

# Fisica Generale B

*Primo principio della  
termodinamica*

Scuola di Ingegneria e Architettura

UNIBO – Cesena

Anno Accademico 2014 – 2015

# Energia e sistemi termodinamici

$$L_{AB} = T_B - T_A$$

*Teorema delle forze vive: Il lavoro compiuto da tutte le forze che agiscono su un sistema meccanico qualunque, nel passaggio da una configurazione A ad un'altra B, è uguale alla corrispondente variazione dell'energia cinetica di tale sistema.*

*Teorema della conservazione dell'energia meccanica: Per un sistema meccanico sottoposto a vincoli tutti ideali ed a forze non vincolari tutte conservative, l'energia meccanica **E** si conserva, ossia la somma fra l'energia cinetica **T** e l'energia potenziale totale **V**, rimane costante*

$$L_{AB} = U(B) - U(A)$$

**Sistemi termodinamici:**

- **Aperto:** può scambiare energia e massa con l'ambiente.
- **Chiuso:** può scambiare solo energia con l'ambiente circostante.
- **Isolato:** non può avvenire alcuno scambio con l'ambiente

**In un sistema isolato  
l'energia si conserva**

Un qualunque **sistema isolato** è dotato di una **energia interna** la quale rimane costante quale che sia lo stato dinamico del sistema.

# Energia e sistemi termodinamici

Quale legge regola lo scambio di **energia interna** tra un sistema termodinamico non isolato e l'ambiente circostante?

***Dalla sperimentazione su trasformazioni adiabatiche (in particolare dalle esperienze di James Prescott Joule, 1818 - 1889) risulta che:*** →

*In analogia con la trattazione matematica delle forze conservative, si può definire la **funzione di stato energia interna U** in questo modo (fissato uno stato di equilibrio arbitrario 0) :*

$$U_A = \begin{cases} -L_{0A}^{ad} & \text{se esiste una trasf. adiabatica da 0 ad A} \\ +L_{A0}^{ad} & \text{se esiste una trasf. adiabatica da A ad 0} \end{cases}$$



$$L_{if}^{ad} = L_{i0}^{ad} + L_{0f}^{ad}$$

$$L_{if}^{ad} = U_i - U_f$$

***U = energia interna***  
*funzione di stato*  
*definita a meno di una costante*

**Primo principio della termodinamica**

Per ogni coppia di stati di equilibrio di un sistema termodinamico qualsiasi esiste almeno una trasformazione adiabatica che va dal primo al secondo oppure dal secondo al primo. Quando le trasformazioni adiabatiche che vanno da uno stato all'altro sono più di una, il lavoro corrispondente, detto lavoro adiabatico, è lo stesso per tutte, ossia dipende soltanto dallo stato iniziale e da quello finale, e non dalla particolare trasformazione adiabatica che li collega.



## Energia e sistemi termodinamici

$$L_{if}^{ad} = U_i - U_f$$

*Energia interna*

$$\delta L^{ad} = -dU$$

- Il lavoro compiuto da un sistema termodinamico lungo una trasformazione adiabatica è uguale all'opposto della variazione della sua energia interna  $\Delta U = U_f - U_i$ .
- $U$  rappresenta il contenuto energetico di un sistema termodinamico.
- $U$  è una funzione di stato, con un valore specifico corrispondente ad ogni stato di equilibrio.
- $U$  è una grandezza estensiva.
- Per un sistema idrostatico sarà:

$$U = U(p, V, T) \quad \text{Energia interna}$$

$$f(p, V, T) = 0 \quad \text{Equazione di stato}$$

ma ...

*Quale legge regola lo scambio di **energia interna** tra un sistema termodinamico non isolato e l'ambiente circostante?*

# Calore

$$L_{if}^{ad} = U_i - U_f \Rightarrow L_{if}^{ad} + \Delta U = 0$$

*Dalla sperimentazione su trasformazioni non adiabatiche (sistemi contenuti da pareti diatermiche) risulta che:*

$$L_{if}^{\Gamma} \neq L_{if}^{ad} \Rightarrow L_{if}^{\Gamma} \neq -\Delta U$$

$$L_{if}^{\Gamma_1} \neq L_{if}^{\Gamma_2} \quad (\Delta U = U_f - U_i)$$


 $L_{if}^{\Gamma} + \Delta U_{if} = Q^{\Gamma}$ 
**Cos'è Q?**

*Se mettiamo in contatto termico fra di loro due sistemi termodinamici, inizialmente in equilibrio a temperature diverse, isolati meccanicamente (quindi non in grado di svolgere/subire lavoro verso/dall'esterno), questi si trasformano evolvendo verso un nuovo equilibrio e cambiano il loro stato. In particolare la temperatura dell'uno scenderà e quella dell'altro salirà fino a raggiungere un valore comune. Per uno qualunque dei due sistemi si potrà quindi scrivere:*

$$\Delta U = Q$$

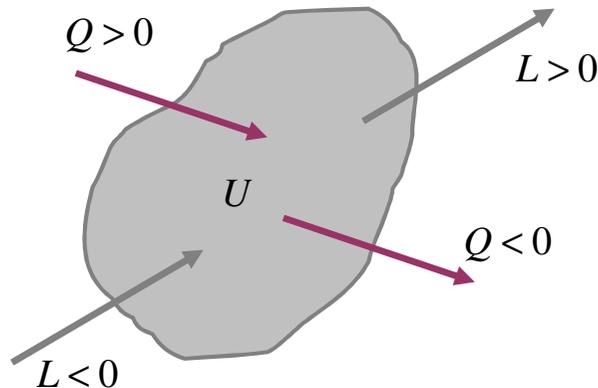


- *L'interazione termica comporta uno scambio di energia.*
- *Il calore (Q) è l'energia scambiata tra i sistemi (tra un sistema e l'ambiente) secondo la modalità termica.*
- *Q è una grandezza estensiva ed ha le dimensioni di una energia*

# Primo principio della termodinamica

$$\Delta U = Q - L$$

*L'energia interna di un sistema termodinamico può variare in due modi: attraverso lavoro esterno e/o per scambio di calore.*



• *Il primo principio della termodinamica esprime il principio di conservazione dell'energia.*

• *Il primo principio consente di definire operativamente la variazione di energia interna  $\Delta U = -L^{ad}$  ( $Q = 0$ ), e quindi il calore  $Q = L + \Delta U = L - L^{ad}$ .*

• *Il primo principio pone la questione se sia possibile ottenere lavoro sfruttando scambi di calore.*

*In una trasformazione ciclica  $\Delta U = 0 \Rightarrow Q = L$ : il calore complessivamente scambiato dal sistema è uguale al lavoro totale fatto dal sistema.*

*Ciclo termico:  $Q = L > 0$*

*Ciclo frigorifero:  $Q = L < 0$*

## Primo principio della termodinamica

- Accanto alla unità di energia del SI (1J), per motivi storici si usa la caloria (cal):
- $1 \text{ cal} = 4,186 \text{ J}$ . Rappresenta il calore che deve ricevere 1 g d'acqua a pressione atmosferica per aumentare la sua temperatura da  $14,5 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $15,5 \text{ }^\circ\text{C}$ .  
( $1 \text{ Cal} = 10^3 \text{ cal} = 4186 \text{ J}$ )
- Il primo principio rappresenta l'unificazione della trattazione dei fenomeni meccanici e termici.
- Dal primo principio discende l'impossibilità di realizzare il **moto perpetuo di prima specie** (creazione di energia).

*L'affermazione fatta ...*

*Un qualunque sistema isolato è dotato di  
**energia interna**  
la quale rimane costante quale che sia lo stato dinamico del sistema.*

*...può essere riformulata dicendo:*

*La somma delle energie interne di tutti i sistemi termodinamici che in un dato processo interagiscono tra loro rimane costante durante il processo.*

## Primo principio della termodinamica

*Legge di conservazione dell'energia allargata a comprendere i fenomeni termici, valida in generale, senza ipotesi restrittive.*

$$\Delta E_{cin} + \Delta E_{pot} = 0$$

$$\Delta U = Q - L$$

$$\Delta U + \Delta E_{cin} + \Delta E_{pot} = Q - L$$

*Per un numero intero di cicli termodinamici:*

$$\Delta E_{cin} + \Delta E_{pot} = Q - L$$



## Primo principio della termodinamica

*Espressione matematica del primo principio...*

$$dU = \delta Q - \delta L$$

*... nelle trasformazioni quasi-statiche.*

*La variazione  $dU$  della funzione di stato  $U$  è un differenziale esatto, mentre quelle relative a  $Q$  ed  $L$ , che non sono funzioni di stato, dipendono dalla trasformazione.*

*Nei processi a volume costante,*

$$\delta L = p_e dV = \delta Q - dU = 0$$

$$\Rightarrow \delta Q = dU \quad Q = \Delta U$$

*Definendo la funzione di stato entalpia:  $H = U + pV$*

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

*Nei processi*

*a pressione esterna costante,*

$$\delta L = p_e dV = \delta Q - dU = dH - dU$$

$$\Rightarrow \delta Q = dH \quad Q = \Delta H$$

## Capacità termica – calore specifico

**Capacità termica media:**  $C_m = \frac{Q}{\Delta T}$  *Rapporto tra il calore scambiato dal corpo con l'ambiente circostante e la corrispondente variazione di temperatura.*

$C(T) = \frac{\delta Q}{dT}$  *Capacità termica alla temperatura T (estensiva).*

*Calore specifico (intensiva):*

$$c = \frac{C}{m}$$

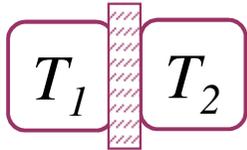
*Calore molare (intensiva):*

$$c = \frac{C}{n}$$

***c dipende:***

- *dalla sostanza;*
- *dal tipo di trasformazione attraverso la quale avviene lo scambio di calore;*
- *dalla temperatura alla quale avviene lo scambio [ $c_{acqua}(15^\circ\text{C}) = 1 \text{ cal}/(\text{gK})$ ].*

# Capacità termica – calore specifico



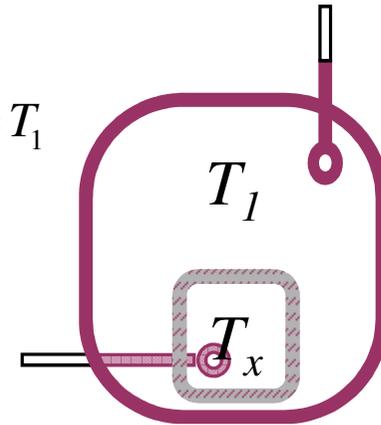
*Temperatura di equilibrio di due sistemi interagenti solo termicamente, che non scambiano calore né lavoro\* con l'ambiente.*

*$C_1$  e  $C_2$  siano costanti nell'intervallo di temperature coinvolte ed indipendenti dalle condizioni della trasformazione.*

$$\Delta U = Q - L = 0 = \Delta U_1 + \Delta U_2 = Q_1 + Q_2$$

$$\left. \begin{aligned} Q_1 &= -Q_2 \\ Q_1 &= C_1(T_e - T_1) \\ Q_2 &= C_2(T_e - T_2) \end{aligned} \right\} \left\{ \begin{aligned} T_e &= \frac{C_1 T_1 + C_2 T_2}{C_1 + C_2} \\ C_2 &= C_1 \frac{T_1 - T_e}{T_e - T_2} \end{aligned} \right.$$

$$\lim_{C_1 \rightarrow \infty} T_e = T_1$$



Joule

*Con il “calorimetro delle mescolanze” si possono misurare i valori  $C_x$  di vari sistemi, riferiti ad una sostanza campione (normalmente l'acqua).*

\* il risultato non cambia anche se i sistemi **scambiano** lavoro con l'ambiente.

# Capacità termica – calore specifico

$$dU = \delta Q - \delta L$$

*Sistemi idrostatici*

$$\delta L = p dV \quad dV = \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT$$

$$dU = \begin{cases} \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_V dp + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_p dV \\ \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT \\ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \end{cases} \quad \delta Q = \begin{cases} \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_V dp + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_p + p \right] dV \\ \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + p \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right] dp + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dT \\ \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \end{cases}$$

$$H = U + pV$$

$$c_v = \frac{1}{n} \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_V$$

*Calore molare a volume costante*

$$c_v = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$c_p = \frac{1}{n} \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_p$$

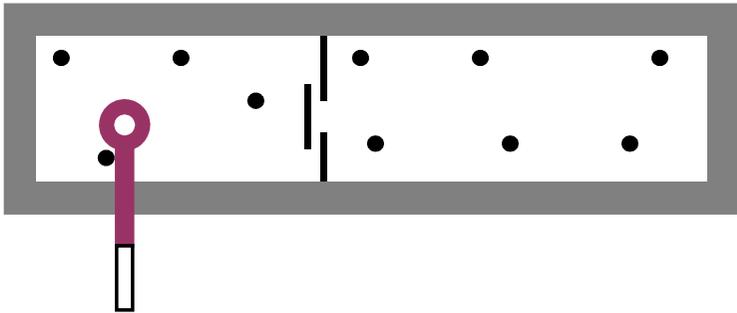
*Calore molare a pressione costante*

$$c_p = \frac{1}{n} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right]$$

$$c_p = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

# Proprietà dei gas ideali

## Energia interna



*Espansione adiabatica (Joule)*

*Pareti adiabatiche e immobili*



$$\left. \begin{matrix} Q = 0 \\ L = 0 \end{matrix} \right\} \Delta U = 0$$

**Sperimentalmente:**  $\lim_{p \rightarrow 0} \Delta T = 0$

$\Delta V \neq 0, \quad \Delta p \neq 0$

$$\Rightarrow \left. \begin{matrix} U(V_f, T) = U(V_i, T) \\ U(p_f, T) = U(p_i, T) \end{matrix} \right\} \boxed{U = U(T)}$$

# Proprietà dei gas ideali

## Capacità termica

$$dU = \delta Q - \delta L$$

**Volume costante:**

$$\left. \begin{aligned} (\delta Q)_V &= dU = \frac{dU}{dT} dT \\ c_V &= \frac{1}{n} \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_V \end{aligned} \right\}$$

$$c_V = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} \Rightarrow dU = n c_V dT$$

$$U = n c_V T + \text{cost}$$

$$H = U + pV$$

**Pressione costante:**

$$dH = n c_p dT$$

$$c_p = \frac{1}{n} \frac{d(U + pV)}{dT} = \frac{1}{n} \frac{dH}{dT}$$

$$\left\{ \begin{aligned} (\delta Q)_p &= dU + p dV \\ c_p &= \frac{1}{n} \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_p \end{aligned} \right.$$

*Primo principio per le trasformazioni quasi – statiche dei gas perfetti.*

$$\delta Q = n c_V dT + p dV$$

$$\delta Q = n c_p dT - V dp$$

$$c_p = c_V + \frac{d(pV)}{n dT} \Rightarrow c_p = c_V + R$$

*Relazione di Mayer*

$$d(pV) = p dV + V dp = n R dT$$

# Proprietà dei gas ideali

## Trasformazioni adiabatiche quasi – statiche

$$\left. \begin{aligned} n c_v dT + p dV = \delta Q = 0 \\ n c_p dT - V dp = \delta Q = 0 \end{aligned} \right\} \gamma = \frac{c_p}{c_v} = -\frac{V}{p} \frac{dp}{dV} \quad \gamma \frac{dV}{V} = -\frac{dp}{p} \quad \ln \frac{pV^\gamma}{p_0V_0^\gamma} = 0$$

$$\Rightarrow \underbrace{\left[ pV^\gamma = \text{costante} \quad TV^{\gamma-1} = \text{costante} \quad Tp^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{costante} \right]}_{\text{Equazioni di Poisson}}$$

**Lavoro adiabatico:**

$$L_{AB} = n c_v (T_A - T_B) \rightarrow = \frac{c_v}{c_p - c_v} (p_A V_A - p_B V_B) \quad L_{AB} = \frac{1}{\gamma - 1} (p_A V_A - p_B V_B)$$

$T = PV/nR$   
 $R = c_p - c_v$

## Trasformazioni politropiche

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

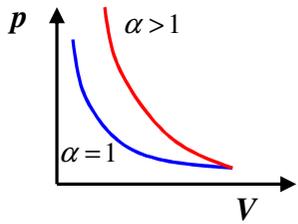
$$dpV^\alpha + p\alpha V^{\alpha-1} dV = 0$$

$$Vdp + \alpha pdV = 0$$

$$Vdp + pdV = nRdT$$

$$pdV = \alpha pdV + nRdT \Rightarrow pdV/(ndT) = R/(1-\alpha)$$

- $\alpha = 0$  isobara
- $\alpha = 1$  isoterma
- $\alpha = \gamma$  adiabatica
- $\alpha = \infty$  isocora



$$c_\alpha = \frac{1}{n} \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_\alpha = c_v + \frac{pdV}{ndT}$$

$$c_\alpha = c_v + \frac{R}{1-\alpha}$$

$$\delta Q = n c_v dT + pdV$$

## Proprietà dei gas ideali

### *Alla luce della teoria cinetica ...*

*La temperatura è proporzionale all'energia cinetica media delle molecole.*

*Nel modello del gas perfetto l'energia interna del gas, coincidente con l'energia cinetica totale delle sue molecole, dipende soltanto dalla temperatura.*

$$U = \frac{3}{2} nRT$$

$$c_V = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} \quad \Rightarrow \quad c_V = \frac{3}{2} R \quad c_p = \frac{5}{2} R$$

***Per il teorema di equipartizione dell'energia:***

$$c_V = \frac{g}{2} R \quad c_p = \frac{g+2}{2} R$$

*g = n° di gradi di libertà:  
molecole monoatomiche, g = 3;  
molecole biatomiche, g = 5;  
molecole poliatomiche, g = 6.*

## Primo principio – Riepilogo

Espressione matematica generale del primo principio...

$$\Delta U = Q - L$$

... e nelle trasformazioni quasi – statiche.

$$dU = \delta Q - \delta L$$

Nei processi a  
volume costante ...  $\delta Q = dU$

... e in quelli a pressione  
esterna costante  $\delta Q = dH$

Capacità termica  
alla temperatura T:

$$C(T) = \frac{\delta Q}{dT}$$

Calore  
specifico:

$$c = \frac{C}{m}$$

Calore  
molare:

$$c = \frac{C}{n}$$

Sistemi idrostatici

Calore molare a  
volume costante

$$c_v = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

Calore molare a  
pressione costante

$$c_p = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

$$H = U + pV$$

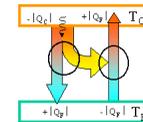
# Primo principio – Riepilogo gas perfetti

$U = U(T)$	⇒	$dU = n c_V dT$	$\Delta U = n c_V \Delta T$	<i>Per qualsiasi trasformazione!</i>
$H = H(T)$	⇒	$dH = n c_p dT$	$\Delta H = n c_p \Delta T$	

*Dalla teoria cinetica... :*  $c_V = \frac{g}{2} R$   $c_p = \frac{g+2}{2} R$  ⇒  $c_p = c_V + R$  *Relazione di Mayer*

## Trasformazioni adiabatiche quasi – statiche

$pV^\gamma = costante$       $\gamma = \frac{c_p}{c_V}$      *Equazioni di Poisson*



*Lavoro adiabatico:*  $L_{AB} = n c_V (T_A - T_B)$       $L_{AB} = \frac{1}{\gamma - 1} (p_A V_A - p_B V_B)$

$H = U + PV = U + nRT = H(T)$      *Politropiche:*  $c_\alpha = c_V + R/(1 - \alpha)$

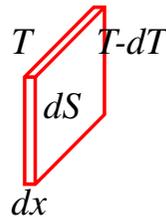
# Trasmissione del calore

• **Conduzione:** trasporto di calore senza movimento macroscopico di materia.

**Legge di Fourier:**

$$\delta Q = -K dS \frac{dT}{dx} dt$$

Conducibilità termica



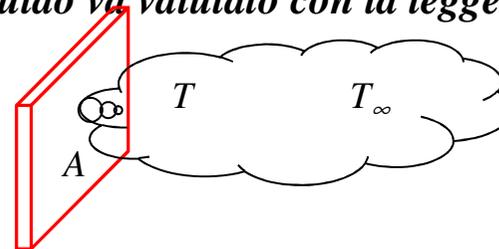
Il trasporto di calore per conduzione è riconducibile alla mobilità dei componenti del sistema e/o alle vibrazioni reticolari (nel caso dei solidi). La conduzione dipende quindi dalla fase del materiale. Nei conduttori la conduzione termica è spesso associata all'effetto termoelettrico.

• **Convezione:** trasporto di calore tramite un fluido che interagisce con il materiale (solido) da raffreddare (il calore scambiato tra solido e fluido va valutato con la legge di Fourier).

**Legge di Newton:**

$$Q = h A (T - T_{\infty}) \Delta t$$

$h = h(\text{aria, acqua, T, geometria, ecc.})$



• **Irraggiamento:** trasporto di calore per onde elettromagnetiche.

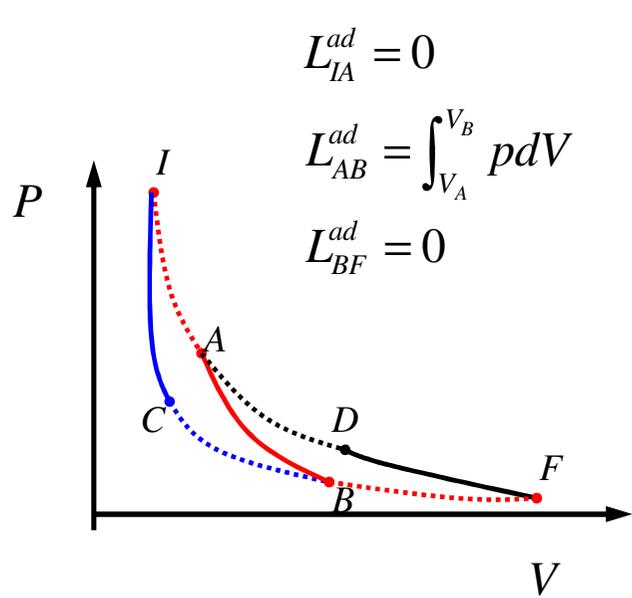
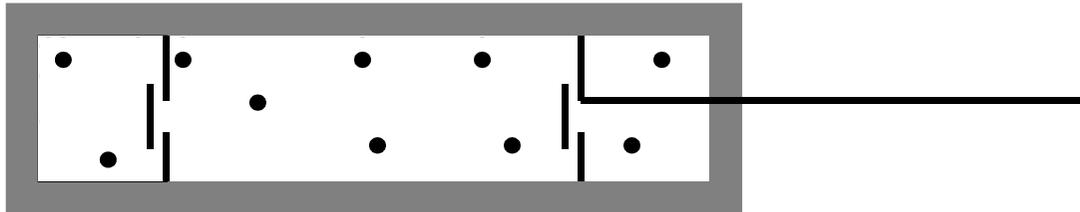
**Legge di Stefan:**

$\epsilon = \epsilon(\text{superficie radiante, freq. radiaz.})$

$$Q = \epsilon \sigma A T^4 \Delta t$$

$\sigma = 5,67 \times 10^8 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$  costante di Stefan - Boltzmann

# Lavoro adiabatico



$$L_{IA}^{ad} = 0$$

$$L_{AB}^{ad} = \int_{V_A}^{V_B} p dV$$

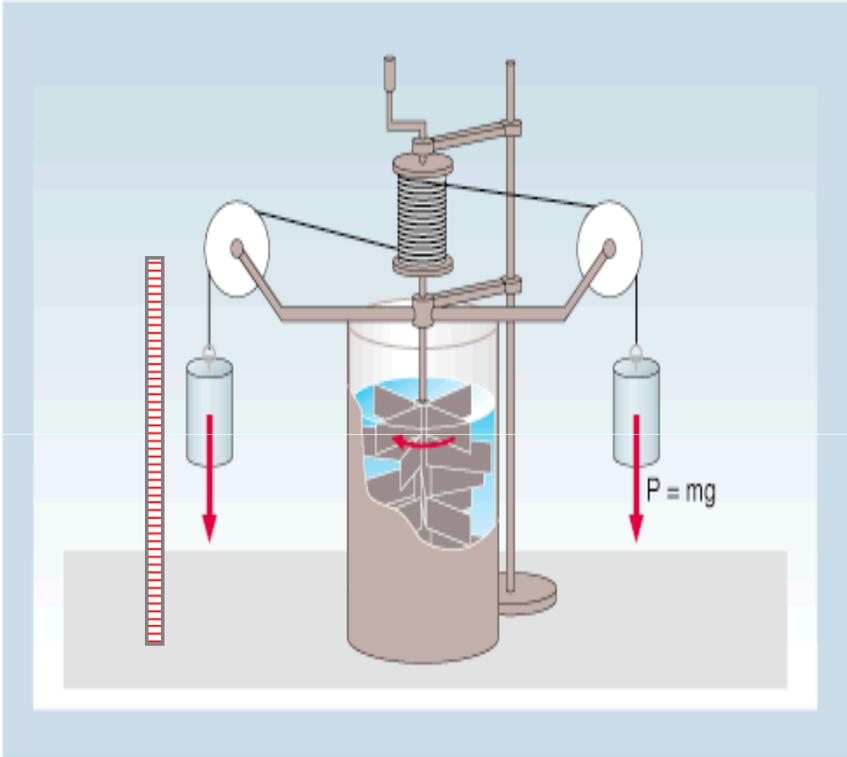
$$L_{BF}^{ad} = 0$$

*Sperimentalmente risulta:*

$$L_{IABF}^{ad} = \int_{V_A}^{V_B} p dV = L_{ICF}^{ad} = \int_{V_I}^{V_C} p dV = L_{IDF}^{ad} = \int_{V_D}^{V_F} p dV$$



# Esperimento di Joule



**Bilancio energetico dell'esperimento**

$$2Mgh = \Delta U + 2\left(\frac{1}{2}Mv^2\right) - L_{attr}$$

**Bilancio energetico della misura dell'attrito**

$$2mgh = 2\left(\frac{1}{2}mv^2\right) - L_{attr}$$

$$\Delta U = (M - m)(2gh - v^2)$$

---

*$\Delta U =$  lavoro equivalente al  $Q_{\Delta T}$  necessario per ottenere  $\Delta T = 1^\circ C$*

$M - m = 10 \text{ kg}$   
 $h = 2 \text{ m}$   
 $v = 0,3 \text{ m/s}$   
 $m_{acqua} = 5 \text{ kg}$

$\Delta U \approx 390 \text{ J}$   
 Dopo 54 "discese"  
 si osserva  $\Delta T = 1^\circ C$   
 $\Delta U \approx 21000 \text{ J}$

$$\Delta U = Q_{\Delta T} = C\Delta T \Rightarrow C \approx 21000 \text{ J/}^\circ C$$

$$c = \frac{C}{m} \approx 4.2 \text{ J/(g}^\circ C)$$

Valore preciso:  
 $c = 4,186 \text{ J/(g}^\circ C)$   
 $= 1 \text{ cal}$

back

# Primo principio della termodinamica

*Legge di conservazione dell'energia allargata a comprendere i fenomeni termici, valida in generale, senza ipotesi restrittive.*

$$dE_{cin} = \delta L = \delta L_c + \delta L_{nc} \qquad dU + dK + dV = \delta L_{nc} = \delta L_{nc}^{int} + \delta L_{nc}^{ext}$$

$$dE_{cin} = dE_{cin}^{cm} + dE_{cin}^{sist} \qquad dU + dK + dV = \delta Q - \delta L + \delta L_{nc}^{ext}$$

$$\delta L_c = \delta L_c^{int} + \delta L_c^{ext}$$

$$dE_{cin}^{cm} + dE_{cin}^{sist} = \delta L_c^{int} + \delta L_c^{ext} + \delta L_{nc}$$

$$dE_{cin}^{cm} + dE_{cin}^{sist} + dV_{int} + dV_{ext} = \delta L_{nc}$$



$$\Delta U + \Delta E_{cin} + \Delta E_{pot} + \dots = Q - L_t + L_{nc} = Q - L$$