

Nella lezione precedente abbiamo parlato di energia interna, di calore e di lavoro, e se avete studiato sulle dispense, avete visto la forma che assume il *primo principio*:

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

e avete anche imparato a distinguere tra i simboli  $d$  e  $\delta$ , il primo dei quali si riferisce a differenziali di *funzioni esatte* (*funzioni di stato*) e il secondo a variazioni infinitesimali di quantità che dipendono dal cammino percorso.

Supponiamo di far compiere al sistema una trasformazione mantenendo il volume *costante*: mantenere costante  $V$  significa che il differenziale  $dV$  è nullo (il differenziale esprime infatti una variazione di  $V$ , ma questa è appunto nulla). In tal caso, il primo principio ci dice che

$$dU = \delta Q$$

anzi, a voler essere più precisi, scriviamo  $dU = (\delta Q)_V$  dove la notazione indica che il flusso di calore è da considerarsi a volume costante. In parole, il flusso di calore (*dal* o *sul* sistema), a *volume costante*, è pari alla variazione dell'energia interna del sistema.

Arriviamo così alla definizione di calore specifico (a *volume costante*)  $C_V$  che mette in relazione il *flusso di calore a volume costante* con la variazione di temperatura:

$$(\delta Q)_V = (dU)_V = C_V dT$$

Il concetto di calore specifico è importantissimo in termodinamica, per cui assicuratevi di aver capito bene e riflettuto sulla sua definizione.

Un modo alternativo di scrivere la sua definizione è:

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

cioè,  $C_V$  è la derivata parziale dell'energia interna rispetto alla temperatura, a volume costante.

Per quanto riguarda i *gas ideali monoatomici*, la teoria cinetica dei gas, o l'applicazione al caso dei gas di quella disciplina che si chiama *termodinamica statistica* (che non vediamo in questo corso, se non per alcuni accenni), dice che l'energia interna dipende solo dalla temperatura (sottolineo che questo vale solo per un gas ideale). Precisamente:

In tal caso:

$$U = \frac{3}{2}RT$$
$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2}R$$

*gas ideale monoatomico*

Per un gas ideale *poliatomico* il calore specifico a volume costante è più alto di  $3/2 R$ , a causa del contributo dato da ogni modo normale di vibrazione (si vedano le slide sull'effetto serra e, in particolare, sulle vibrazioni molecolari).

*Classicamente* (nel senso della teoria *classica, non quantistica*) ogni modo normale dà un contributo al  $C_V$  che è pari a  $R$

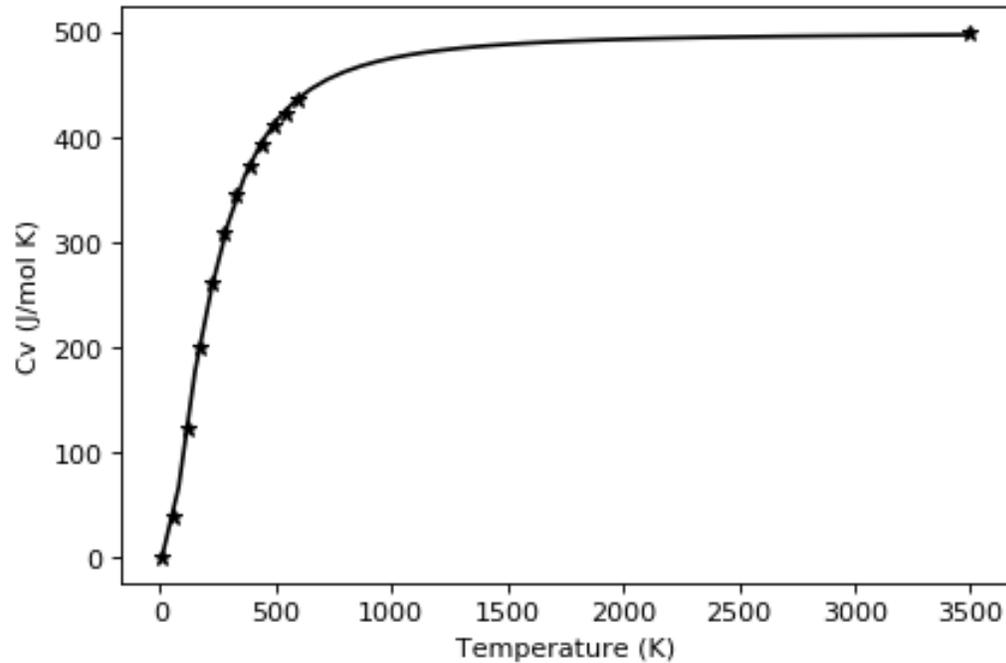
Quindi:

- un gas di molecole *biatomiche* (molecola ovviamente lineare; numero di atomi  $N = 2$ ; numero di modi normali =  $3*N - 5 = 1$ ) ha un calore specifico pari a  $3/2 R + R = 5/2 R$ ;
- un gas di molecole *triatomiche*, come l'acqua, ha 3 modi normali di vibrazione (la molecola non è lineare, quindi usiamo la formula  $3*N - 6 = 3$ ), perciò un calore specifico  $3/2 R + 3 R = 9/2 R$ .

Si ribadisce che questi risultati valgono nell'ambito della teoria classica e per un gas ideale.

In realtà il calore specifico non è affatto costante con la temperatura e, soprattutto alle *basse temperature*, il suo valore scende con  $T$ , *arrivando a zero allo zero della temperatura assoluta*. Ad alte temperature, dove gli effetti quantistici sono trascurabili, si recupera un certo *accordo* con la teoria classica.

Per un solido di una sostanza che abbia  $N$  atomi per unità di formula, abbiamo  $3N$  modi normali di vibrazione. Per questo, il calore specifico ad alta temperatura tende al limite classico di Dulong-Petit che è pari a  $3NR$  (ci si riferisce sempre al calore specifico a *volume costante*).



Questo è un tipico andamento del  $C_v$  di un solido (nel caso specifico è quello del *piropo*) dato in J/mol K.

Ad alta  $T$ , il  $C_v$  tende al limite Dulong-Petit che è pari a 498.9 J/mol K

Se facciamo compiere al sistema una trasformazione mantenendolo *termicamente isolato* dall'ambiente esterno (trasformazione *adiabatica*), in modo che non possano esserci flussi di calore in entrata o in uscita,  $\delta Q = 0$ , e quindi

$$dU = -PdV$$

Contrariamente alle formulazioni più moderne della termodinamica (che vedremo poco più avanti), nella definizione di qualunque funzione termodinamica, in passato si consideravano le sole tre variabili fondamentali  $P$ ,  $V$  e  $T$  (esattamente quelle variabili che era facile misurare con degli strumenti), a loro volta legate da un'equazione di stato: quindi, di tre variabili, due a scelta sono indipendenti, mentre la terza si ricava dall'equazione di stato medesima; nel caso dei gas ideali, per esempio, l'equazione di stato è  $PV=RT$ . In particolare si considerava l'energia interna  $U$  funzione di  $T$  e  $V$  ( $P$  segue appunto *dall'equazione di stato* che lega  $P$ ,  $V$  e  $T$ ).

Ricordando quanto abbiamo detto a proposito del differenziale di una funzione di due variabili:

$$U(T,V) \rightarrow dU(T,V) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

espressione *generale* che, confrontata con quella del *primo principio*, conduce alla *naturale identificazione*:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad \text{e} \quad P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

Possiamo identificare la pressione come la derivata (cambiata di segno) dell'energia interna rispetto al volume, a temperatura costante

Ci si studi sulle dispense la sezione 1.1.1 sul calore specifico.

Notando che (vedi dispense), il flusso di calore a *pressione costante*  $(\delta Q)_P$  coincide con il differenziale dell'entalpia:

$$H = U + PV \rightarrow dH = dU + PdV + VdP = \underbrace{\delta Q - PdV + PdV}_{dU} + VdP = \delta Q + VdP$$

 a *P costante*  $\rightarrow dP = 0$

$$dH = (\delta Q)_P$$

definiamo il calore specifico a pressione costante ( $C_P$ ) attraverso l'espressione  $(\delta Q)_P = dH = C_P dT$

o, anche:  $C_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$

Esiste una relazione generale tra  $C_p$  e  $C_v$  che è trattata nelle dispense alla sezione 1.3.3, come approfondimento opzionale che può essere affrontato più avanti nel corso (si veda l'equazione 1.46 a pagina 18):

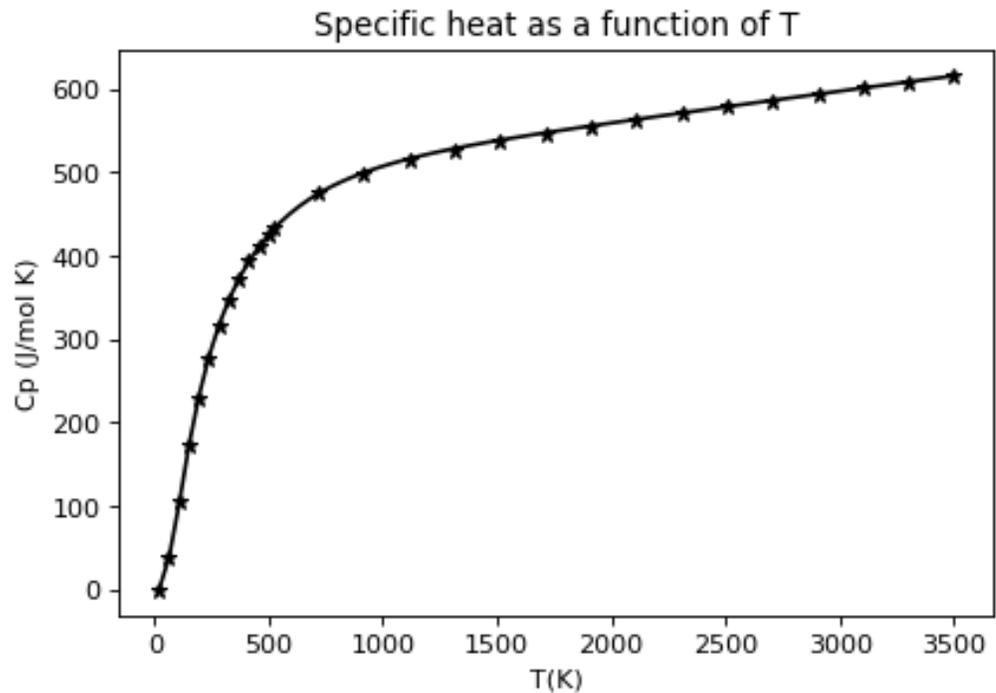
$$C_p = C_v + VTK\alpha^2$$

dove  $K$  è il bulk modulus e  $\alpha$  l'espansione termica della sostanza.

Andando indietro nelle lezioni, si consideri il bulk modulus e l'espansione termica del gas ideale per calcolare la relazione tra  $C_p$  e  $C_v$  appunto nel gas ideale. Si scoprirà la relazione  $C_p = C_v + R$  che, per un gas monoatomico conduce a  $C_p = \frac{5}{2}R$

La stessa relazione è ricavata sulle dispense, a pagina 6, senza partire dalla relazione generale scritta sopra, tenendo conto che, per un gas ideale, l'energia interna dipende solo dalla temperatura e non dal volume.

Il *calore specifico a pressione costante* è normalmente *più alto* di quello a *volume costante* perché, a causa dell'*espansione termica* (aumento del volume con la temperatura), parte del calore fornito viene *convertito* in *lavoro di espansione* (mentre, nel caso a volume costante, il lavoro di espansione è nullo perché non si ha evidentemente variazione di volume).



A sinistra è rappresentato l'andamento con la temperatura del calore specifico a pressione costante del *piropo*.

Queste curve si ottengono generalmente da misurazioni sperimentali (*calorimetriche*) effettuate a determinate temperature (nell'esempio a fianco, tuttavia, il calore specifico è *calcolato* per via teorica, con metodi *quanto-meccanici*, alle temperature corrispondenti ai punti rappresentati con asterischi).

Una volta misurati i valori puntuali del  $C_p$  a diverse temperature, la curva che li interpola viene costruita con le tecniche di *best fit* di cui abbiamo già parlato precedentemente.

#### Esercizio:

Nell'ipotesi di *idealità*, si calcoli il calore specifico a pressione costante dell'acqua (in fase gassosa) espresso in cal/g K, sapendo che il peso molecolare dell'acqua è pari a 18 u.m.a, che la costante dei gas  $R$  vale 8.31 J/mole K e che 1 caloria (cal) equivale a 4.182 J.