{1 \text{ cal}}{c_{H_2O}(15^\circ\text{C}) 1 \text{ g}} \quad (6)$$

implica  $c_{H_2O}(15^\circ\text{C}) = 1 \text{ cal}/(\text{g}^\circ\text{C}) = 1 \text{ kcal}/(\text{kg}^\circ\text{C})$ .

Si noti come la capacità termica è misurata in  $\text{cal}/^\circ\text{C}$ .

- Ma il calore è una forma di energia, dunque nel SI si misura in joule. Dunque la C si misura in  $\text{joule}/^\circ\text{C}$  e c in  $\text{joule}/(\text{kg}^\circ\text{C})$ . Al posto del grado centigrado nel SI metteremo i kelvin, vedi sotto. Esiste ovviamente una equivalenza fra caloria e joule:  $1 \text{ cal} = 4.186 \text{ J}$ ;  $1 \text{ J} = 0.2389 \text{ cal}$  (vedremo l' "esperienza di Joule")

- (b) Termometro a gas a volume costante e scala K (kelvin).

Dispositivo standard per la definizione di una scala di temperatura. Grafico temperatura-pressione. Il K è una unità di base del SI: definito come  $1/273.16$  della differenza di temperatura fra lo zero assoluto e la temperatura del punto triplo (vd. sotto) dell' acqua.

Conversioni fra K e celsius e viceversa:  $T_k = T_c + 273.15$ .

0 assoluto = 0 K =  $-273.15^\circ\text{C}$ .

- (c) Punto triplo dell' acqua: solido-liquido-vapore possono coesistere solo ad una determinata temperatura  $T_3$  e pressione  $p = 0.006 \text{ atm} = 4.58 \text{ mmHg}$ .  $T_3 = 273.16 \text{ K} = 0.01^\circ\text{C}$ .

**Scambio termico** Scambio termico fra corpi (che formano un sistema termicamente isolato) a temperature iniziali diverse che raggiungono l'equilibrio termico (es due liquidi non reagenti miscelati in un thermos). Siano  $M_1$ ,  $c_1$  e  $T_1$  massa, calore specifico e temperatura iniziale del primo corpo;  $M_2$ ,  $c_2$  e  $T_2$ , per il secondo.

- Per il principio zero della termodinamica: i due corpi raggiungeranno una temperatura di equilibrio  $T_e$ .
- In assenza di sorgenti termiche, se un corpo si scalda, assorbendo calore. vuol dire che l'altro lo ha ceduto (in altre parole, l' energia si conserva):

$$Q_1 + Q_2 = 0 \quad (7)$$

$$c_1 M_1 \Delta T_1 + c_2 M_2 \Delta T_2 = 0 \quad (8)$$

$$c_1 M_1 (T_e - T_1) + c_2 M_2 (T_e - T_2) = 0, \quad (9)$$

da cui

$$T_e = \frac{c_1 M_1 T_1 + c_2 M_2 T_2}{c_1 M_1 + c_2 M_2} \quad (10)$$

$$= \frac{C_1 T_1 + C_2 T_2}{C_1 + C_2}. \quad (11)$$

(valida se non ci sono passaggi di stato, vedi dopo). La temperatura di equilibrio è pari alla media delle temperature iniziali pesate con le capacità termiche (e ovviamente la formula si può estendere all'equilibrio simultaneo fra  $n$  corpi, sempre non reagenti chimicamente).

### **Cambiamenti di fase :**

Fissata la pressione, avvengono ad una temperatura precisa.

Grafico di  $T(Q)$  per una massa di ghiaccio che da  $-20^\circ$  viene portata, fornendo calore, fino allo stato di vapore: rette di pendenza  $C$ , fuori dal passaggio di stato, "pianettoroli" durante i passaggi di stato.

Osservazioni varie: Cosa succede se si cuoce la pasta in alta montagna ? Come funziona la "pentola a pressione" ? Nota: sappiamo che la pressione diminuisce con la quota. Da ciò si ha che: a 1000 m l' acqua bolle a circa  $97^\circ$ , a 2000 m l' acqua bolle a circa  $93.5^\circ$ , a 3000 m l' acqua bolle a circa  $90^\circ$ .

### **Calore latente**

di fusione e di evaporazione. Durante una transizione di fase (acqua-ghiaccio, acqua-vapore) il sistema assorbe/cede calore senza cambiare la temperatura (esempio quotidiano acqua: che bolle in attesa che ci si decida a buttare giù la pasta). Valori per l'acqua: fusione  $\lambda = 80 \text{ cal/g}$ ; ebollizione:  $\lambda = 540 \text{ cal/g}$ .

Nota importante: il calore  $Q$  assorbito è positivo,  $Q$  ceduto è negativo. Nella equazione del bilancio energetico (somma di calore ceduto e assorbito in un sistema isolato è pari a 0) i termini del passaggio di stato, tipo  $\lambda m$ , devono essere scritti con segno positivo se rappresentano un calore che il corpo che fa il passaggio di stato assorbe (ghiaccio che diventa acqua, acqua che diventa vapore), con segno negativo se rappresentano un calore che il corpo che fa il passaggio di stato cede (acqua che diventa ghiaccio, vapore che diventa acqua)

### **Esercitazione:**

- (a) **Domande** Sapete perchè se in aereo aprite le scatoline della panna per caffè "spruzzano" (mentre se le aprite a Terra no) ?

Se butto un ferro da stiro rovente in una massa grande di acqua cosa succede ? Ovviamente la massa di acqua non cambia temperatura, ma localmente e rapidamente, attorno al ferro, ho un aumento alto di temperatura, tanto alto che una frazione di acqua circostante evapora ... Poi, all' equilibrio, la temperatura dell' acqua torna ad essere quella di prima (e il ferro direi che va solo buttato ... ma è stato sacrificato per la scienza ...)

- (b) **Calorimetria: esempio** 10 g di ghiaccio a  $-10^\circ\text{C}$  in 50 g acqua a  $20^\circ\text{C}$ :  $\rightarrow$  temperatura di equilibrio (altra informazione necessaria: calore specifico del ghiaccio, circa 1/2 di quello dell'acqua).

Spiegato e lasciato da fare il calcolo di  $T_e$  come esercizio. Il calore ceduto dai 50 g di acqua inizialmente a  $20^\circ\text{C}$  serve a: innalzare la temperatura del ghiaccio da  $T_g = -10^\circ\text{C}$  a  $0^\circ\text{C}$ ; far fondere il ghiaccio; innalzare la temperatura dell'acqua ottenuta dalla fusione del ghiaccio da  $0^\circ\text{C}$  a  $T_e$ . Il

bilancio energetico è:

$$0 = c_A M(T_e - T_A) + c_g M_g(0 - T_g) + \lambda M_g + c_A M_g(T_e - 0), \quad (12)$$

Ovvero, esplicitando il termine contenente il calore complessivo ceduto dall' acqua:

$$c_A M(T_A - T_e) = c_g M_g(0 - T_g) + \lambda M_g + c_A M_g(T_e - 0), \quad (13)$$

con  $c_A$  e  $c_g$  calori specifici di acqua e ghiaccio. Si deve ora esplicitare  $T_e$ , sono facili passaggi algebrici. Si ottiene  $T_e = 2.5^\circ\text{C}$ . L'acqua a temperatura ambiente ha perso 875 cal, delle quali: 50 sono servite a scaldare il ghiaccio, 800 a farlo fondere e 25 per portarlo a  $2.5^\circ\text{C}$ .

Il comportamento anomalo dell' acqua, fra 0 e  $4^\circ\text{C}$ . Perché gli stagni ghiacciano in superficie e non in profondità ?

Spiegato che volume e densità sono funzione della temperatura e che ciò che invece si conserva nel passaggio di stato è la massa  $m_G = m_A$  ossia  $V_G \rho_G = V_A \rho_A$ .

#### **Esercitazione:**

(a) **Calorimetria, prima domanda di un es. di esame:**

Un proiettile di piombo di massa  $m_p = 2\text{ g}$  a  $T_p = 30^\circ\text{C}$ , alla velocità  $v_p = 200\text{ m/s}$ , colpisce un blocco di ghiaccio, rimanendovi conficcato. Il blocco di ghiaccio è alla temperatura di  $T_G = 0^\circ\text{C}$ . Si supponga il blocco di ghiaccio di capacità termica infinita. Si ricorda che il calore latente di fusione del ghiaccio vale  $\lambda_{FUS} = 3.33 \cdot 10^5\text{ J/kg}$  e il calore specifico del piombo vale  $c_{pb} = 128\text{ J/(kg }^\circ\text{C)}$ . Determinare: quanto ghiaccio fonde ( $m_G$ ).

Sol.:

Sia  $E_c = 1/2 m_p v_p^2 = 40\text{ J}$  ( $m_p = 2/1000\text{ kg}$ ). Questa energia viene trasferita al sistema finale ghiaccio-proiettile e serve a 1) fondere una parte (piccolissima) del ghiaccio; 2) portare il proiettile alla  $T_G$ . Dunque:  $E_c = m_G \lambda_{FUS} + m_p c_{pb} (T_G - T_p)$ , dove  $T_G = 0^\circ\text{C}$ , temperatura della lastra di ghiaccio, è anche la temperatura finale del proiettile (la lastra di ghiaccio, di capacità termica infinita, non cambia temperatura). Si ha:  $m_G = \frac{E_c + m_p c_{pb} T_p}{\lambda_{FUS}} = 0.14\text{ g}$ .

(b) **Calorimetria Svolto es. di esonero del 18/05/2001**

Un blocchetto di ghiaccio di massa  $m_G = 100\text{ g}$  a  $0^\circ\text{C}$  è mescolato a  $m_V = 20\text{ g}$  di vapore a  $100^\circ\text{C}$ . Trovare  $T_{equil}$  e dire se è acqua, ghiaccio o vapore. Dati:  $\lambda_{ev} = 539\text{ cal/g} = 22.6 \cdot 10^5\text{ J/kg}$ ;  $\lambda_{fus} = 80\text{ cal/g} = 3.33 \cdot 10^5\text{ J/kg}$ . Sol:

$Q_{tot} = 0$ , sistema isolato. Allora scriviamo l' equazione corrispondente:  $m_G \lambda_{fus} + c_a m_G (T_{equil} - T^0) - m_V \lambda_{ev} + c_a m_V (T_{equil} - T^{100}) = 0$  dove il segno meno davanti al termine  $m_V \lambda_{ev}$  indica che il vapore cede calore. Infatti il vapore cede calore, mentre il ghiaccio acquista calore prima per il

cambiamento di fase e poi per riscaldarsi. Il vapore cedendo calore cambia stato e poi si raffredda. Dunque alla fine avremo acqua. Risolvendo l'equazione abbiamo:

$$T_{equil} = \frac{m_V (\lambda_{ev} + c_a T^{100}) - \lambda_{fus} m_G}{c_a (m_G + m_V)} = (20 (539 + 100 \cdot 1) - (80 \cdot 100)) / (120 \cdot 1) = 39.8^\circ\text{C}.$$

Notiamo come qui usare i valori i calorie e grammi semplifica di molto il conto numerico.

- (c) **Dal libro “La fisica del calore”, Termologia e termodinamica”, G. Tonzig**

Rispondete:

- 1) è possibile una temperatura di  $-500^\circ\text{F}$  ?
  - 2) è possibile sciare a  $0^\circ\text{F}$  ?
  - 3) esiste una temperatura per cui l' indicazione del termometro sia la stessa in fahrenheit e in kelvin ? Se si, quale ?
- Ed esiste fra celsius e fahrenheit ?

- (d) Svolto:

Una caldaia ha una potenza termica di 20000 kcal/h. Calcolare quanto vale il flusso massimo di acqua (in litri/minuto) a 50 gradi che essa riesce a fornire se l' acqua entra nella caldaia ad una temperatura di 15 gradi.

La caldaia deve portare, in un minuto, una certa quantità di acqua da  $T_i = 15$  gradi a  $T_f = 50$  gradi, utilizzando una potenza  $P = 20000$  kcal/h = 333 kcal/min  $P = c_a (m_a / \text{minuto}) (T_f - T_i)$ , da cui  $m_a / \text{minuto} = \phi_{massa} = \frac{P}{c_a (T_f - T_i)} = \frac{333 \times 10^3}{35} = 9.5$  kg/minuto. Per calcolare il flusso in volume dobbiamo dividere per la densità dell' acqua:  $\phi_{volume} = \phi_{massa} / \rho_{acqua} = 9.5 \cdot 10^{-3}$  m<sup>3</sup>/minuto = 9.5 l/minuto.

- (e) Fate:

Quanta energia deve sottrarre un frigorifero a 1.5 kg di acqua a  $20^\circ\text{C}$  per trasformarla in ghiaccio a  $-12^\circ\text{C}$  ?

Dati:  $m_a = 1.5$  kg,  $T_i = 20^\circ\text{C}$ ,  $T_f = -12^\circ\text{C}$ ,  $c_a = 4186$  J/(kg K),  $\lambda_{fus} = 3.35 \times 10^5$  J/kg.

$Q_F = m_a c_a (0 - T_i) - \lambda_{fus} m_a - m_a c_G (T_f - 0)$ , dove  $c_G = \frac{1}{2} c_a$ , calore specifico del ghiaccio. Il primo termine è il calore tolto al frigorifero per raffreddare l' acqua a zero, il secondo per farla solidificare, il terzo per portarla a  $-12^\circ$ . Viene  $6.6 \cdot 10^5$  J = 159 kcal.

### Trasmissione del calore: cenni

- (a) Conduzione, convezione (cenni), irraggiamento (cenni).

## Esercitazione

- (a) **Calorimetria:** Pentola di rame di massa  $m_{Cu} = 500$  g, a  $T_{Cu} = 20^\circ\text{C}$ . Un litro di piombo fuso alla temp. di fusione  $T_{fus}^{pb} = 327.3^\circ\text{C}$ , viene versato nella pentola. il sistema (isolato) piombo-rame raggiunge l'equilibrio termodinamico a  $T_{fin} = 327.3^\circ\text{C}$ . Calcolare: 1) la quantità di calore scambiata dalla pentola di rame e dire se è calore assorbito o ceduto dal rame. 2) la massa di piombo solido e liquido nello stato finale. Dati:  $\rho_{pb} = 11.3 \cdot 10^3$  kg/m<sup>3</sup>,  $c_{pb} = 128$  J/(kg K),  $c_{cu} = 387$  J/(kg K),  $\lambda_{pb}^{fus} = 2.45 \cdot 10^4$  J/(kg),  $T_{fus}^{cu} = 1083^\circ\text{C}$

Soluzione:

1)  $Q_{cu} = m_r c_{cu} (T_{fin} - T_{cu}) = 0.5 \cdot 387 \cdot 307.3 = 59.4$  kJ. Positivo = calore assorbito dal rame, che infatti si riscalda (è molto lontano dalla sua temperatura di fusione, dunque tutto il calore assorbito lo riscalda.)

$$2) Q_{cu} - m_{pb}^{sol} \lambda_{pb}^{fus} + m_{pb} c_{pb} (T_{fin} - T_{fus}^{pb}) = 0,$$

$Q_{cu} = m_{pb}^{sol} \lambda_{pb}^{fus} + m_{pb} c_{pb} (T_{fus}^{pb} - T_{fin})$  Dove:  $Q_{cu}$  il calore assorbito dal rame viene preso dal piombo che, cedendo calore, fa, in parte, la transizione di stato da liquido a solido. La sua temperatura non cambia, dunque il secondo termine nella somma a destra è nullo. Attenzione: se non fosse stato nullo, ossia se la temperatura del piombo fosse diminuita avremmo avuto che tutto il piombo era diventato solido, non solo una sua frazione. Infatti il calore (in questo caso ceduto dal piombo) viene prima utilizzato per far fare il passaggio di stato a tutta la massa a disposizione e solo dopo che tutta la massa ha cambiato stato viene utilizzato per variarne il valore di temperatura. Ma qui la temperatura del piombo resta costante e dunque è possibile che solo una parte del piombo abbia fatto il cambiamento di stato.  $m_{pb}^{sol}$  è la parte di massa del piombo che diventa solida,  $m_{pb} = \rho_{pb} V = 11.3$  kg è la massa totale del piombo. Dunque:  $m_{pb}^{sol} = Q_{cu} / \lambda_{pb}^{fus} = 2.42$  kg, solida e la parte che resta liquida è  $11.3 - 2.42 = 8.88$  kg.

- (b) Esempio di un problema in cui solo una frazione molto piccola di acqua evapora, dopo che un corpo a T molto alta è stato gettato nell'acqua. Pensate a cosa avviene se getto un ferro da stiro caldo nel mare: localmente e in un tempo brevissimo l'acqua attorno al ferro aumenta di molto la sua T e può evaporare. Poi, ristabilito l'equilibrio termico, il sistema mare+ferro si trova alla stessa temperatura. Questo è un caso "estremo" per spiegare il problema seguente:

Massa di rame  $m_r = 100$  g a T alta incognita, viene messo in un calorimetro di rame di massa  $m_{cal} = 150$  g contenente acqua  $m_a = 200$  g. Il calorimetro e l'acqua all'inizio erano a  $T_i = 16^\circ\text{C}$ . All'equilibrio il sistema acqua+rame+calorimetro raggiunge la temperatura  $T_f = 38^\circ\text{C}$ , ma si nota che una massa di acqua  $m_v = 1.2$  g è evaporata (ossia non c'è più). Bisogna trovare la T iniziale del rame. Noti il  $c_r = 387$  J/(kg K) e il  $\lambda_{ev}^a = 2.26 \cdot 10^6$  J/kg (e il calore specifico dell'acqua  $c_a$ ).

Spiegazione:

Notiamo che, di tutto quello che avviene mentre si raggiunge l' equilibrio termico, l' unica cosa che va esplicitata è solo ciò che riguarda la massa  $m_v$  che si perde, perchè evapora. Se altra acqua salisse di temperatura oltre la temp. finale, ma senza evaporare, all' equilibrio il calore che si era preso me lo avrebbe restituito e dunque: per tutto ciò la cui massa si conserva devo solo occuparmi degli stati iniziali e finali. Equazioni:

$$c_r m_r (T_f - T) + c_r m_{cal} (T_f - T_i) + \\ c_a m_v (100 - T_i) + \lambda_{ev}^a m_v + \\ c_a (m_a - m_v) (T_f - T_i) = 0.$$

Risolvendo ricavo T.

- (c) Svolti es. dettati sulle scale termometriche

Soluzioni:  $-500^\circ \text{ F}$  corrisponde a  $-22.4 \text{ K}$  dunque non esiste:

$0^\circ \text{ F}$  sono  $-16.5^\circ \text{ C}$  ... freddino ...

si,  $574 \text{ faranheit} = 574 \text{ kelvin}$

si,  $-40 \text{ celsius} = -40 \text{ farenheit}$ .

- (d) Svolgete:

Es. di esonero maggio 2001: durante una seduta di ginnastica una persona perde 180 kcal per evaporazione del sudore. Quanta acqua deve bere per recuperare il liquido perduto ? (Sol: 0.33 litri)

Un palloncino viene riscaldato da  $17^\circ \text{ C}$  a  $57^\circ \text{ C}$ . Di che frazione aumenta il volume ? (Sol: 13.8 %).

- (e) Svolgete es. di esonero 2007:

Un fabbro lascia cadere un ferro di cavallo di massa 500 g dentro un secchi con 25 l di acqua. La temperatura iniziale del ferro di cavallo è  $450^\circ \text{ C}$ , quella dell' acqua è  $23^\circ \text{ C}$ . Trascurando la cap. termica del secchio e supponendo che gli scambi di calore avvengano solo fra il ferro e l' acqua, det. la temp. di equilibrio del sistema. Il calore specifico del ferro è  $448 \text{ J}/(\text{kg K})$ .

(Sol:  $24^\circ \text{ C}$  )

2. **Termod: 8,9,10 Sett (Lu 18 Apr-Lu 2 mag) Lez. 50-61**

### Termodinamica

- (a) Introduzione ai sistemi termodinamici: sistema e ambiente; stato e funzioni di stato (per ora conosciamo solo pressione, volume e temperatura).
- (b) Attenzione a: unità di misura, uso della temperatura in kelvin;
- (c) Il gas perfetto (o ideale):

le molecole sono puntiformi, le interazioni fra le molecole e fra molecole e recipiente sono urti elastici, non esistono forze di interazione a distanza, le molecole sono identiche fra loro ed indistinguibili, si muovono di moto browniano.

Il comportamento di un gas reale tende sempre di più a quello di un gas perfetto quando la sua densità tende a 0, ossia l'energia di interazione fra le molecole è bassa rispetto alla loro energia cinetica media.

Densità che tende a 0 vuol dire (lo vedremo anche matematicamente) pressione che tende a 0.

Molti gas a  $p=1$  atm e  $T$  ambiente (300 K) si comportano come gas perfetti.

Le **variabili di stato**, funzioni dello stato del gas e non della sua storia passata, di cui ci occupiamo ora sono pressione, volume e temperatura.

Esse sono legate fra loro da una **equazione di stato**, particolarmente semplice per i gas perfetti.

- (d) Dobbiamo ricordare il concetto di **mole**, poichè la quantità di gas in un certo volume si esprime di solito in numero di moli  $n$ : una mole di una (qualunque) sostanza contiene un numero di Avogadro  $N_A = 6.02 \times 10^{23}$  entità elementari. Una mole di gas contiene  $N_A$  molecole.

$n = \frac{m}{PM}$ , dove  $m$  è la massa del gas in grammi e  $PM$  il peso molecolare, che in grammi/mol dà la grammomolecola. Esempio:  $O_2, PM=32$ , una mole di ossigeno corrisponde ad una massa di 32 g. E se ho una massa  $m$  in grammi di ossigeno, il numero di moli sarà  $n = \frac{m}{32}$ .

La massa di una molecola sarà  $m_{molecola} = \frac{PM \text{ grammi/mol}}{N_A \text{ molecole/mol}}$ .

La mole è una unità base del SI.

Osservazione sperimentale importante: a  $p=1$  atm e  $T=273.15$  K  $\rightarrow$  una mole di gas occupa sempre un volume  $V=22.4$  l= $22.4 \cdot 10^{-3}$  m<sup>3</sup>.

### Il gas perfetto; legge di stato

- (a) Il gas perfetto (o ideale)-bassa energia di interazione fra le molecole: legge di Boyle: se  $T=\text{costante}$ , il prodotto  $pV$  è costante.

prima e seconda legge di Gay-Lussac

$\rightarrow$  equazione di stato per i gas perfetti  $pV = nRT$ , dove  $p$ =pressione,  $V$ =volume,  $n$ =numero di moli,  $R$ =costante universale dei gas.

Valore di  $R = \frac{pV}{nT} = \frac{1.01 \cdot 10^5 \cdot 22.4 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 273.15} = 8.315$  J/(mol K)=0.082 (l atm)/(mol

K)=1.987 cal/(mol K).

$$pV = nRT = Nk_B T,$$

dove N= numero di molecole del gas ( $N = n \cdot N_A$ ),  $k_B = R/N_A = 1.38 \cdot 10^{-23}$  J/K= costante di Boltzmann.

Attenzione a tutti i possibili modi esprimere il valore di  $R$  (mostrato foglio preso dalla wikipedia).

### Esercizio proposto

(a) Avete idea dell' ordine di grandezza del numero di moli di aria di un' aula universitaria ? Svolto il seguente esercizio.

(b) calcolare il numero di molecole di aria in una stanza di dimensioni ad esempio 15 m 15 m 5 m. Dato il PM =29 g/mole, ritrovate il valore della densità dell' aria.

Lung=15 m; h=5 m; largh=15 m.

Trovare il valore della densità dell' aria, sapendo che PM=29 g/mol

Sol:  $V = 15 \cdot 15 \cdot 5 = 1125 \text{ m}^3$ ;  $T_{amb} \approx 20 + 273 = 293 \text{ K}$ ;

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{1.013 \cdot 10^5 \cdot 1125}{8.31 \cdot 293} = 4.68 \cdot 10^4 \text{ mol}$$

Numero di molecole  $N = n N_A = 2.8 \cdot 10^{28}$  molecole. Per la densità:

$$\rho = m/V = PM \frac{n}{V}, \text{ dove } \frac{n}{V} = \frac{p}{RT} = 41.6 \text{ mol/m}^3. \rho = 41.6 \cdot 29 \cdot 10^{-3} = 1.2 \text{ kg/m}^3.$$

(c) Mostrato che Pressione e densità sono proporzionali:

$$p = \frac{nRT}{V} = RT \frac{n}{V} = \rho \frac{RT}{PM}$$

(d) **Esercizio di esonero-recupero 5/06/2002:** Un pallone aerostatico consiste in un involucro che non consente scambi di calore con l' esterno, con pareti di massa trascurabile che possono deformarsi senza sforzo. Viene riempito con  $1.5 \text{ m}^3$  di aria alla pressione atmosferica e alla temperatura di  $25^\circ\text{C}$ . Dopo che è stato chiuso, l' aria viene riscaldata fino a che la forza ascensionale è 5 N. Assumendo l' aria un gas perfetto, con densità  $\rho_{aria} = 1.3 \text{ Kg/m}^3$  a  $25^\circ\text{C}$  (nota: la densità non va supposta costante con la temperatura), determinare:

a) la pressione all' interno del pallone;

b) il volume finale del pallone;

c) la temperatura finale all' interno del pallone.

Notate che la massa si conserva sempre, in questo caso resta dunque costante con la Temperatura, mentre il volume del pallone e la densità dell' aria cambiano. Traccia sol:

a) la pressione è sempre 1 atm, altrimenti il pallone si deformerebbe;

b)  $m_p = \rho_{aria} V_i = 1.95 \text{ kg}$ , dai dati iniziali, a  $25^\circ\text{C}$ . Risultante delle forze sul pallone:  $mg - f_a = F_A$ , dove  $F_A = 5 \text{ N}$ , verso l' alto,  $f_a = \rho_{aria} V_{fin}$ =spinta di Archimede, verso l' alto; la densità dell' aria qui è quella esterna al pallone,  $V_{fin}$  il volume del pallone dopo che si è riscaldato.

$$\text{Ricaviamo } V_{fin} = \frac{mg + F_A}{\rho_{aria} g} = 1.89 \text{ m}^3.$$

c) Usando infine la legge di stato dei gas perfetti, ricordando che la pres-

sione resta sempre costante, ricaviamo:  $T_{fin} = \frac{V_{fin}}{V_{in}} T_{in} = 375.7 \text{ K} = 102.5^\circ\text{C}$ . Ricordare che nell' eq. dei gas perfetti le T vanno sempre in kelvin ! Ossia  $T_{in} = 298.15 \text{ K}$ .

(e) **Fate a casa esercizio 16.3 pag. 565 Serway:**

He in una bombola con pistone mobile,  $V_i = 15 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ,  $p_i = 200 \times 10^3 \text{ Pa}$ ;  $T_i = 300 \text{ K}$ ; Volume e pressione vengono portati a  $V_f = 12 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ,  $p_f = 350 \times 10^3 \text{ Pa}$ . Trovare la temperatura finale. Risultato:  $T_f = 420 \text{ K}$ .

Riprendiamo l' eq. di stato dei gas perfetti.

Notiamo che le dimensioni di  $pV$  sono joule, ossia quelle di un lavoro. Notiamo che le dimensioni di  $R$  sono quelle di una capacità termica per unità di mole.

Dobbiamo arrivare a formulare il primo principio della termodinamica, che è il principio di conservazione dell' energia per i sistemi termodinamici e si può enunciare dicendo che la variazione di energia di un sistema durante una trasformazione qualunque è uguale alla quantità di energia che il sistema riceve dai corpi che lo circondano. L' equivalenza fra calore e lavoro meccanico è stata scoperta da Robert Mayer nel 1842 e questo lo ha portato al primo principio della termodinamica (dal libro di Enrico Fermi "Termodinamica"). Prima di fare questo, introduciamo alcuni concetti:

(a) Stato termodinamico e trasformazioni.

Una trasformazione si ha quando il sistema cambia stato, ossia cambiano i valori delle variabili di stato.

(b) Stati di equilibrio: rimangono inalterati se non cambiano le condizioni esterne. In questa situazione  $p = \text{costante}$  in ogni punto,  $T = \text{alla temperatura del recipiente}$ ,  $V = \text{costante}$ .

(c) Trasformazioni reversibili e irreversibili.

Per essere reversibile gli stati attraverso i quali il sistema passa durante la trasformazione devono differire pochissimo da stati di equilibrio. In pratica: le condizioni del sistema devono essere alterate in modo così lento che il sistema abbia il tempo di adattarsi alle nuove condizioni. Se, ad es., il gas è in un cilindro con pistone devo muovere il pistone in modo lentissimo.. Le trasformazioni reversibili sono una utile astrazione matematica, così come quando in meccanica usiamo il concetto di "punto materiale". Il fatto che una trasformazione sia irreversibile non vuol dire che il sistema non possa essere riportato nello stato iniziale, ma vuol dire che può esservi riportato a spese di qualcos' altro, ossia nel complesso lo "stato dell' Universo" è cambiato.

(d) Rappresentazione di stato e trasformazioni reversibili nel piano (V,p), **piano di Clapeyron**. Se posso fare il grafico vuol dire che sto parlando di trasformazioni reversibili, altrimenti lo stato non è definito e non è rappresentabile graficamente.

Trasformazioni isoterme, isocore, isobare nel piano (V,p) (faremo le adiabatiche). Grafico di trasformazioni isoterme: sono iperboli, viene da

$pV = T = costante$ : luogo dei punti dove  $pV=costante$  è una iperbole equilatera. Rivedete l' equazione dell'iperbole equilatera (basta questa) sui libri di matematica, o su google (iperbole wikipedia).

- (e) **Lavoro** Durante una trasformazione il sistema può compiere un lavoro (meccanico) o del lavoro può essere fatto sul sistema. Convenzione: positivo il lavoro compiuto dal sistema. Negativo il lavoro compiuto sul sistema. È una convenzione dovuta al fatto che inizialmente ci si occupava di problemi di termodinamica nello studio del funzionamento di macchine termiche (vedi la locomotiva a vapore) e dunque l' attenzione era sul lavoro compiuto dalla macchina.

In una trasformazione reversibile, in cui dunque  $p_{ext} = p_{gas}$ , si dimostra che: il lavoro elementare è  $\delta L = p_{gas} \delta V$ . Dunque

$$L|_{V_1}^{V_2} = \int_{V_1}^{V_2} p dV . \quad (14)$$

Viene da  $\delta L = Fdx = pSdx = pdV$ .

Espansione=lavoro fatto dal sistema, positivo Compressione=lavoro fatto sul sistema, negativo

- (f) e se tolgo il pistone in modo velocissimo ? quanto vale il lavoro fatto dal sistema ?

Il lavoro è nullo, il gas si espande liberamente, le molecole non urtano contro il pistone, come invece avviene nel caso in cui lo muovo piano e mi fermo.. lo rimuovo e mi rifermo..e ho continui urti fra molecole e pistone. La trasformazione, pistone tolto velocemente, non è reversibile. Posso sempre ricomprimere il gas ma ho il risultato di aumentare la temperatura. dunque non ritorno nello stato iniziale.

### Ancora sul Lavoro

- (a) Il lavoro è l' area sotto la curva nel piano (p,V). Se la trasformazione è ciclica il lavoro è l' area racchiusa dal ciclo. Il lavoro dipende dal percorso, ossia dal tipo di trasformazione.
- (b) Calcolo del lavoro durante una trasformazione isoterma, in cui il gas passa dal volume  $V_1$  a  $V_2$ :  $L = nRT \ln(\frac{V_2}{V_1})$ . Positivo se  $V_2 > V_1$  (espansione), negativo se  $V_2 < V_1$  (compressione).
- (c) Il lavoro, se  $p=costante$  è dato, in generale, da:

$$L|_{V_1}^{V_2} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1); \quad (15)$$

perchè  $p$ , se è costante, si può portare fuori dal segno di integrale. E il lavoro, nell' isobara, non è altro che l' area di un rettangolo di altezza  $p$  e base  $\Delta V$ .

- (d) Lavoro su una isocora =0;
- (e) Rivedere le proprietà dei logaritmi (anche qui, se cercate in Google logaritmo wikipedia trovate più di quello che serve, concentratevi sulla voce “proprietà” e sul valore dell’ integrale e derivata)
- (f) Risolvete es: calcolo del lavoro su una trasformazione ciclica fatta da isobara +isocora +isobara + isocora, su un ciclo che chiamiamo ABCD con  $p_A = 2 \text{ atm}, p_B = 2 \text{ atm}, p_C = 1 \text{ atm}, p_D = 1 \text{ atm}, V_A = V_D = 1 \text{ m}^3, V_B = V_C = 3 \text{ m}^3$   
Calcolare il lavoro sia dalle singole trasformazioni che dall’ area del rettangolo descritto dalla trasformazione.

Ris: lavoro totale 1 J.

Sottolineata l’ importanza di *leggere un grafico*. Aiuta moltissimo, spesso molto più della formula matematica.

Perchè l’ argomento di una funzione trascendente in fisica, chimica è adimensionale ?

### Il primo principio della termodinamica.

- (a) Richiamo alla conservazione energia in meccanica. Ricordiamo che se si conserva l’ energia il lavoro non dipende dal percorso e posso scrivere  $-L = \Delta U = U_B - U_A$ , se sono passato dallo stato A a B.
- (b) Se l’ ipotesi che il lavoro totale compiuto dal sistema durante una trasformazione dipenda solo dagli stati iniziale e finale è contraddetta dall’ esperienza e se non si vuole rinunciare alla conservazione dell’ energia  $\rightarrow$  bisogna ammettere l’ esistenza di altri modi, oltre al lavoro meccanico, per mezzo dei quali possa avvenire scambio di energia fra il sistema e l’ ambiente.
- (c) Esempio: posso scaldare acqua portandola da  $T_1$  a  $T_2$  o facendo del lavoro meccanico, agitando delle palette nell’ acqua (e così io compio lavoro, ma anche l’ acqua), sto sfruttando l’ attrito, oppure mettendo il contenitore con l’ acqua su una sorgente di calore. Il lavoro per andare dal primo al secondo stato è diverso nei due casi, in particolare nel secondo caso è nullo. Dobbiamo dunque ammettere che l’ energia ceduta all’ acqua sotto forma di lavoro meccanico sia equivalente a quella data in forma non meccanica nel secondo caso. Questa energia non meccanica la chiamiamo calore. E segue che **calore e lavoro meccanico sono equivalenti**, sono entrambi energia.
- (d) Posso andare avanti e pensare di mettere un gas in un recipiente a pareti isolanti e farlo espandere con un pistone mobile. Ora lo scambio di energia sistema-ambiente può essere solo di tipo meccanico e dalla conservazione dell’ energia avrò:  $\Delta U = -L$  ossia  $\Delta U + L = 0$ .  
Se ora uso un recipiente non isolato termicamente, avrò che  $\Delta U + L$  sarà

diverso da zero, perchè ora il sistema può scambiare energia anche sotto forma di calore. Dunque  $\rightarrow \Delta U + L = Q$ , dove  $q$  è l'energia che il sistema ha ricevuto non sotto forma di lavoro meccanico. Posso anche scrivere (primo principio della termodinamica):  $\Delta U = -L + Q$ , dove il segno meno appare per la convenzione detta prima. Significato: la variazione di **energia interna** è pari all'energia che il sistema ha ricevuto dall'esterno, sotto forma di energia termica e/o di energia meccanica.

- (e) L'energia interna è una funzione di stato. In una trasformazione ciclica la sua variazione è dunque nulla.
- (f) Per fare una trasformazione isoterma devo mettere una sorgente di calore sotto il recipiente che contiene il gas. Il recipiente non deve essere isolante termicamente sul fondo, ma deve esserlo su tutti gli altri lati.

Esperienza di Joule: equivalente meccanico della caloria.  $1 \text{ cal} = 4.186 \text{ J}$ .

L'energia interna è funzione solo di  $T$ : esperienza di espansione spontanea (irreversibile) di un gas in un recipiente termicamente isolato, da un primo contenitore  $V_1$  a  $V_1 + V_2$ : lavoro nullo (il gas espande liberamente, non deve spingere nessun pistone), calore scambiato nullo,  $V$  cambia,  $p$  cambia,  $T$  resta costante proprio perchè l'espansione è spontanea,  $\Delta(U) = Q - L = 0$ ,  $\rightarrow U$  è funzione solo della temperatura  $T$ . In una trasformazione isoterma dunque l'energia interna non varia.

### Energia interna in funzione del calore specifico molare

- (a) Definiamo il calore specifico molare come  $\frac{C}{n}$ , capacità termica per unità di mole.
- (b) Notiamo ancora che le dimensioni della costante dei gas  $R$  sono proprio quelle di un calore specifico molare.
- (c) Energia interna in una trasformazione a volume costante (isocora), in cui con una sorgente di calore vario la temperatura da  $T$  a  $T + \Delta T$ . Si trova che  $\Delta U = n c_v \Delta T$ , dove  $c_v$  è il calore specifico molare e  $v$  ricorda che la trasformazione era a volume costante. Grafichiamo nel piano  $(V, p)$  la trasformazione isocora.
- (d) Energia interna in una trasformazione a pressione costante (isobara), in cui vario la temperatura esattamente come prima. Grafichiamo nel piano  $(V, p)$  la trasformazione isobara. Vediamo dove stiamo rispetto a prima (sulla stessa isoterma, ovviamente..). Si trova che  $\Delta U = n c_p \Delta T - n R \Delta T$ , dove  $c_p$  è il calore specifico molare e  $p$  ricorda che la trasformazione era a pressione costante. La differenza è dovuta al fatto che ora è stato compiuto del lavoro meccanico.
- (e) Ma la variazione di energia interna dipende solo dalla  $T$  e le 2 trasformazioni portano il sistema sulla stessa isoterma. Dunque posso uguagliare

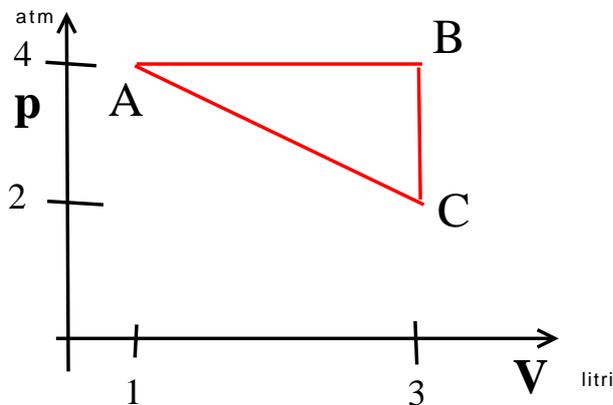


Figura 1: Figura esercizio esonero CTF, 10/06/03

le 2 espressioni del  $\Delta U$  e trovo la relazione fra  $c_v$  e  $c_p$ :  $c_p = c_v + R$ .

Importante notare che dunque il calore specifico dipende da come avviene la trasformazione.

- (f) È strano che i 2 calori specifici siano diversi? E che  $c_p$  sia maggiore di  $c_v$ ? No, se pensiamo a cosa è un calore specifico. Nel caso dell'espansione a pressione costante una parte del calore fornito dalla sorgente va in lavoro meccanico (il pistone ora è libero di spostarsi, e così facendo mantiene costante la pressione). Dunque, per avere la stessa variazione di temperatura, nei due casi devo fornire una diversa quantità di calore, maggiore nel caso in cui parte di essa serve a fare lavoro meccanico.
- (g) Valori di  $c_v$  e  $c_p$  per gas monoatomici, biatomici e poliatomici.
- (h) **Esercitazione** Esercizio: Trasformazione isobara, ottenuta con un pistone libero di scorrere di massa nota. Calcolare pressione (data massa  $M$  e sezione  $S$  del pistone) e lavoro.  $p = p_A + Mg/S$ , dove  $p_A$  è la pressione atmosferica. Dati numero di moli, temp. iniziale  $T_i$  e finale  $T_f$ . Il lavoro è  $L = p(V_f - V_i) = Rn(T_f - T_i)$

Trasformazioni adiabatiche reversibili. Scriviamo l'equazione differenziale, a partire dal primo principio della termodinamica. Basterà saperla impostare e saperne il risultato. Relazione fra  $T$  e  $V$ . Introdotta  $\gamma = c_p/c_v$

Relazione fra  $p$  e  $V$ . Grafico delle adiabatiche sul piano  $(V, p)$  con discussione di cosa succede al variare dello stato del sistema (chi aumenta, chi diminuisce, chi resta costante..).

**Esercitazione** Esercizio compito CTF, 10/06/03 + altre domande.

Metto qui traccia della soluzione e commenti 0.2 moli di un gas perfetto monoatomico seguono un ciclo triangolare AB (isobara) – BC (isocora)– CA (vedi figura)  $p_A = p_B = 4$  atm;  $p_C = 2$  atm,  $V_A = 1$  l;  $V_B = 3$  l;  $V_C = 3$  l;

Determinare: a) il lavoro compiuto in un ciclo ABCA; b) la temperatura  $T_B$ ; c) la quantità di calore assorbita nel tratto AB (isobara). Fin qui es. compito. Aggiungiamo: determinare  $\Delta U_{CA}$  e domande varie. Traccia sol:

Notiamo che: per calcolare il lavoro dobbiamo calcolare l' area del triangolo di base e altezza  $\Delta p, \Delta V$ . Viene:  $L = (V_C - V_A)(p_C - p_A/2) = 2 \text{ l atm}$ .

Il calore assorbito lungo la trasformazione isobara AB è  $Q = n c_p \Delta T$ , dove  $c_p = 5/2 R$ , R va espresso il calorie/(mol K), se Q vogliamo darlo in calorie, e dove  $\Delta T = T_B - T_A$ .

$T_B$  e  $T_A$  si calcolano dall' eq. dei gas perfetti. Viene:  $T_B = 731.7 \text{ K}$ ,  $T_A = 243.9 \text{ K}$  (o semplicemente:  $T_A = \frac{T_B}{3}$ ). Aggiunte al testo originale:

2) la variazione di en. interna fra C ed A. Fatela.

3) il lavoro svolto fra C ed A.

Abbiamo notato che il modo semplice di calcolare il lavoro totale è fare l' area del ciclo  $L = 1/2 \Delta p \Delta V = 2 \text{ l atm} \approx 200 \text{ J}$ .

Per calcolare il lavoro fra C ed A possiamo seguire 3 vie:

a)  $L_{ABC} = \text{area triangolo} = 2 \text{ l atm} = L_{AB} + L_{BC} + L_{CA}$ , dunque  $L_{CA} = L_{ABC} - L_{AB} - L_{BC} = 2 - p_A(V_B - V_A) - 0 = 2 - 4 \cdot 2 = -6 \text{ l atm}$ .

b) Scrivere l' equazione della retta CA e calcolare il lavoro direttamente sulla trasformazione CA (il lavoro non è una variabile di stato ! Dipende dal percorso, che fra C ed A è una retta). L' eq. di una retta, passante per 2 punti noti, non è difficile da trovare . . . : scriviamo ad es.:  $p - p_C = m(V - V_C)$ , dove  $m = \frac{p_C - p_A}{V_C - V_A} = -1 \text{ atm/l}$  e, sostituendo  $p_C = 2 \text{ atm}$  e  $V_C = 3 \text{ l}$ , si ha  $p = 5 - V$ .

$$L \Big|_{V_C}^{V_A} = \int_{V_C}^{V_A} p dV = \int_{V_C}^{V_A} (5 - V) dV = \quad (16)$$

$$= 5(V_A - V_C) - 1/2(V_A^2 - V_C^2) = 5(1 - 3) - 1/2(1 - 9) = -6 \text{ l atm}$$

esattamente come sopra. Nota: è chiaro che va sempre seguita la via più semplice, dunque non complicatevi la vita inutilmente, ma è bene avere chiaro che spesso ci sono più vie che si possono seguire e, laddove possibile, verificare un risultato con più metodi può essere di grande aiuto.

c) Area del trapezio che si costruisce dal lato CA fino all' asse delle ascisse. Aiutatevi con il disegno.

Il secondo principio della termodinamica (alcune considerazioni dal libro di Fermi):

Il primo principio trasse la sua origine dall' impossibilità di costruire una macchina capace di creare energia. Non pone limitazioni sulla possibilità di trasformare calore in lavoro e viceversa, purchè la quantità totale di calore sia equivalente alla quantità totale di lavoro. Invece la trasformazione completa di lavoro in calore è possibile (vedi l' attrito), mentre il viceversa non è possibile: ci sono limitazioni ben precise alla trasformazione di calore in lavoro. Se non fosse così potrei trasformare in lavoro il calore ottenuto raffreddando i corpi circostanti (possibilità praticamente infinita.. potrei raffreddare il mare,

il sottosuolo..., che corrisponderebbe a realizzare il “moto perpetuo di seconda specie”).

- (a) Enunciato di Lord Kelvin: è impossibile realizzare una trasformazione termodinamica il cui unico risultato sia la trasformazione in lavoro di tutto il calore assorbito.
- (b) Esempio di una trasformazione isoterma in cui il gas si espande. Il calore fornito dalla sorgente viene tutto convertito in lavoro meccanico. Infatti la variazione di energia interna è nulla (siamo su una isoterma) e dunque  $L=Q$ . Questo contraddice il secondo principio, come enunciato da Lord Kelvin ?  
Prestate attenzione alle parole *il cui unico risultato*. Qui c'è un altro risultato nella trasformazione: il gas si espande ! Dunque il principio non è contraddetto. Nota: sarebbe bastato trovare un solo esempio in cui l' enunciato era falso per cancellarlo. Basta un solo esempio in cui una teoria non sia vero per ucciderla del tutto, mentre per provare che una teoria è vera ci vuole decisamente molto di più che non un esempio in cui funziona...
- (c) Enunciato di Clausius: è impossibile realizzare una trasformazione termodinamica il cui unico risultato sia il trasferimento di calore da un corpo più freddo ad uno più caldo.
- (d) I due enunciati sono equivalenti: ad es. se fosse falso Kelvin potrei effettuare una trasformazione il cui unico risultato sia trasformare in lavoro il calore  $Q_F$  preso da una sorgente a  $T_F$ . Posso poi, per attrito, ritrasformare in calore il lavoro così ottenuto e usarlo per riscaldare una sorgente che sia a temperatura  $T_C$ , maggiore di  $T_F$ . Ho dunque violato anche l' enunciato di Clausius, facendo passare calore da un corpo più freddo ad uno più caldo.

Ancora sul secondo principio della termodinamica: visto che non si può ottenere lavoro con una sola sorgente, senza produrre altri cambiamenti sul sistema, allora ne occorrono almeno due, che siano a T diverse.

- (a) Il ciclo di Carnot. Rendimento  $\eta=(\text{energia utile})/(\text{energia data})$
- (b) Suo impiego come macchina termica.  $L > 0, Q_C > 0, Q_F < 0$ .  
 $L = Q_C - |Q_F|$ . ( $Q_C, |Q_F|$  indicano il calore preso o ceduto alle due sorgenti Calda e Fredda)  
Rendimento macchina termica basata sul ciclo percorso in senso orario  
 $\eta = \frac{L}{Q_C}$  (produce lavoro, riceve  $Q_C$ ).  $\eta = 1 - \frac{Q_C}{|Q_F|}$
- (c) Il ciclo di Carnot percorso al rovescio, in senso antiorario. suo impiego come frigorifero, condizionatore o pompa di calore.  $L < 0, Q_C < 0, Q_F > 0$ . Il lavoro lo diamo noi alla macchina.. attaccando la spina e pagando la bolletta dell' ENEL/ACEA.
- (d) Il lavoro in questo caso è  $L = Q_F - |Q_C|$  ed è negativo, dunque è sempre vero che  $|L| = |Q_C| - Q_F$ .

Rendimento nei 3 casi, lo chiamiamo COP, coefficiente di prestazione Frigorifero o pompa di calore come condizionatore : rendimento  $COP = \frac{Q_F}{|L|}$

Pompa di calore come riscaldatore: rendimento  $COP = \frac{Q_C}{|L|} = 1/\eta > 1$

Rendimento maggiore di 1 vuol implica che sono più efficienti delle normali stufette elettriche. Il lavoro fornito serve ad un motore che comprime ed espande un liquido all' interno della macchina.

- (e) Il rendimento di una macchina reversibile è sempre maggiore di quello di una macchina termica irreversibile che lavori fra le 2 stesse temperature. Tutte le macchine termiche reversibili che lavorano fra le stesse T hanno lo stesso rendimento.
- (f) Il rendimento  $\eta = \frac{L}{Q_C} = \frac{Q_C - Q_F}{Q_C} = 1 - \frac{Q_F}{Q_C}$ , può essere scritto -solo se la macchina è reversibile !- anche come  $1 - \frac{T_F}{T_C}$ , ossia nel ciclo reversibile è sempre vero che  $\frac{T_F}{T_C} = \frac{Q_F}{Q_C}$ .

Si dimostra calcolando i lavori sulle 2 isoterme (se A e B sono i 2 punti sull' isoterma a  $T_C$  e C,D sull' isoterma a  $T_F$  allora  $L_{AB} = Q_2$  e  $L_{CD} = Q_1$  e  $L_{AB} = nRT_C \ln(\frac{V_B}{V_A})$  positivo,  $L_{CD} = nRT_F \ln(\frac{V_D}{V_C})$  negativo) e scrivendo le equazioni delle 2 isoterme e delle due adiabatichie.

- (g) COP macchina frigorifera reversibile =  $\frac{T_F}{T_C - T_F}$ ; COP pompa di calore reversibile =  $\frac{T_C}{T_C - T_F}$ ; Notiamo che COP si massimizza tenendo le due temperature  $T_C, T_F$  non troppo diverse fra loro.
- (h) Un valore del COP pari, ad esempio, a 3 indica che per ogni kWh d'energia elettrica consumato, la pompa di calore render 3 kWh di calore. Utilizzando come stufetta una macchina di Carnot in senso inverso (le si fornisce lavoro e si ottiene calore), tra sorgenti rispettivamente a 0 e 20 gradi centigradi, si ottiene un COP pari a 15, ovvero un rapporto 1:15.
- (i) Ricordare che il rapporto fra i volumi sulle 2 isoterme e adiabatichie costruite come sopra è sempre tale che  $\frac{V_A}{V_B} = \frac{V_D}{V_C}$ .

**Esercitazione di termodinamica e macchine termiche** Trovate anche esercizi non fatti a lezione. Li lascio comunque, possono tornarvi utili per esercitarvi.

- (a) Fate esercizi sulle macchine termiche (15.3,15.8,15.10 del libro Luci)
- (b) Es. pag. 26 dispense Luci.

Una macchina di Carnot (ossia reversibile) lavora fra una sorgente a  $T_C = 700^\circ\text{C}$  e una a  $T_F = 0^\circ\text{C}$ , realizzata con ghiaccio fondente. Si osserva che il ghiaccio fonde al ritmo di 5 g/s. Calcolare la potenza generata dalla macchina.

Sol:

$T_C = 973.15 \text{ K}$ ,  $T_F = 273.15 \text{ K}$ .  $\lambda_{fus} = 80 \text{ cal/g}$ .  $\frac{mG}{s} = 5 \text{ g/s}$ .

La potenza è  $P = \frac{L}{s}$ , watt. Dove:  $L = Q_C - |Q_F|$ . E dunque:  $\frac{L}{s} = \frac{Q_C}{s} - \frac{|Q_F|}{s}$ .

La quant. di calore sottratta alla sorgente fredda ogni secondo è:  $\frac{Q_F}{s} =$

$\lambda_{fus} \times \frac{m_G}{s} = 400 \text{ cal/s}$ . Inoltre:  $\frac{T_C}{T_F} = \frac{Q_C}{Q_F}$ , da cui si ricava:  $\frac{Q_C}{s} = \frac{Q_F T_C}{s T_F} = 1425 \text{ cal/s}$  (fate i conti e verificate...). Usando la  $\frac{L}{s} = \frac{Q_c}{s} - \frac{|Q_F|}{s} = 1025 \text{ cal/s} = 4.3 \text{ kW}$ .

Si può anche ricavare il rendimento  $\eta = 0.72$ , dalle due temperature (macchina reversibile) e poi utilizzare la relazione:  $\frac{L}{s} = \eta \frac{Q_C}{s}$ .

- (c) Es. pag. 27 dispense Luci.

Frigorifero a  $5^\circ \text{ C}$ , di capacità termica  $C = 84 \text{ kJ/K}$ , cede calore ad una stanza che si trova a  $25^\circ \text{ C}$ . Trovare il minimo valore di potenza che deve avere il motore del frigorifero per ridurre la temperatura del frigorifero di un grado in un minuto.

Indichiamo:  $\Delta T = 1^\circ \text{ C}$  (o kelvin, è lo stesso). Notiamo inanzitutto che il valore minimo di potenza corrisponde alla situazione in cui la macchina abbia il massimo rendimento possibile, ossia alla macchina reversibile. Possiamo dunque calcolare il COP.  $COP = \frac{T_F}{T_C - T_F} = 13.9$  ( $T_F = 278.15 \text{ K}$  e  $T_C - T_F = 20 \text{ K}$ ). Inoltre:  $\frac{Q_F}{\text{minuto}} = C \Delta T = 84 \text{ kJ/minuto}$ . E  $\frac{Q_F}{s} = 1.4 \text{ kW}$ .

Ricordiamo che:  $P = \frac{L}{s} = \frac{Q_F}{s COP} = \frac{1400}{13.9} \simeq 100 \text{ W}$ .

- (d) Rendimento di più macchine termiche che lavorano in cascata. Non è la somma dei singoli rendimenti !! Va sempre applicata la definizione (energia utile)/(energia immessa).

- (e) Un condizionatore d'aria raffredda un appartamento sottraendogli  $4.0 \text{ kJ}$  di calore al secondo. Sapendo che il condizionatore ha un coefficiente di prestazione (COP) pari a 5, determinare: la potenza del motore del condizionatore; il calore che il condizionatore manda nell'ambiente esterno in un'ora di funzionamento. Sol: Indicando con  $Q_{Fs}$  il calore che viene prelevato al secondo dal condizionatore e dalla definizione di COP per un condizionatore, si ha che

a)  $P = |L|/s = Q_{Fs}/COP = \frac{4000}{5} = 800 \text{ W}$ .

b) Il calore che, al secondo, il condizionatore cede all'ambiente esterno è, in modulo,  $|Q_{Cs}| = Q_{Fs} + P = 4000 + 800 = 4800 \text{ W}$ . Dunque in 1 ora si ha:  $|Q_C| = 4.8 \cdot 3600 \text{ kJ} = 17.28 \text{ MJ}$

- (f) Occorre determinare il calore specifico di un blocco di  $100 \text{ g}$  di una certa sostanza. Il blocco viene posto in un calorimetro di rame di  $25 \text{ g}$ , che contiene  $60 \text{ g}$  di acqua. Il sistema raggiunge la temperatura di equilibrio  $T_1 = 20^\circ \text{ C}$ . Si aggiungono poi  $120 \text{ ml}$  di acqua alla temperatura  $T_2 = 80^\circ \text{ C}$ . Quando viene raggiunto il nuovo equilibrio termodinamico, la temperatura del sistema è  $T_f = 54^\circ \text{ C}$ . Assumendo che il calorimetro non consenta scambi di calore con l'esterno, determinare (si ricorda che il calore specifico del rame è  $385 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$ ): il calore assorbito dal rame; il calore assorbito dalla sostanza incognita; il calore specifico della sostanza incognita; Sol: a) il calore assorbito dal calorimetro di rame vale:

$$Q_R = m_{RCR}(T_e - T_1) = 0.025 \times 385 \times (54 - 20) = 327 \text{ J} .$$

b) 120 ml di acqua corrispondono ad una massa di 120 g. Quest'acqua cede al sistema il calore  $Q_2$  pari in modulo a:

$$Q_2 = m_2 c_a (T_2 - T_e) = 0.12 \times 4186 \times (80 - 54) = 13060 \text{ J} .$$

I 60 g di acqua già presenti nel calorimetro, quando si portano alla nuova temperatura di equilibrio, assorbono il calore  $Q_1$ :

$$Q_1 = m_1 c_a (T_e - T_1) = 0.06 \times 4186 \times (54 - 20) = 8539 \text{ J} .$$

Facendo il bilancio energetico si ottiene il calore assorbito dalla sostanza incognita:

$$Q_x = Q_2 - Q_1 - Q_R = 13060 - 8539 - 327 = 4194 \text{ J} .$$

c) Il calore specifico della sostanza incognita vale:

$$c_x = \frac{Q_x}{m_x (T_e - T_1)} = \frac{4194}{0.1 \times (54 - 20)} = 1234 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K}) .$$

- (g) Una macchina termica utilizza 2.0 moli di gas ideale monoatomico come fluido termodinamico. La macchina compie il seguente ciclo: a) trasformazione isocora reversibile da uno stato  $A$  la cui temperatura è  $T_A = 300 \text{ K}$  ad uno stato  $B$  la cui pressione è  $p_B = 2p_A$ ; b) una trasformazione adiabatica irreversibile che porta il sistema in uno stato  $C$  a temperatura  $T_C = 400 \text{ K}$ ; c) una trasformazione isobara reversibile che riporta il sistema nello stato iniziale. Dopo aver disegnato il ciclo in un diagramma  $\{pV\}$ , calcolare: il lavoro compiuto nella trasformazione adiabatica; il lavoro totale in un ciclo; il rendimento della macchina.

Sol: Dalla legge di Gay-Lussac si ha:

$$T_B = T_A (p_B / p_A) = 300 \times 2 = 600 \text{ K} .$$

$$\text{a) } L_{BC} = -\Delta U_{BC} = -[n c_V (T_C - T_B)] = -[2 \times \frac{3}{2} \times 8.314 \times (400 - 600)] = 4988 \text{ J}$$

b) Il lavoro nella trasformazione isobara è:  $L_{CA} = nR\Delta T = nR(T_A - T_C) = 2 \times 8.314 \times (300 - 400) = -1663 \text{ J}$ ; il lavoro nell'isocora è nullo, quindi il lavoro totale è:

$$L_{tot} = L_{AB} + L_{BC} + L_{CA} = 0 + 4988 - 1663 = 3325 \text{ J} .$$

c) Il gas assorbe calore solo nella trasformazione isocora, perché nella trasformazione adiabatica il gas non scambia calore e nella compressione isobara lo cede, quindi:

$$Q_{ass} = Q_{AB} = n c_V \Delta T = n c_V (T_B - T_A) = 2 \times \frac{3}{2} \times 8.314 \times (600 - 300) = 7483 \text{ J} ;$$

$$\text{il rendimento vale } \eta = \frac{L_{tot}}{Q_{ass}} = \frac{3325}{7483} = 0.444 .$$

**Entropia.** È una funzione di stato. Per calcolarne la variazione si deve usare una trasformazione reversibile che connetta gli stati di equilibrio considerati. Vedremo come esempio l'espansione libera di un gas in un recipiente isolato, verso un altro recipiente sempre isolato.

- (a) Riprendiamo la relazione trovata fra  $Q_1, Q_2, T_1, T_2$  in un ciclo reversibile. Notiamo che vale anche per  $n$  sorgenti e che possiamo scrivere:  $\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0$  per una trasformazione ciclica reversibile.

Non dimostriamo, ma ci crediamo ..che vale, in generale,  $\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$ , con l'uguale se la trasf. è reversibile. Passiamo al continuo, scriviamo l'integrale sul ciclo e ricordiamo che, come già visto in meccanica, se l'integrale sul ciclo è nullo la funzione dipende solo dagli stati iniziali e finali. Ossia l'entropia, definita come  $dS = \frac{\delta Q}{T}$  e  $\Delta S_{A,B} = \int_{rev A}^B \frac{\delta Q}{T}$ , è una funzione di stato.

- (b) Definizione 1: energia scambiata sotto forma di calore, divisa per la temperatura alla quale avviene lo scambio.

Definizione 2: (utile in meccanica statistica), numero di disposizioni microscopiche con le quali si può realizzare uno stesso stato macroscopico.

- (c) Inoltre  $c'$  è un legame molto stretto fra variazione di energia interna e variazione di entropia in un sistema. Infatti l'entropia è (Definizione 3) una misura della quantità di energia di un sistema che non può essere usata per compiere un lavoro.

- (d)  $\Delta S_{A,B} = \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$ , attenzione: integrale calcolato sempre su una trasformazione reversibile.

- (e) Vale la disuguaglianza di Clausius:  $\Delta S_{A,B} = S(B) - S(A) \geq \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$ , l' = vale se l'integrale è calcolato lungo una trasformazione reversibile.

- (f) **Altro modo di formulare il secondo principio della termodinamica** l'entropia totale di un sistema isolato, che non sia all'equilibrio termodinamico, aumenta con il tempo, fino ad un valore massimo.

Infatti, se il sistema è isolato si ha che  $\delta Q=0$  e viene, dalla dis. di Clausius, che  $S(B) > S(A)$ .

Ossia per una qualunque trasformazione che avviene *su un sistema isolato*, l'entropia complessiva dello stato finale non può essere mai inferiore a quella dello stato iniziale. Due conseguenze di questo sono:

a) il calore non può fluire spontaneamente da un corpo a temperatura più bassa verso uno a temperatura più alta;

b) è impossibile per una macchina ciclica ricevere calore da una sola sorgente e trasformarlo in lavoro, senza che ci siano altre conseguenze nella trasformazione. Ossia seguono i 2 enunciati di Clausius e Kelvin. Infatti: Clausius) se ho 2 sorgenti  $A_1$  a  $T_1$  e  $A_2$  a  $T_2$ , con  $T_2 > T_1$  allora il calore  $Q_2$  fluisce da  $A_2$  verso  $A_1$  e la variazione di entropia dell'universo (il sistema costituito da  $A_1$  e  $A_2$ ) è:  $\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2}$ , dove il primo termine è  $\Delta S(A_1)$  e il secondo  $\Delta S(A_2)$ . Il segno - appare perchè  $A_2$  cede calore. Poichè  $T_2 > T_1$

la variazione di entropia è positiva. Qui abbiamo supposto che le due temperature restino costanti.

Lord Kelvin) una parte del calore assorbito dal sistema va in aumento di entropia e dunque non può essere usato per compiere lavoro. Ovviamente quella stessa quantità di calore va a modificare l'energia interna.

- (g) Ricordate che l'entropia non è una energia.
- (h) La produzione di calore per attrito è un processo irreversibile che porta ad aumento di entropia. Infatti il calore viene dal lavoro e questo aumento di entropia non è compensato da diminuzione di entropia da un'altra parte del sistema.
- (i) L'entropia è definita a meno di una costante additiva. Per fissare lo zero può aiutarci il **terzo principio della termodinamica (Nerst)**: l'entropia di un sistema allo zero assoluto può essere sempre posta a zero.

### Esercitazione entropia

- (a) Esempio dell'espansione libera nel vuoto, di un gas prima in un recipiente e poi lasciato libero di espandere in un secondo recipiente. Il sistema è isolato, ossia  $\delta Q = 0$ , ma non è vero che la variazione di entropia è nulla; dalla diseguaglianza di Clausius sappiamo che è maggiore di zero. **Bisogna calcolarla lungo una trasf. reversibile che lasci inalterati i 2 stati iniziali e finali** e dunque tutte le funzioni di stato (ossia  $p_i, V_i, T_i, p_f, V_f, T_f, \delta U$ ). Poiché la temperatura non cambia si prende una isoterma e si calcola  $\delta Q$  che avrei avuto sull'isoterma. Sappiamo già che è  $\delta Q = L$ , perchè la variazione di energia interna è nulla. Dunque si calcola il lavoro sull'isoterma e lo si divide per T. Questo dà la variazione di entropia che, come detto, non è nulla ed è, come aspettato, maggiore di zero.
- (b) Una macchina termica che scambia calore con due sorgenti termiche, viene utilizzata per gonfiare un palloncino alla pressione di 1 atm, il quale aumenta il suo volume di 4 litri. Per fare ciò la macchina sottrae 4 kJ alla sorgente calda avente la temperatura di 120° C. Sapendo che il rendimento di una macchina di Carnot che lavori tra le stesse temperature è del 25%, determinare:
  - a) il lavoro fatto dalla macchina;
  - b) il calore ceduto alla sorgente fredda;
  - c) la temperatura della sorgente fredda;
  - d) la variazione di entropia dell'universo

Sol: a)  $L = P\Delta V = 1 \cdot 4 \cdot 101 = 404J$

b)  $L = Q_C - |Q_F|$ , da cui  $|Q_F| = Q_C - L = 4000 - 404 = 3.6 \text{ kJ}$

c)  $\eta = 1 - \frac{T_F}{T_C}$ . Da cui  $T_F = 294.7 \text{ K}$

d) La variazione di entropia della macchina termica è nulla perchè esegue una trasformazione ciclica, quindi si ha:  $\Delta S = \frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F}$  somma

delle variazioni di entropia della sorgente calda (negativa) e della sorgente fredda (positiva).  $\Delta S = \frac{-4000}{393} + \frac{3600}{294.6} = 2.04 \text{ J/K}$

- (c) Prendiamo l' esercizio compito CTF, 10/06/03, già discusso. Possiamo calcolarne anche la variazione di entropia, ad esempio, fra C ed A.

1)  $\Delta S_{CA}$  la possiamo calcolare come somma di  $\Delta S_{CB}$  e  $\Delta S_{BA}$ . Ci si arriva con 2 ragionamenti equivalenti:

a) la var. di entropia sul ciclo è nulla e dunque  $\Delta S_{CA} = -\Delta S_{AB} + \Delta S_{BC}$ ;

b) l' entropia è una variabile di stato, posso calcolarne la var. su una qualunque trasf. reversibile che connetta gli stati C ed A. Dunque si arriva comunque all' espressione:

$\Delta S_{CA} = \Delta S_{isocora_{CB}} + \Delta S_{isobara_{BA}} = n c_v \log \frac{T_B}{T_C} + n c_p \log \frac{T_A}{T_B}$ . Notate i segni, che dipendono dal verso con cui sto percorrendo le trasformazioni.

Ricordiamo che le temperature si calcolano tutte utilizzando l' eq. dei gas perfetti.  $c_p$  e  $c_v$  sono noti perchè sappiamo che si tratta di un gas monoatomico.

- (d) Calcolo della variazione di entropia per 2 corpi messi a contatto termico, nella situazione (raffinamento del conto della volta scorsa) in cui la temperatura di equilibrio, sarà  $T_e$ , data dalla media delle due temperature pesata con le capacità termiche. Dunque la variazione di entropia si calcola facendo l' integrale da  $T_1$  a  $T_e$  (corpo 1) e da  $T_1$  a  $T_e$  (corpo 2). Si trova sempre che  $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$  aumenta.

- (e) Es. num. 52 pag. 659 Serway + aggiunte

Un campione costituito da  $n=100$  moli di un gas perfetto monoatomico è sottoposto ad una trasformazione isobara reversibile da  $V_i$  a  $3V_i$ .

a) Calcolare la variazione di entropia. Sol:

sia A lo stato iniziale e B lo stato finale.  $\Delta S_{A,B} = S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$ , con  $\delta Q = n c_p \delta T$ , dunque  $\Delta S_{A,B} = n c_p \ln \frac{T_B}{T_A}$ .

Scrivendo l' eq. di stato per B ed A, si ricava che, sull' isobara,  $\frac{V_B}{V_A} = \frac{T_B}{T_A}$ .

Dunque ora:  $\Delta S_{A,B} = 10^2 \times \frac{5}{2} \times 8.31 \times \ln 3 \text{ J/K}$ .

b) Sapendo che  $\Delta U_{AB} = 100 \text{ J}$  e  $Q_{AB} = 500 \text{ J}$ , calcolare il lavoro  $L_{AB}$  e la differenza di temperatura  $T_B - T_A$ .

Il lavoro si calcola dal primo principio:  $L_{AB} = -\Delta U_{AB} + Q_{AB} = 400 \text{ J}$ . La differenza di temperatura  $T_B - T_A = \frac{Q_{AB}}{n c_p}$ , dove deve venire  $T_B$  maggiore di  $T_A$

- (f) Esercizio di termodinamica di esonero maggio 2006:

Una mole di gas perfetto monoatomico viene portata dallo stato iniziale  $p_0 = 1 \text{ atm}$  e  $V_0 = 10 \text{ l}$ , allo stato finale  $p_1 = 2 p_0$  e  $V_1 = 2 V_0$ , con le seguenti due trasformazioni: prima si fa una espansione isoterma fino a  $2 V_0$  e poi si fa aumentare la pressione fino a  $2 p_0$ , mantenendo il volume costante. Si ricorda che  $R = 8.315 \text{ J/(mol K)} = 0.082 \text{ (1 atm)/(mol K)} = 1.987 \text{ cal/(mol K)}$ . Calcolare: a) la variazione di energia interna;

b) la variazione di entropia lungo l'isocora.

Sol: 4.56 kJ, 17.3 J/K

Sol: Chiamiamo A lo stato iniziale ( $p_A = p_0$ ,  $V_A = V_0$ ,  $T_A$ ), B lo stato raggiunto dopo l'isoterma ( $p_B$ ,  $V_B = 2V_A$ ,  $T_B = T_A$ ) e C lo stato finale, dopo l'isocora ( $p_C = 2p_A$ ,  $V_C = V_B$ ,  $T_C$ ).

a) Variazione di energia interna: la variazione di energia interna lungo l'isoterma (A-B) è nulla. Lungo l'isocora:  $\Delta U = Q_{BC} - L_{BC} = Q_{BC}$ .  $Q_{BC} = n c_v (T_C - T_B)$ , con  $T_B = T_A = (p_0 V_0)/(nR) = 1 \cdot 10/(0.082) = 121.95^\circ\text{C}$ .

$$T_C = (p_C V_C)/(nR) = (2p_0 2V_0)/(nR) = 4 T_B$$

$$\text{Da cui } \Delta U = Q_{BC} = \frac{3}{2} R 3 T_A = 4.56 \text{ kJ}$$

b) Variazione di entropia lungo l'isocora:

$$\Delta S_{BC} = n c_v \int_{T_B}^{T_C} \frac{dT}{T} = n c_v \log 4 = 17.3 \text{ J/K}$$

( $c_v = 3/2 R$ , per gas perfetto monoatomico).

- (g) Macchina termica scambia calore con due sorgenti a  $T_C = 500 \text{ K}$  e  $T_F = 300 \text{ K}$ . In un certo tempo la macchina produce un lavoro di 100 J, con rendimento  $\eta = 0.2$ . Calcolare la variazione di entropia dell'Universo.

Sol: 0.33 J/K (la var. di entropia della macchina è zero, perchè ciclica. Resta da calcolare la variazione di entropia della sorgente calda, che è negativa, -1 J/K, e della sorgente fredda, positiva, 1.33 J/K)  $Q_c = 500 \text{ J}$ ;  $Q_F = 400 \text{ J}$ . Calcolate anche il rendimento della corrispondente macchina termica reversibile (sol. 0.4)

- (h) **Sul rendimento di più macchine in cascata** svolto esercizio di esame 6/02/2008. Una macchina di Carnot funziona tra una sorgente calda a temperatura  $T_1$  ed una sorgente fredda a temperatura  $T_2 = 503 \text{ K}$ . La macchina assorbe il calore  $Q_1 = 5550 \text{ J}$  e compie il lavoro  $L_1 = 1750 \text{ J}$ . Il calore ceduto alla sorgente a temperatura  $T_2$  viene interamente utilizzato da una seconda macchina di Carnot che utilizza una miscela di acqua e ghiaccio fondente come sorgente fredda. Determinare: a) la temperatura  $T_1$ ; b) il lavoro compiuto dalla seconda macchina di Carnot; c) il rendimento complessivo delle due macchine.

Sol: 734.6 K; 1736.6 J; 0.63.

a) Il calore ceduto alla sorgente a temperatura  $T_2$  vale:  $Q_2 = Q_1 - L_1 = 5550 - 1750 = 3800 \text{ J}$ .

Per una macchina di Carnot si ha:  $\frac{T_2}{T_1} = \frac{Q_1}{Q_2}$ . Da cui si ricava  $T_1$ .

b) la seconda sorgente fredda si trova alla temperatura del ghiaccio fondente, quindi  $T_3 = 273.15 \text{ K}$ . Il rendimento della seconda macchina di Carnot vale dunque  $\eta = 1 - \frac{T_3}{T_2} = 0.457$ . Quindi il lavoro è uguale a:  $L = \eta Q_2$ .

c) Se consideriamo il sistema complessivo delle due macchine, queste compiono il lavoro  $L_1 + L_2$  ed assorbono il calore  $Q_1$ , quindi il rendimento totale vale:  $\eta_{tot} = \frac{L_1 + L_2}{Q_1} = \frac{1750 + 1736.6}{5550} = 0.63$

- (i) Esercizio di esonero 21/05/2007, di recupero Una automobile di massa pari

a 1500 kg, che procede ad una velocità di 80 km/h, urta una automobile ferma di massa 1000 kg. Dopo l'urto le due automobili rimangono attaccate insieme. La temperatura delle due automobili è di 25°C e la loro capacità termica è tale da non provocare una sensibile variazione di temperatura in seguito all'urto (capacità termica infinita). Trascurando ogni forma di attrito e supponendo che non vi siano scambi di calore tra le due automobili e l'esterno, determinare: a) la velocità del centro di massa dopo l'urto; b) la variazione di en. meccanica del sistema; c) la variazione di entropia dell'Universo.

Sol: 13.3 m/s;  $-1.48 \cdot 10^5$  J; 496 J/K

(j) **La parte di calorimetria è già stata svolta**

Un proiettile di piombo di massa  $m_p=2$  g a  $T_p=30$  °C, alla velocità  $v_p=200$  m/s, colpisce un blocco di ghiaccio, rimanendovi conficcato. Il blocco di ghiaccio è alla temperatura di  $T_G=0$  °C. Si supponga il blocco di ghiaccio di capacità termica infinita. Si ricorda che il calore latente di fusione del ghiaccio vale  $\lambda_{FUS} = 3.33 \cdot 10^5$  J/kg e il calore specifico del piombo vale  $c_{pb} = 128$  J/(kg °C). Determinare: a) quanto ghiaccio fonde ( $m_G$ ) b) la variazione di entropia del sistema ghiaccio-proiettile.

Sol.:

Ricordiamo la parte già svolta:

a) Sia  $E_c = 1/2 m_p v_p^2 = 40$  J ( $m_p = 2/1000$  kg). Questa energia viene trasferita al sistema finale ghiaccio-proiettile e serve a 1) fondere una parte (piccolissima) del ghiaccio; 2) portare il proiettile alla  $T_G$ . Dunque:  $E_c = m_G \lambda_{FUS} + m_p c_{pb} (T_G - T_p)$ , dove  $T_G=0$ °C, temperatura della lastra di ghiaccio, è anche la temperatura finale del proiettile (la lastra di ghiaccio, di capacità termica infinita, non cambia temperatura). Si ha:  $m_G = \frac{E_c + m_p c_{pb} T_p}{\lambda_{FUS}} = 0.14$  g.

(parte da fare:)

b) variazione di entropia del sistema ghiaccio-proiettile ( $\delta S$ ).

$\delta S_p = m_p c_{pb} \int_{T_p}^{T_G} \frac{dT}{T} = m_p c_{pb} \ln \frac{T_G}{T_p} = -0.018$  J/K (ora le temperature devono essere espresse in K!).  $\Delta S_G = \frac{m_G \lambda_{FUS}}{T_G} = 0.165$  J/K. (il ghiaccio non cambia temperatura).

Dunque:  $\Delta S = \Delta S_p + \Delta S_G = 0.147$  J/K.