

Lavoro e calore

I trasferimenti di energia **non dovuti a un trasporto di materia** sono classificati come **lavoro o calore**.

La distinzione si basa sull'osservazione **macroscopica** del fenomeno.

Un trasferimento di energia che richieda l'azione di **forze macroscopiche** è detto **lavoro**; mentre, **negli altri casi è detto calore**.

Il **calore** appare macroscopicamente come un **trasferimento spontaneo di energia** in quanto il **meccanismo di trasferimento è interpretabile solo a livello microscopico** (atomico, molecolare).

Il lavoro è classificato in base alla forza che lo produce (elettrico, magnetico, gravitazionale ecc.).

Il calore in base al meccanismo di trasporto: conduzione, convezione o irraggiamento.

Lavoro

Nei trasferimenti di energia classificati come lavoro, il sistema agisce sull'ambiente muovendo le particelle dell'ambiente (molecole, atomi) in una direzione specifica.

Ad esempio, se si solleva un peso tutti gli atomi della massa sollevata si muovono nella stessa direzione: si ha un **movimento d'insieme ordinato**.

Calore

Nei trasferimenti di energia classificati come calore, il sistema agisce sull'ambiente modificando a livello microscopico i movimenti casuali delle particelle (molecole, atomi, elettroni).

Ad esempio, gli atomi di un oggetto caldo incrementano il moto casuale, e quindi energia termica, degli atomi di un corpo freddo con cui sono in contatto. Si ha un incremento del **moto microscopico disordinato**.

Calore

Conduzione termica

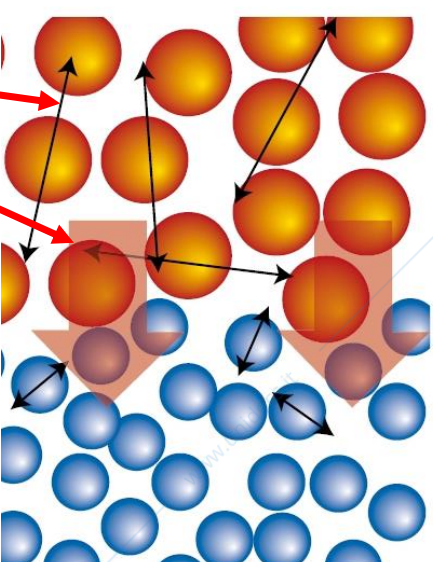
La conduzione termica è il **trasferimento di energia interna dovuto alle collisioni microscopiche di particelle (molecole, atomi) e al movimento di elettroni** all'interno di un corpo. Le particelle (molecole, atomi ed elettroni) con maggiore energia collidendo trasferiscono parte della loro energia a quelle meno energetiche.

Convezione

La convezione è il trasferimento di calore dovuto al movimento di massa di molecole all'interno di fluidi.

Irraggiamento termico

Tutta la materia con una temperatura superiore allo zero assoluto emette delle radiazioni termiche, le quali sono radiazioni elettromagnetiche generate dal movimento termico (microscopico) delle particelle della materia. **Il movimento delle particelle provoca accelerazione di carica o oscillazione di dipolo che produce una radiazione elettromagnetica.**



Frece a doppia testa: moto atomi.
Frece grandi: direzione trasferimento del calore.

Contatto termico

Due corpi in **contatto termico** sono in **grado di scambiarsi energia sottoforma di calore**.

Equilibrio termico

Due corpi posti in contatto termico scambiano energia sottoforma di calore fino al **raggiungimento di uno stato stazionario in cui il flusso di energia termica è nullo** (equilibrio termico).

All'equilibrio termico, entrambi i corpi trasferiscono energia a livello microscopico con la medesima efficacia.

Consideriamo un sistema isolato costituito da due sottosistemi

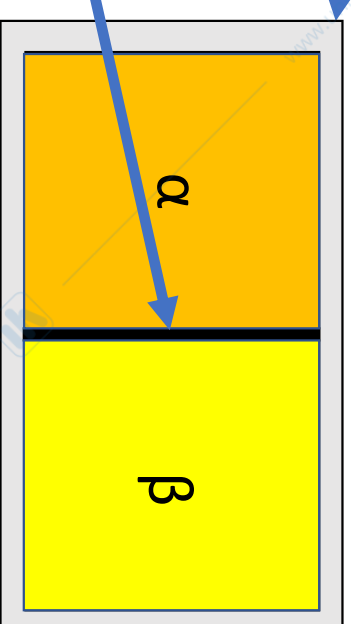
Confine costituito da pareti:

- fisse e rigide (assenza di lavoro)
- adiabatiche (assenza di scambio di calore)
- impermeabili (assenza di scambio di materia)

Vincoli interni

Parete interna di separazione:

- fissa e rigida (assenza di lavoro)
- **adiabatica (assenza di scambio di materia)**
- impermeabile (assenza di scambio di materia)



Situazione iniziale

Rimuoviamo il vincolo interno di adiabaticità

La parete interna diventa:

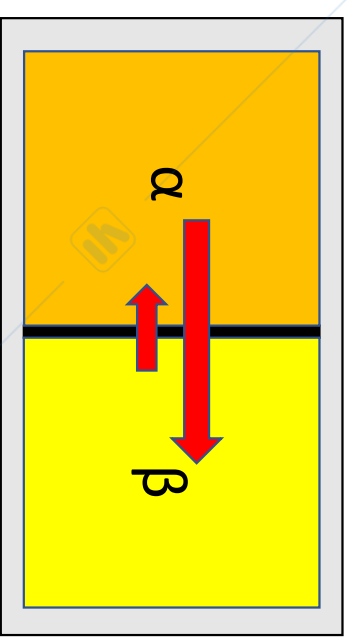
- fissa e rigida (assenza di lavoro)
- **diatermica (consente flusso di calore)**
- impermeabile (assenza di scambio di materia)



I due sottosistemi sono in contatto termico (possono scambiarsi energia sottoforma di calore).

Le particelle (atomi, molecole) di α hanno mediamente un'energia cinetica maggiore di quelle di β .

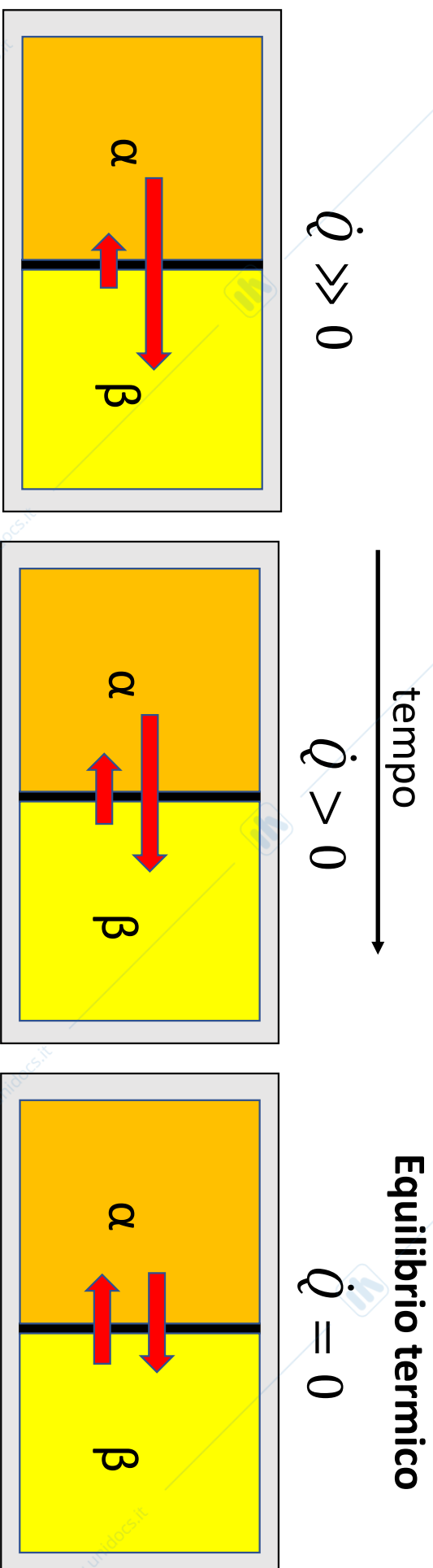
Si ha un **trasferimento netto di energia sottoforma di calore dal corpo più caldo α a quello più freddo β .**



A causa del trasferimento netto di energia, l'energia media delle particelle di α diminuisce e con essa anche la loro capacità di trasferire energia a quelle di β . Fenomeno opposto accade alle particelle di β .

Si ha una diminuzione nel tempo del flusso di energia da α a β e un aumento del flusso di energia da β a α .

Il flusso netto di calore diminuisce nel tempo fino ad annullarsi: equilibrio termico

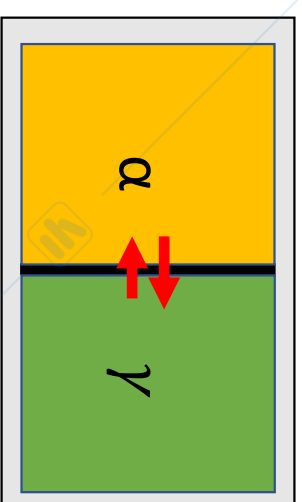
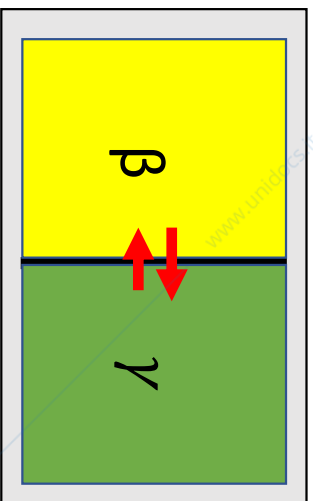
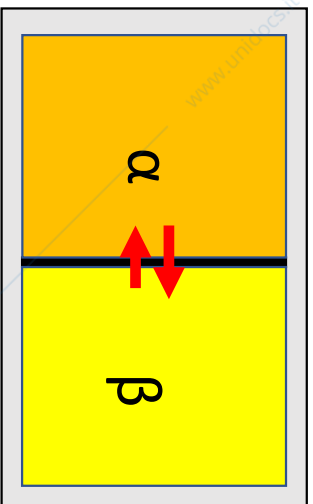


Equilibrio termico

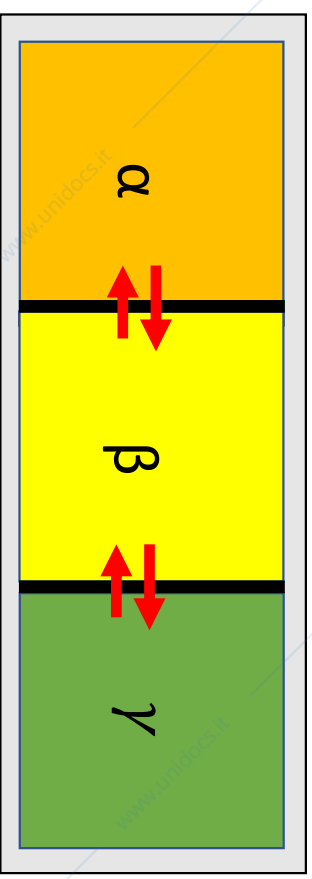
Legge zero della termodinamica

Due corpi in equilibrio termico con un terzo corpo sono anche in equilibrio termico tra loro.

Se α è in equilibrio termico con β e β è in equilibrio termico con γ , allora α è in equilibrio termico con γ .



$$T = T(\alpha) = T(\beta) = T(\gamma)$$



È possibile associare uno specifico valore numerico (temperatura) ad ogni serie di corpi (sistemi) in equilibrio termico.

Scala di temperatura (gradi Celsius)

Nella scala Celsius sono definiti due punti fissi alla pressione di 760 mmHg:

- punto di congelamento dell'acqua a cui è attribuito il valore 0;
- punto di ebollizione dell'acqua a cui è attribuito il valore 100.

100°C	α	β	γ	δ			ω	acqua ebollizione
0°C	α	β	γ	δ			ω	ghiaccio fusione

Gli stati termici possono essere misurati mediante confronto con una determinata sostanza (sostanza termometrica) misurando una sua proprietà fisica che cambia con lo stato termico (proprietà termometrica).

Usando come proprietà termometrica la dilatazione di un fluido e assumendo la dilatazione proporzionale alla temperatura:

$$\frac{t - 0}{100 - 0} = \frac{V_t - V_0}{V_{100} - V_0} \Rightarrow V_t = V_0 + (V_{100} - V_0) \frac{t}{100} = V_0(1 + \alpha t)$$

t : temperatura in gradi Celsius

V_t : volume del fluido termometrico alla temperatura t

V_0 : volume del fluido termometrico alla temperatura 0°C

V_{100} : volume del fluido termometrico alla temperatura 100°C

In questo modo, la temperatura misurata dipende dalla natura del fluido termometrico. Il coefficiente di dilatazione α dipende dal fluido.

Un fluido termometrico liquido (es. alcol, mercurio) ha un intervallo di misura limitato: l'intervallo di misura deve essere compreso tra le sue temperature di fusione e ebollizione.

Legge di Charles (1° legge di Gay-Lussac, legge isobara)

E' una legge limite che segue qualunque gas al tendere della pressione uguale a zero (gas ideale).

Per una data quantità di gas soggetta a pressione costante, il volume è direttamente proporzionale alla temperatura.

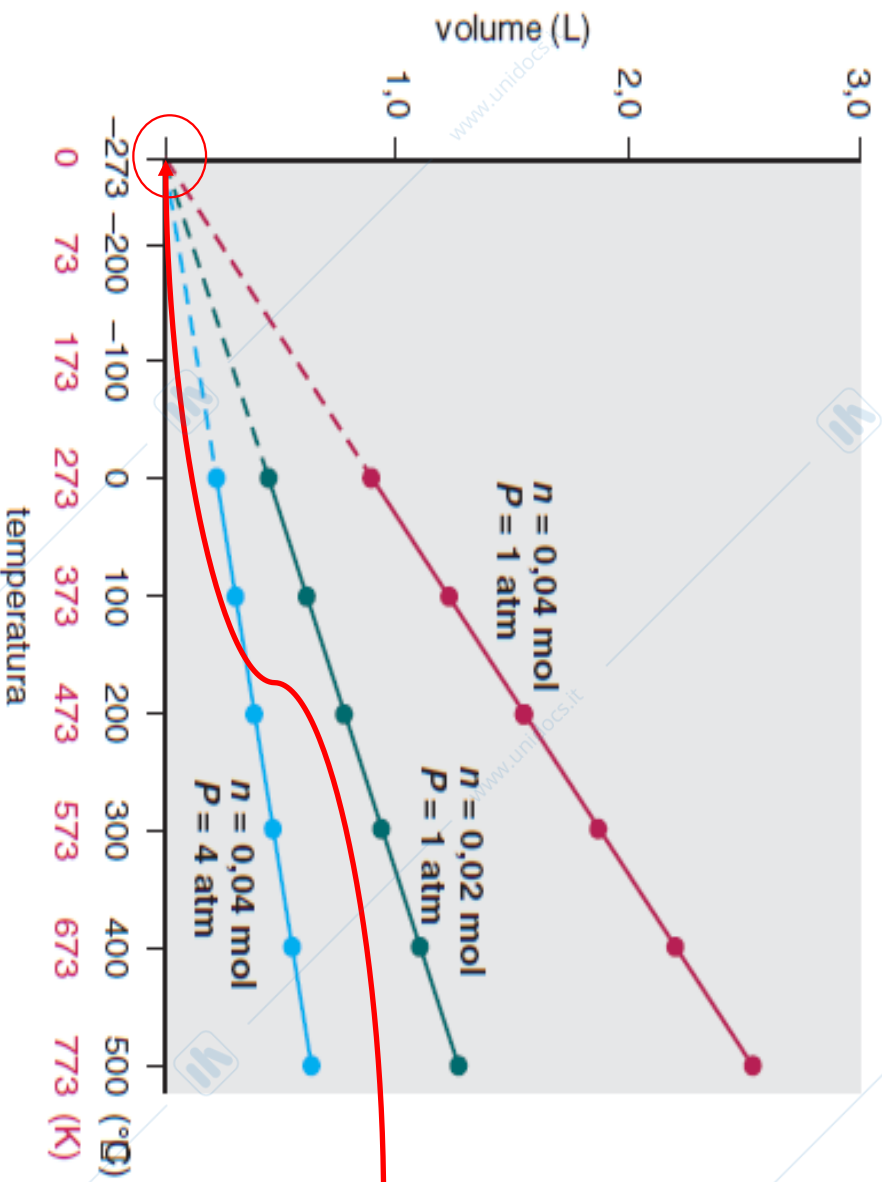
$V \propto t$ *a moli e pressione costanti*

La proporzionalità può essere espressa nella seguente forma:

$V = V_0(1 + \alpha t)$ *a moli e pressione costanti*

V_0 : *volume del gas a 0°C*

Termometro a gas ideale e temperatura assoluta



$$V = V_0(1 + \alpha t) = V_0 \alpha \left(\frac{1}{\alpha} + t \right)$$

$$T \triangleq \frac{1}{\alpha} + t = T_0 + t$$

$$T_0 = \frac{1}{\alpha} = 273,15 \text{ K}$$

$$V = V_0 \alpha \left(\frac{1}{\alpha} + t \right) = \frac{V_0}{T_0} T$$

Conferenza dei Pesi e delle Misure (Parigi 1954)

Punti fissi: zero assoluto (0 K) e punto triplo dell'acqua (273,16 K)

P_3 : *pressione nel punto triplo, 4,58 mmHg*

$T_3 = 273,16 K$ *temperatura del punto triplo*

Per avere un comportamento ideale si considera il limite per la pressione tendente a zero

$$T = 273,16 \lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{P}{P_3} \right)$$

Kelvin (2019)

La XXVI Conferenza generale di pesi e misure (approvato nel novembre 2018, valido dal 20 maggio 2019) ha definito il **kelvin** assumendo come **valore numerico fisso** della **costante di Boltzmann** $1,380\,649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ($\text{kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ K}^{-1}$).

$$k \triangleq 1,380\,649 \times 10^{-23} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ K}^{-1} \text{ (esatto)} \Rightarrow 1 \text{ K} = \left(\frac{1,380\,649}{k} \right) \times 10^{-23} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$$

Mole (2019)

La XXVI Conferenza generale di pesi e misure (approvato nel novembre 2018, valido dal 20 maggio 2019) ha definito la **mole** come la **quantità di sostanza che contiene esattamente** $6,022\,140\,76 \times 10^{23}$ **entità** cioè assumendo come **valore numerico fisso della costante di Avogadro** $6,022\,140\,76 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

$$N_A \triangleq 6,022\,140\,76 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \text{ (esatto)} \Rightarrow 1 \text{ mol} \triangleq \left(\frac{6,022\,140\,76}{N_A} \right) \times 10^{23}$$

$$k \text{ e } N_A \text{ esatti} \Rightarrow R = k N_A \text{ esatto} = 8,314\,462\,618\,153\,24 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$R = 8,314\,463 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0,082\,057\,37 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

2° Legge di Gay-Lussac (legge isocora)

Per una data quantità di gas soggetta a un volume costante, la pressione è direttamente proporzionale alla temperatura.

$P \propto t$ a n e V costanti

$P = P_0(1 + \beta t)$ a moli e volume costanti

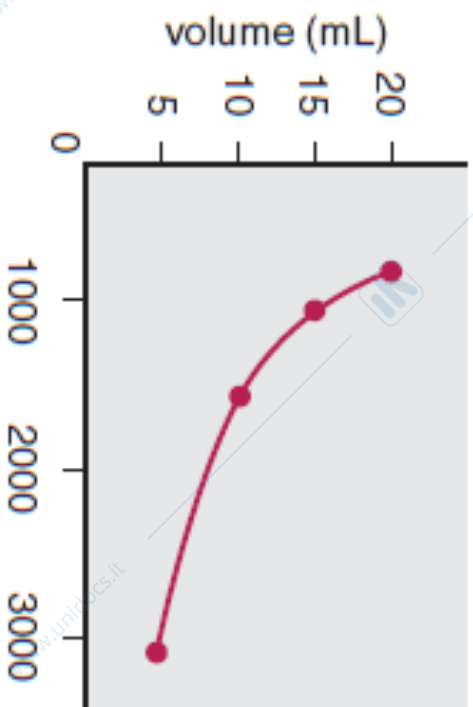
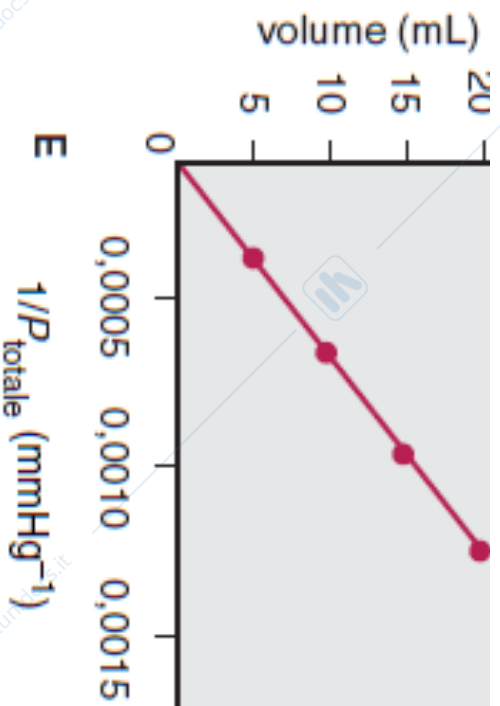
P_0 : pressione del gas a 0°C

t : temperatura in gradi Celsius

$$P = P_0(1 + \beta t) = P_0\beta \left(\frac{1}{\beta} + t \right) = P_0\beta T$$

$$T_0 = \frac{1}{\beta} = 273,15 \text{ K}$$

$$\frac{P}{T} = \frac{P_0}{T_0} = \text{costante a } n \text{ e } V \text{ costanti}$$

D P_{totale} (mmHg)E $1/P_{\text{totale}}$ (mmHg⁻¹)

Gas ideali

Legge di Boyle

Per una **data quantità di gas a temperatura costante**, il volume è inversamente proporzionale alla pressione.

$$V \propto \frac{1}{P}$$

$$PV = cost$$

Gas ideali

Principio di Avogadro

Nelle medesime condizioni di pressione e temperatura, un dato numero di molecole occupa lo stesso volume a prescindere dall'identità del gas (solo per gas ideali).

$V \propto n$ a P e T costanti

A pressione e temperatura costante il volume molare è il medesimo per tutti i gas se hanno un **comportamento ideale**.

$$\tilde{V} = \frac{V}{n}$$

$$V = n\tilde{V}$$

Nei gas reali il volume molare dipende dall'identità del gas.

Gas	Volume molare (L/mol)	Punto (temperatura) di condensazione (°C)
He	22,435	—268,9
H ₂	22,432	—252,8
Ne	22,422	—246,1
gas perfetto	22,414	—
Ar	22,397	—185,9
N ₂	22,396	—195,8
O ₂	22,390	—183,0
CO	22,388	—191,5
Cl ₂	22,184	—34,0
NH ₃	22,079	—33,4

Equazione di stato dei gas perfetti (o ideali)

Legge di Boyle $V \propto \frac{1}{P}$ $a T$ e n costanti

Legge di Charles $V \propto T$ $a P$ e n costanti

Legge di Avogadro $V \propto n$ $a T$ e P costanti

Legge dei gas ideali $V \propto \frac{nT}{P}$

$$PV = nRT$$
$$R = \frac{PV}{nT}$$

Legge delle pressioni parziali (legge di Dalton)

La pressione totale di una miscela di gas (**perfetti**) è data dalla somma delle pressioni che ciascun gas eserciterebbe (pressioni parziali) se occupasse da solo l'intero volume alla stessa temperatura della miscela.

$$P = P_1 + P_2 + \dots + P_i + \dots$$

$$P_i = \frac{n_i RT}{V} = \frac{n_i n RT}{n V} = x_i P$$

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_i + \dots$$

Legge dei volumi parziali (legge di Amagat)

Il volume totale di una miscela di gas (**perfetti**) è uguale dalla somma dei volumi che ciascun gas occuperebbe da solo (volumi parziali) alla stessa temperatura e pressione della miscela.

$$V = V_1 + V_2 + \dots + V_i + \dots$$

$$V_i = \frac{n_i RT}{P} = \frac{n_i n RT}{n P} = x_i V$$

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_i + \dots$$

Teoria Cinetica dei gas

Postulato 1: Un gas è costituito da un grande insieme di singole particelle.

Il volume di una singola particella è *estremamente piccolo* rispetto al volume del recipiente. Nel modello si assume che le particelle abbiano una massa ma siano prive di volume (punto materiale).

Postulato 2: Le particelle gassose sono soggette a moto rettilineo casuale continuo, tranne che quando urtano contro le pareti del recipiente o l'una contro l'altra.

Postulato 3: Le collisioni (o urti) sono elastici: le molecole si scambiano energia ma non perdono energia attraverso processi di attrito. La loro energia cinetica totale è *costante*. *Tra due urti consecutivi*, le molecole non si influenzano reciprocamente.

Pressione

Le collisioni delle particelle contro le pareti del contenitore esercitano una forza

variazione di quantità di moto dovuta alle collisioni contro parete
intervallo di tempo

La forza esercitata su una superficie della parete è uguale a

numero di collisioni delle particelle \times variazione quantità di moto singola particella
intervallo di tempo

La pressione esercitata dal gas è uguale alla forza riferita all'area della superficie.

La somma delle energie cinetiche traslazionali di tutte le particelle è uguale a

$$N \left(\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \right) = \sum_i N_i \left(\frac{1}{2} m v_i^2 \right) = \frac{3}{2} PV$$

Applicando l'equazione di stato di un gas ideale

$$N \left(\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \right) = \frac{3}{2} nRT; \quad n N_A \left(\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \right) = \frac{3}{2} nRT; \quad N_A \left(\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \right) = \frac{3}{2} RT$$

L'energia cinetica totale di un gas è proporzionale alla temperatura assoluta

$$N_A \left(\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \right) = \frac{3}{2} RT \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} kT \\ \frac{1}{2} M \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} RT \end{cases}$$

k : costante di Boltzmann

N_A : costante di Avogadro

M : massa molare del gas

Distribuzione delle velocità di Maxwell-Boltzmann

Se il numero di particelle (molecole) è molto alto si può approssimare la funzione di distribuzione delle velocità con una funzione continua.

$$N(v_1, v_2) = N \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv$$

N : numero di totale di particelle

$N(v_1, v_2)$: numero di particelle con una velocità compresa tra v_1 e v_2

Utilizzando la teoria cinetica dei gas, assumendo il moto delle particelle nelle diverse direzioni indipendente Maxwell (1865) ha ricavato la seguente funzione:

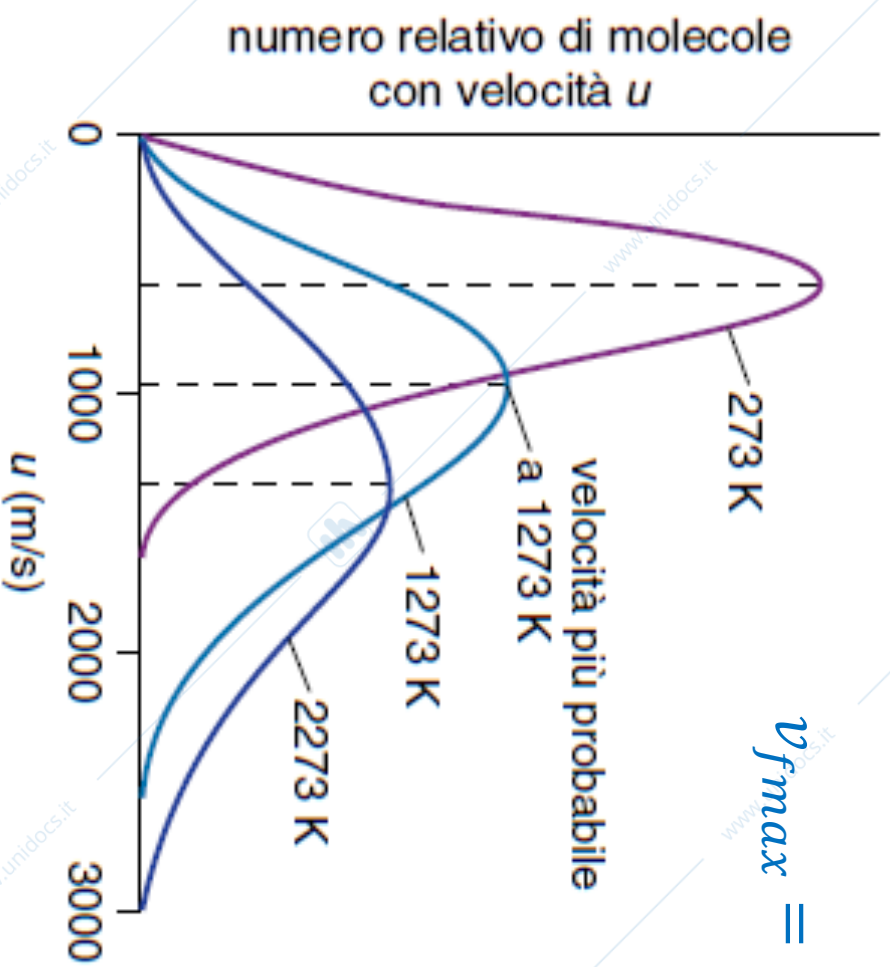
$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-E_{Kt}/(kT)}$$

L'equazione è stata successivamente dimostrata da Boltzmann in termini più generali.

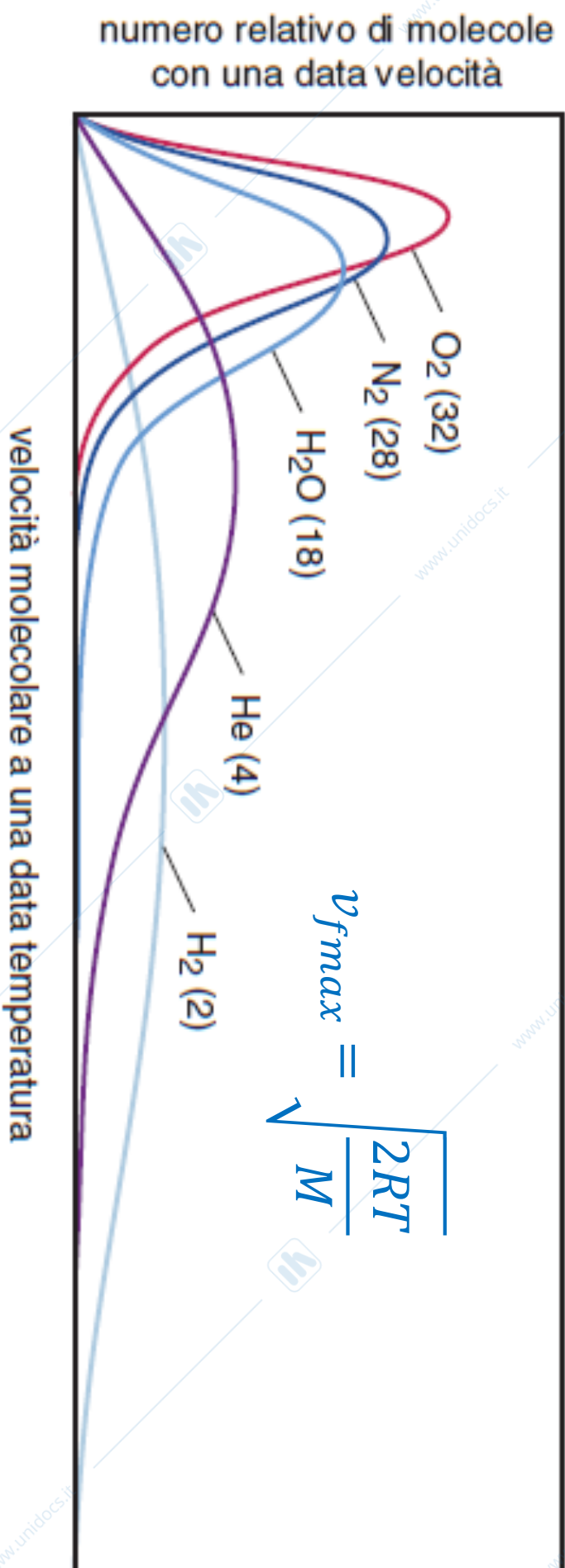
Distribuzione delle velocità molecolari per N₂

a diverse temperature

$$v_{fmax} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$



Relazione tra massa e velocità molecolare



Legge di Graham sull'effusione

Effusione è il processo con cui un gas fugge dal recipiente che lo contiene attraverso un piccolo foro trasferendosi in uno spazio in cui è stato fatto il vuoto.

Legge di Graham: la velocità di effusione è inversamente proporzionale alla radice quadrata della sua massa molare.

$$v_{eff} \propto \langle v \rangle \propto \frac{1}{\sqrt{M}}$$

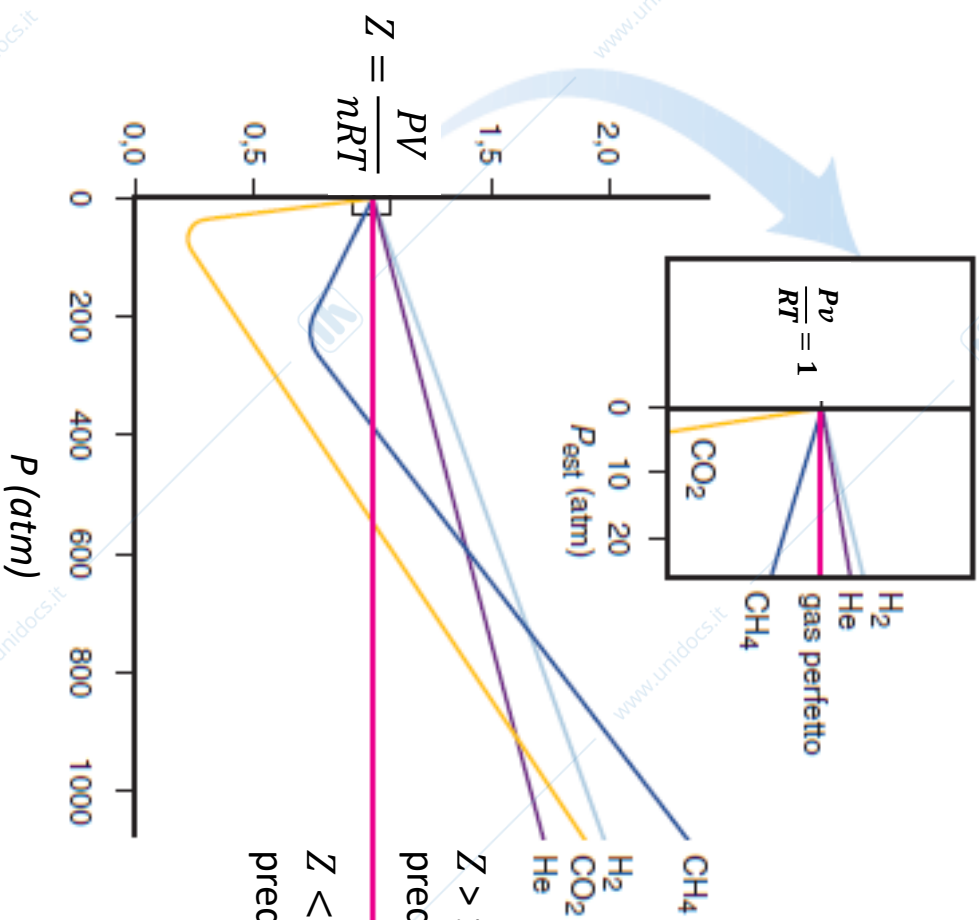
Un gas più leggero si muove più rapidamente e ha quindi una maggiore velocità di effusione di un gas più pesante, alla stessa T.

Gas reali

fattore di comprimibilità (o compressibilità)

$$Z = \frac{PV}{nRT} = \frac{Pv}{RT}$$

$$v = \frac{V}{n} \text{ (volume molare del gas)}$$



$Z > 1$

predomina l'effetto delle repulsioni molecolari

$Z < 1$

predomina l'effetto delle attrazioni molecolari

$Z = 1$ gas perfetto

Equazione di stato di van der Waals (1873)

L'equazione di van der Waals è stata ottenuta modificando l'equazione di stato dei gas ideali introducendo due parametri dipendenti dal tipo di fluido.

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}$$

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

b: covolume, il volume molare occupato dal gas a pressione infinita.

La pressione di un fluido è distinta in due contributi uno repulsivo e l'altro attrattivo:

$$P_{rep} = \frac{RT}{v - b}$$

$$P_{attr} = -\frac{a}{v^2}$$

Le forze repulsive a breve raggio corrispondono all'impenetrabilità reciproca delle molecole.

L'effetto delle forze di attrazione a medio raggio si assume sia inversamente proporzionale alla distanza tra le molecole elevata alla sesta.

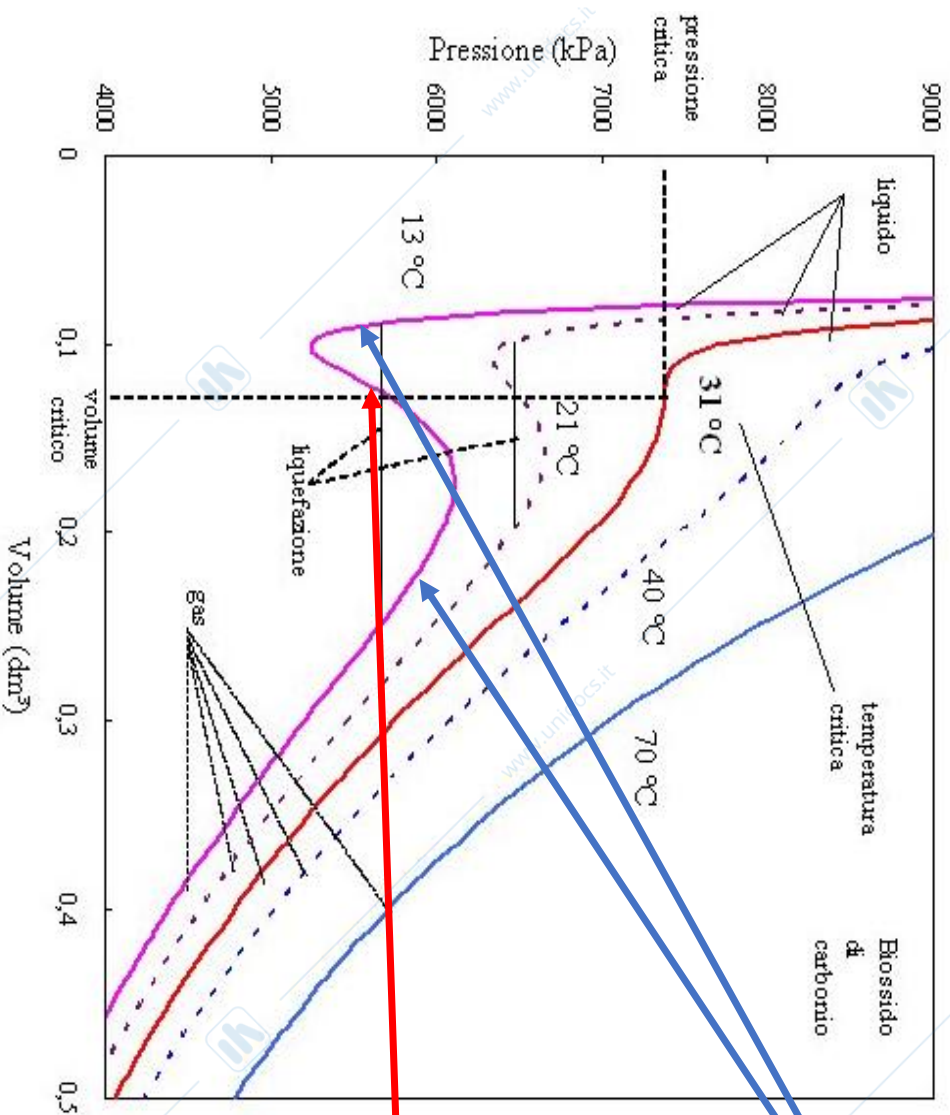
L'equazione di van der Waals è un'equazione di terzo grado rispetto al volume.

$$v^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)v^2 + \frac{a}{P}v - \frac{a}{P}b = 0$$

Se si ha un'unica radice reale, si è in presenza di una sola fase stabile liquida o gassosa.

Se le radici reali sono tre, si ha un equilibrio liquido-vapore.

- Il volume maggiore è quello del vapore saturo.
- Il volume minore è quello del liquido saturo.
- Il valore intermedio rappresenta una fase instabile $\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T > 0$



Nella zona bifasica, i punti dove l'isoterma è **decreciente** rappresentano una fase liquida o vapore metastabile.

Nella regione dove l'isoterma è **crescente**, la fase è instabile (all'aumentare della pressione il volume aumenta invece di ridursi).

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0$$

Equazione di van der Waals

L'equazione di van der Waals descrive bene il comportamento qualitativo di un fluido, infatti prevede:

- l'esistenza sia di una fase aeriforme sia di una fase liquida;
- l'esistenza di un equilibrio liquido-vapore;
- l'esistenza di fasi liquide e vapore metastabili (il sistema è monofasico, ma le condizioni bifasiche sono più stabili);
- l'esistenza di un punto critico e di un'isoterma critica.