

Chimica Fisica

Laurea Triennale

Biologia molecolare



Lavoro, calore ed energia interna **Il primo principio**

Dr. Laura Orian

Dipartimento di Scienze chimiche
Università degli Studi di Padova

Via Marzolo 1 35129 Padova

Tel. 0498275140

E-mail laura.orian@unipd.it



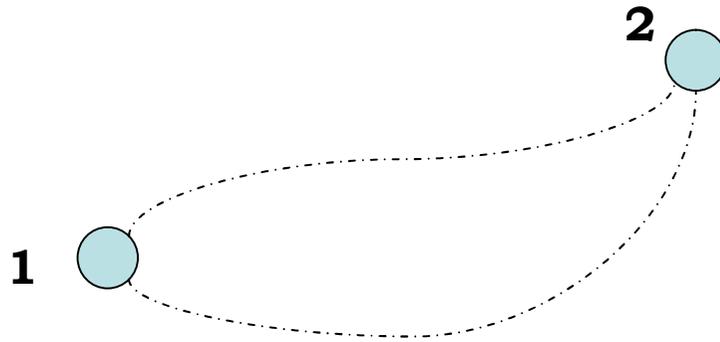
Calore e lavoro

- **Energia potenziale/ energia interna:** capacità di compiere un lavoro
- Il **lavoro** è una variazione del contenuto energetico di un sistema che avviene mediante uno spostamento generalizzato in presenza di una forza esterna generalizzata
- Il **calore** è una variazione del contenuto energetico di un sistema che avviene in assenza di uno spostamento generalizzato ed in presenza di un gradiente di temperatura tra il sistema e l'ambiente

Energia interna

L'energia interna U è una funzione di stato* che misura il contenuto energetico totale di un sistema

***Funzione di stato**: definisce lo stato del sistema indipendentemente dalla sua storia passata



Energia interna

Il valore dell'energia interna U è determinato dallo stato del sistema e non dalla sua storia precedente.

Se indichiamo con U_1 e U_2 i valori assunti dall'energia interna di un sistema in due stati 1 e 2, la variazione dipende solo dai due stati

L'energia interna è una **proprietà estensiva**.

L'unità di misura di U è il **joule(J)** nel sistema internazionale.

$$1 \text{ J} = 1 \text{ N} \times 1 \text{ m}$$

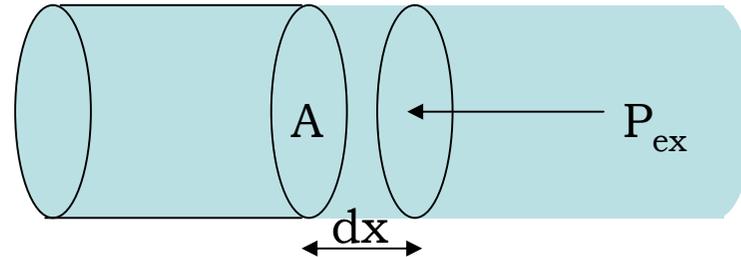
Il lavoro

Esistono diversi tipi di lavoro che un sistema può fare o che possiamo fare su un sistema.

Ad esempio nel **lavoro di volume** una forza esterna fa variare il volume del sistema.

Un altro tipo di lavoro è il **lavoro elettrico**: una differenza di potenziale applicata al sistema genera una corrente elettrica.

Il lavoro di volume



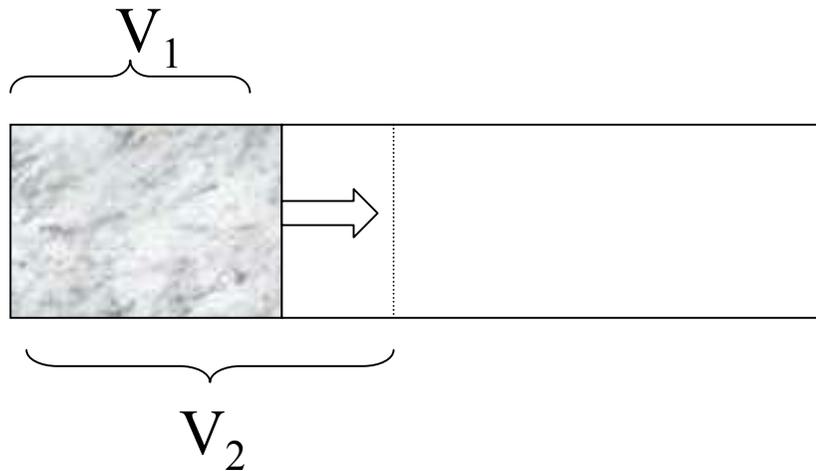
$$dw = -F \cdot dx = -P_{ex} A \cdot dx = -P_{ex} \cdot dV$$

Il segno negativo deriva dal fatto che la forza ha direzione opposta rispetto allo spostamento (espansione).

Per convenzione si considera positivo il lavoro fatto sul sistema (l'energia interna aumenta) e negativo il lavoro fatto dal sistema (l'energia interna diminuisce)

Il lavoro di volume

Consideriamo il lavoro meccanico



$$dw = -P_{ex} \cdot dV$$

Contro una pressione esterna costante


$$w = -\int_{V_1}^{V_2} P_{ex} dV = -P_{ex} \int_{V_1}^{V_2} dV = -P_{ex} (V_2 - V_1)$$

Contro il vuoto

$$w = 0$$

Contro una pressione esterna variabile



$$w = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ex} dV$$

Devo conoscere come varia la pressione!

Trasformazioni reversibili

- infinitamente lente
- possono essere invertite con un cambiamento infinitesimo delle condizioni

In ogni istante: pressione interna = pressione esterna

$$w_{rev} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{in} dV$$

Se il sistema è un gas ideale $P_{in} = \frac{nRT}{V}$

A T costante $w_{rev} = - \int \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int \frac{dV}{V} = -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$

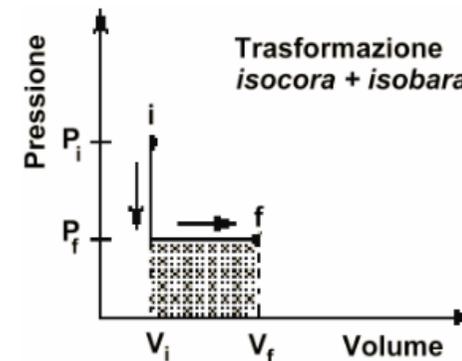
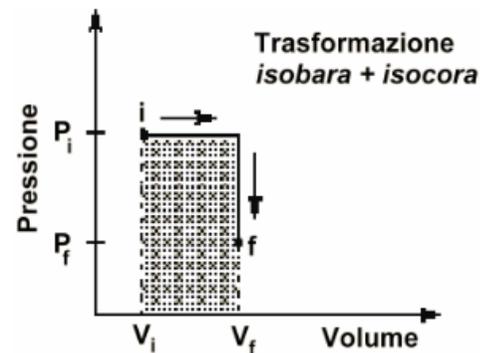
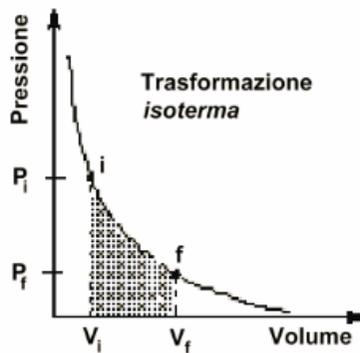
Trasformazioni reversibili e trasformazioni irreversibili

Trasformazioni **irreversibili** (o spontanee):
trasformazioni in cui il sistema passa attraverso stati di non-equilibrio (*non rappresentabili nel diagramma di stato*)

Trasformazioni **reversibili** (o quasi statiche):
trasformazioni in cui il sistema passa attraverso stati intermedi di equilibrio (*sono rappresentabili nel diagramma di stato*)

Trasformazioni

- Trasformazione isocora
- Trasformazione isobara
- Trasformazione isoterma
- Trasformazione adiabatica



Calore

Energia trasferita senza compiere lavoro meccanico o di altro tipo (elettrico, chimico,...), in conseguenza di una differenza di temperatura.

Se a un sistema forniamo calore, la sua temperatura aumenterà. Si definisce **capacità termica** il rapporto tra il calore fornito e la variazione di temperatura ΔT . C si misura in J/K. E' una grandezza estensiva.

$$C = \frac{q}{\Delta T}$$

Grandezze intensive sono invece la capacità termica specifica e la capacità termica molare:

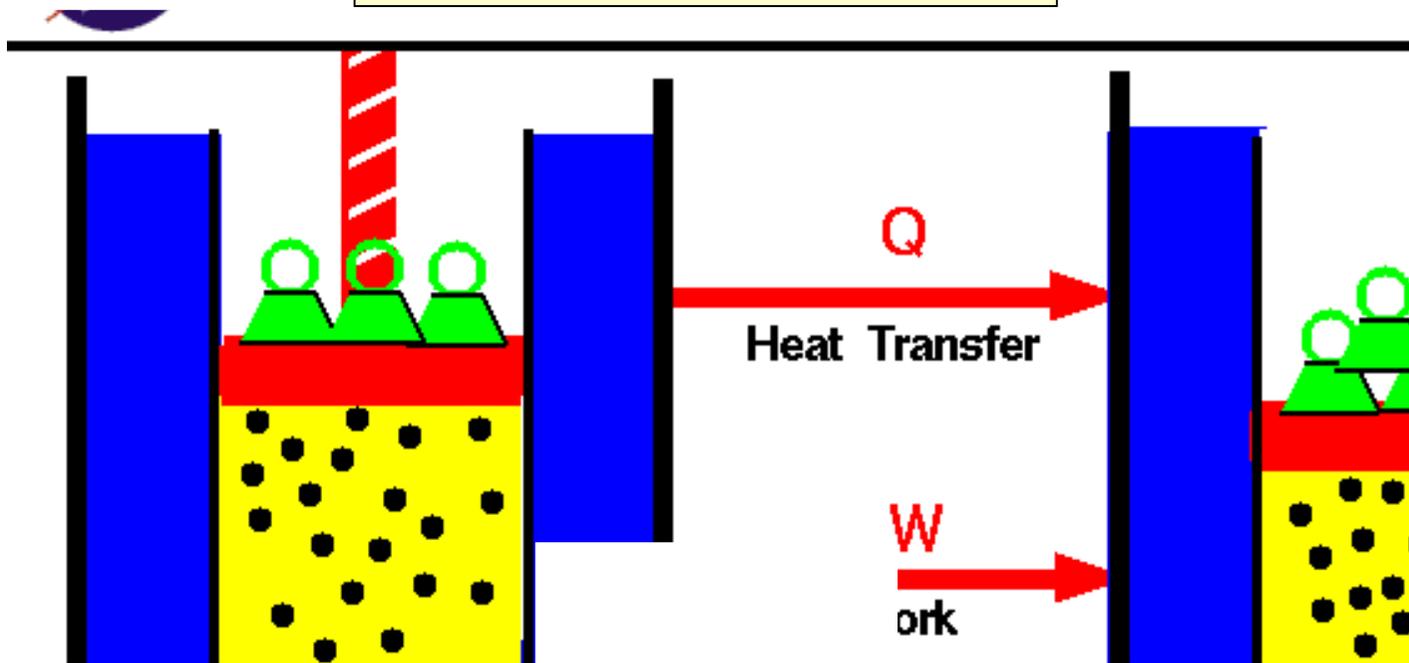
$$C_s = \frac{C}{m} \quad C_m = \frac{C}{n} \quad \text{che si misurano in } \text{J K}^{-1}\text{g}^{-1} \text{ e } \text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

Capacità termica

Si distinguono la capacità termica a volume costante C_V e la capacità termica a pressione costante C_P , a seconda delle condizioni in cui avviene lo scambio di calore.

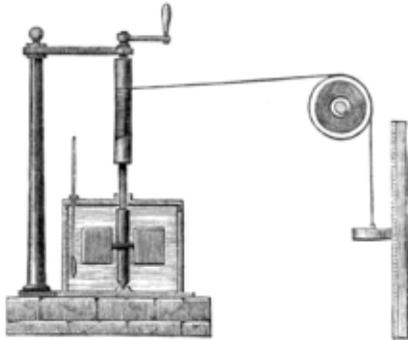
Primo principio della termodinamica

$$dU = dq + dw$$



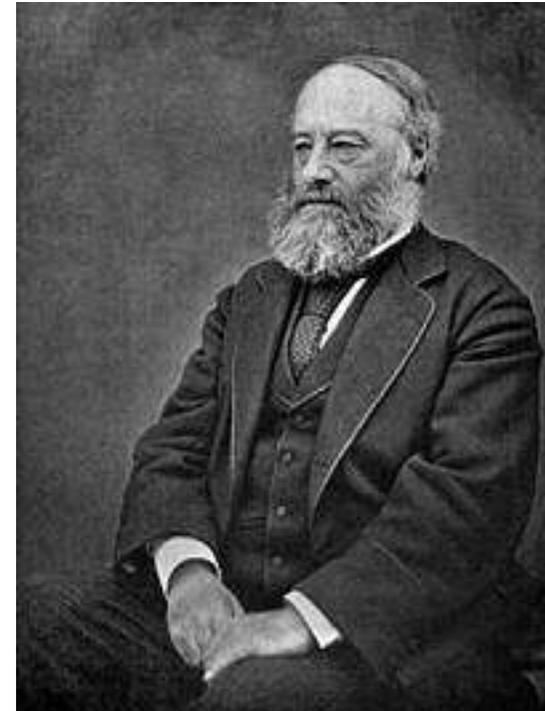
Tra due stati di equilibrio di un sistema termodinamico la variazione di energia interna è uguale alla differenza tra il calore assorbito dal sistema e il lavoro fatto dal sistema.

Esperimento di Joule (1845)



Viene determinata la **caloria** definita come quantità di calore per scaldare 1g di H_2O a P costante fino a innalzare la sua temperatura da 14.5 a 15.5 °C.

La stessa trasformazione può essere realizzata effettuando un lavoro di 4.184 kJ



$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$

Primo principio per un sistema isolato

Un sistema isolato non scambia energia con l'ambiente; quindi $dU=0$.

Segue che **l'energia è costante**.

L'universo è un sistema isolato. Il primo principio è noto anche come

principio di conservazione dell'energia.

Termochimica

La **termochimica** descrive gli effetti termici di una trasformazione dello stato fisico o chimico (reazione chimica).

E' possibile determinare il calore scambiato considerando solo gli stati iniziale e finale?

Entalpia

Dal primo principio $q = \Delta U$ solo se il lavoro è nullo (per trasformazioni a volume costante nel caso ci sia solo lavoro di volume).

La maggior parte dei processi reali sono però isobari piuttosto che isocori.

Si introduce una nuova funzione di stato:

$$H = U + PV$$

Entalpia

Entalpia

L'entalpia rappresenta il calore scambiato a pressione costante, è l'energia del sistema 'depurata' dalla sua capacità di lavoro puramente meccanico. E' una grandezza estensiva e si misura in J.

I processi possono essere definiti:

- **Endotermici** $\Delta H < 0$
- **Esotermici** $\Delta H > 0$

Capacità termiche

Consideriamo un sistema non soggetto a lavoro non di volume e che non subisca variazioni di pressione:

$$dH = dq_P = C_P dT$$

Si può definire la capacità termica a P costante:

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

Consideriamo un sistema non soggetto a lavoro non di volume e che non subisca variazioni di volume

$$dU = dq_V = C_V dT$$

Si può definire la capacità termica a V costante:

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

Capacità termiche

Substance	Fase	C_p $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	C_v $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
Aria	gas	29.19	20.85
CO ₂	gas	36.94	28.46
Diamante	solido	6.115	
Etanolo	liquido	112	
Benzina	liquido	228	
Uranio	solido	27.7	
Acqua (vapore)	gas (100 °C)	37.47	28.03
Acqua	liquido (25 °C)	75.327	74.53
Ghiaccio	solido (-10 °C)	38.09	
Zinco	solido	25.2	

Relazione di Meyer

Si può dimostrare che per i gas perfetti sussiste questa relazione tra le capacità termiche a pressione e a volume costante:

$$C_P - C_V = nR$$

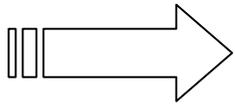
Sapreste dimostrarlo?

Aiuto: considerate una trasformazione isobara infinitesima in cui può esserci solo lavoro di volume. Per il primo principio si può scrivere...

Unità di misura dell'energia



Quanta energia usa un singolo battito del cuore umano?



Circa 1 J (joule)

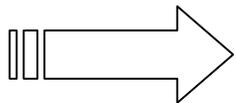


L'unità di misura dell'energia è il joule (J).

$$1 \text{ J} = 1 \text{ Kg m}^2 \text{ s}^{-2}$$



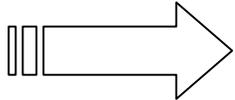
Dimostrare l'uguaglianza $1 \text{ J} = 1 \text{ Kg m}^2 \text{ s}^{-2}$ sopra indicata in almeno due modi.



$$1) \quad mgh \quad \text{Kg} \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \text{m} \quad 2) \quad \frac{1}{2}mv^2 \quad \text{Kg} \left(\frac{\text{m}}{\text{s}} \right)^2$$



Che lavoro compie una persona di 55 Kg per scalare 2 m sulla luna ($g=1.60 \text{ ms}^{-2}$)

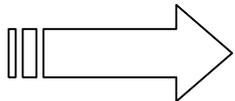


$$W=mgh=55 \times 1.60 \times 2 = 176 \text{ J}$$



Quante calorie consuma?

E se scala la stessa distanze sulla terra?



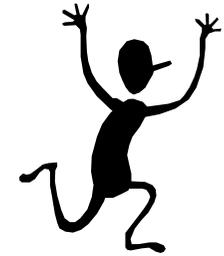
$$1 \text{ cal} = 4.18 \text{ J}$$

$$W = 176 / 4.18 = 41.87 \text{ cal} = 0.042 \text{ Kcal}$$

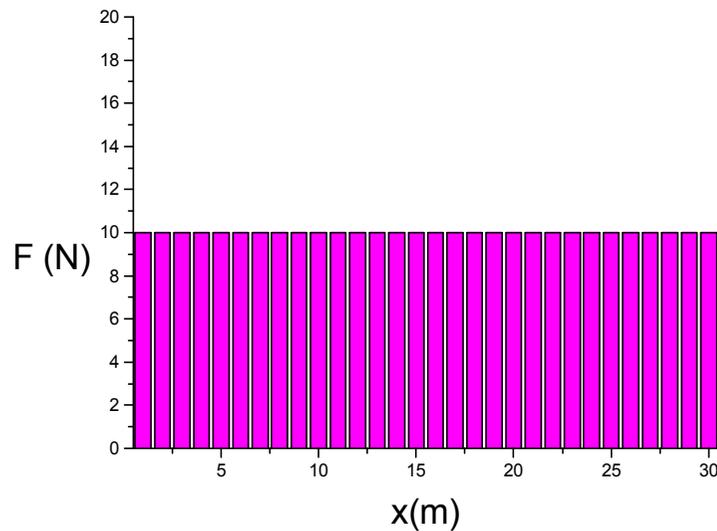
$$W = mgh = 55 \times 9.8 \times 2 = 1078 \text{ J} = 258 \text{ cal} = 0.26 \text{ Kcal}$$

Arrampicarsi sulla luna costa il 16% di fatica che farlo sulla terra!

Integrali.....impossibili?!

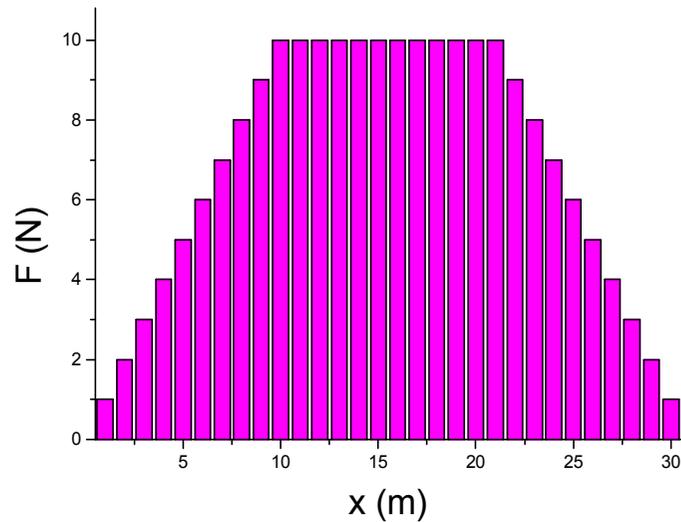


Consideriamo il lavoro compiuto per spostare un corpo per 30 m.



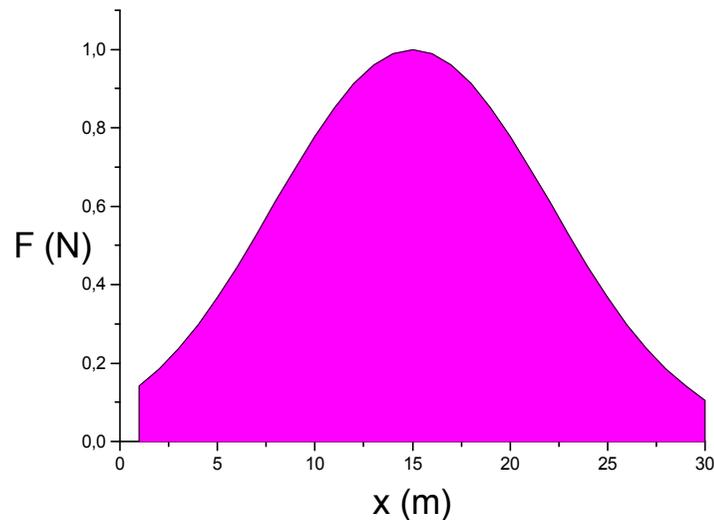
Immagino di applicare ad ogni m di spostamento una forza F costante che vale 10 N.

Il lavoro Fx è l'area del rettangolo, ovvero la somma delle aree dei rettangoli aventi base 1m e altezza F costante



Immagino di applicare ad ogni m di spostamento una forza F che cambia intensità.

L'area della nuova figura può essere calcolata solo come somma delle aree dei rettangoli aventi base 1 m e altezza F corrispondente.



Se la forza F cambia intensità in modo continuo è impossibile tenere conto di tutti i rettangoli che hanno una base molto piccola (dx) ed un valore preciso di F che diventa $F(x)$ cioè funzione dello spostamento.

Ricorro all'operazione di integrazione

$$w = \int_{x=0}^{x=30m} F(x) dx$$

NB Prima di integrare **si estraggono dall'integrale le costanti, che diventano fattori moltiplicativi.**

Ad esempio se $F(x)$ è costante e uguale a 10 N, l'integrale diventa

$$w = 10 \int_{x=0}^{x=30m} dx$$

$$\int 1 dx = x \quad \int x dx = \frac{1}{2} x^2 \quad \int x^n dx = \frac{1}{n+1} x^{n+1}$$

Integrali utili

$$\int \frac{1}{x} dx = \ln x \quad \int \sin(x) dx = -\cos(x)$$

$$\int \cos(x) dx = \sin(x)$$

L'integrale è dunque una funzione (**integrale indefinito**) e per ottenere il risultato numerico devo fare la differenza tra il valore della funzione calcolata nell'estremo superiore di integrazione e il valore della funzione calcolata nell'estremo inferiore (**integrale definito**).



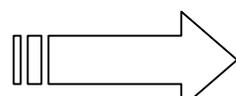
Calcolare il lavoro compiuto da un gas che si espande

(a) alla P costante di 20 Pascal

(b) facendo variare la pressione secondo la legge $P(V)=2V^2$

(c) facendo variare la pressione linearmente secondo la equazione $P(V)=1+2V$

Si assume che il gas sia contenuto in un recipiente di volume iniziale 0.5 cm^3 e che possa espandersi fino a triplicare il suo volume.



(a) $w = \int_{V=0.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3}^{V=1.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3} 20 dV$

P è costante posso portarla fuori dell'integrale:

$$w = 20 \int_{V=0.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3}^{V=1.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3} dV$$

Integrando:

$$w = 20 \times V \Big|_{0.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3}^{1.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3} = 20 \times (1.5 - 0.5) 10^{-6} = 2 \times 10^{-5} \text{ J}$$

(b) $w = \int_{V=0.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3}^{V=1.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3} 2V^2 dV$

Porto fuori dell'integrale le costanti

$$w = 2 \int_{V=0.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3}^{V=1.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3} V^2 dV$$

Integrando

$$w = 2 \times \frac{V^3}{3} \Big|_{0.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3}^{1.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3} = 2 \times \frac{1}{3} (1.5^3 - 0.5^3) 10^{-18} = 2.17 \times 10^{-18} \text{ J}$$

$$(c) \quad w = \int_{V=0.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3}^{V=1.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3} (1 + 2V) dV = \int_{V=0.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3}^{V=1.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3} (1) dV + \int_{V=0.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3}^{V=1.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3} (2V) dV$$

Porto fuori le costanti dagli integrali

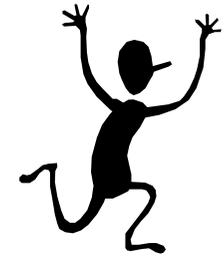
$$w = 1 \times \int_{V=0.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3}^{V=1.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3} dV + 2 \times \int_{V=0.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3}^{V=1.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3} V dV$$

Integrando

$$\begin{aligned} w &= 1 \times V \Big|_{0.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3}^{1.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3} + 2 \times \frac{V^2}{2} \Big|_{0.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3}^{1.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3} = \\ &= (1.5 - 0.5) 10^{-6} + (1.5^2 - 0.5^2) 10^{-12} \approx 10^{-6} \text{ J} \end{aligned}$$

N.B. Tutti i lavori calcolati sono da prendere con **segno negativo** in quanto il sistema si espande, cioè compie lavoro sull'ambiente a spesa della propria energia interna.

Il differenziale.....



Se f è una funzione di x e y , cioè $f(x,y)$, quando x varia di dx e y varia di dy di quanto varia f ?

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy$$

In generale data $f(x,y)$ posso studiare come cambia al variare di x tenendo costante y o viceversa.

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx \quad \text{ovvero} \quad \frac{df}{dx} = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y$$

Posso **derivare** più volte rispetto alla stessa variabile

$$d\left(\frac{df}{dx}\right) = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_y dx \quad \text{ovvero} \quad \frac{d}{dx}\left(\frac{df}{dx}\right) = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_y$$

Posso derivare prima rispetto ad una variabile, poi rispetto all'altra:
l'ordine è indifferente.

$$\frac{d}{dy}\left[\frac{d}{dx}f(x, y)\right] = \frac{d}{dy}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial^2 f}{\partial y\partial x} \equiv \frac{\partial^2 f}{\partial x\partial y}$$

L'operazione di derivazione è il procedimento inverso dell'operazione di integrazione.

Posso usare la stessa TABELLA introdotta per il calcolo degli integrali



L'energia interna di un ipotetico sistema cresce con la T secondo una legge parabolica $2T^2$. Immaginando che il volume non vari e il lavoro sia nullo come varia la capacità termica del sistema?

$$\Rightarrow C_V = \frac{dq}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial (2T^2)}{\partial T} \right) = 2 \times 2T = 4T$$

Cresce linearmente con T.

Alcune regole per il calcolo delle derivate

La **derivata di una costante** è zero.

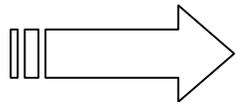
La **derivata di un prodotto** è la somma delle derivate di ciascun fattore per tutti gli altri fattori.

La **derivata di una funzione composta** è la derivata della funzione interna per la derivata della funzione stessa.

La **derivata di un quoziente** è la differenza dei prodotti tra la derivata del numeratore per il denominatore e il numeratore per la derivata del denominatore; il tutto diviso per il quadrato del denominatore.



Calcolare le derivate delle seguenti funzioni: A) $8x^2 \ln x$
B) $5x^3 \sin(x^2)$



$$A) 0 x^2 \ln x + 8 \cdot 2x \ln x + 8 x^2 \cdot 1/x = 16x \ln x + 8x$$

$$B) 0 x^3 \sin(x^2) + 5 \cdot 3x^2 \sin(x^2) + 5 x^3 \cos(x^2) \cdot 2x = \\ = 15 x^2 \sin(x^2) + 10 x^4 \cos(x^2)$$

$$f \equiv f(x) \quad f = x \Rightarrow \frac{df}{dx} = 1$$

$$f = x^2 \Rightarrow \frac{df}{dx} = 2x$$

$$f = x^n \Rightarrow \frac{df}{dx} = nx^{n-1}$$

$$f = \ln x \Rightarrow \frac{df}{dx} = \frac{1}{x}$$

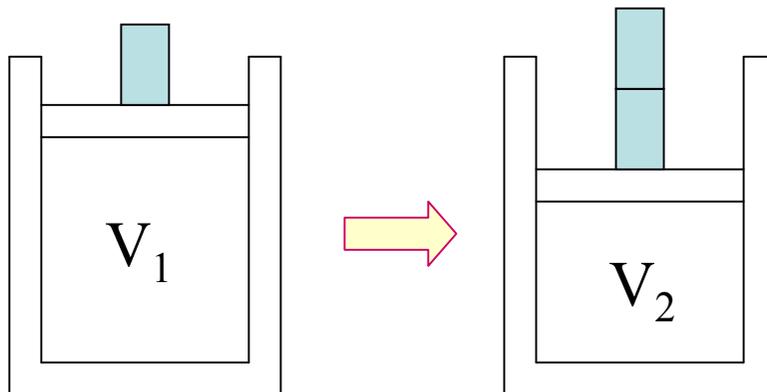
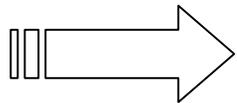
$$f = \cos(x) \Rightarrow \frac{df}{dx} = -\sin(x)$$

$$f = \sin(x) \Rightarrow \frac{df}{dx} = \cos(x)$$

Derivate utili



Un gas perfetto è contenuto in un cilindro, in posizione verticale, munito di un pistone mobile, di massa trascurabile, a sezione S . Il cilindro è posto sopra un termostato che mantiene costante la temperatura del gas. Inizialmente sul pistone è posto un peso m_1g ed il gas occupa il volume V_1 . Si suppone nulla la pressione atmosferica. Si aggiunge sul pistone un altro peso uguale e si raggiunge un nuovo stato di equilibrio caratterizzato dal volume V_2 del gas. Qual è il lavoro eseguito sul sistema?



Inizialmente

Il gas è in equilibrio con la P esterna m_1g/S .

Una volta aggiunto il secondo peso:

- Il gas non è più in equilibrio meccanico (P_{est} diversa da P_{int}).
- Il gas è sempre in equilibrio termico.

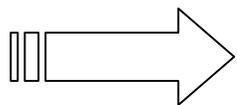
E' UNA COMPRESSIONE ISOTERMA IRREVERSIBILE!

Durante la compressione il gas è sottoposto ad una pressione esterna costante pari a $2m_1g/S$.

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV = - \frac{2m_1g}{S} (V_2 - V_1)$$



Invece di aggiungere un secondo pesetto aggiungiamo successivamente pesetti di massa infinitesima dm . Cosa accade?



Il gas si trova costantemente in equilibrio meccanico con l'esterno, perché le variazioni di P sono infinitesime.

E' UNA COMPRESSIONE ISOTERMA REVERSIBILE

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} P_{gas} dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Ma alla fine, quando il gas occupa un volume V_2 :

$$nRT = V_2 \left(\frac{2m_1 g}{S} \right)$$

Quindi si ottiene

$$w = -V_2 \left(\frac{2m_1 g}{S} \right) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

PROPRIETA' DEI LOGARITMI

$a^x=c$ a base
x esponente

Definizione: $\log_a c=x$

Logaritmo naturale $\ln(x)$

Logaritmo decimale $\log(x)$

Alcune proprietà utili:

$$\ln(a \cdot b) = \ln a + \ln b$$

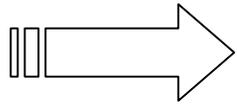
$$\ln(a/b) = \ln a - \ln b$$

$$e^{\ln a} = a$$

$$a \cdot \ln b = \ln b^a$$



Cosa accade se il cilindro ha le pareti adiabatiche?



- Nel primo caso il gas subisce una trasformazione adiabatica irreversibile ed il lavoro si calcola in modo analogo, tenendo presente che in generale il volume finale V_2 sarà diverso.
- Se la compressione avvenisse in modo reversibile come nel secondo caso bisogna calcolare il lavoro per un'adiabatica reversibile.

Poiché in una trasformazione adiabatica $\delta q=0$, dal I principio segue:

$$dU = \delta w \text{ da cui } nC_V dT + PdV = 0$$

Differenziando l'equazione di stato:

$$d(PV) = nRdT \text{ cioè } PdV + VdP = nRdT$$

$$\text{da cui } ndT = \frac{PdV + VdP}{R}$$

$$\left(\frac{C_V}{R} + 1\right)PdV + \frac{C_V}{R}VdP = 0$$

$$\frac{C_V + R}{C_V}PdV = -VdP$$

Usando la relazione di Mayer $C_P - C_V = R$ si ottiene:

$$\frac{C_V + R}{C_V} = \frac{C_P}{C_V} = \gamma$$

$$\gamma \frac{1}{V}dV = -\frac{1}{P}dP$$

Integrando

$$\gamma \ln V = -\ln P + \text{costante}$$

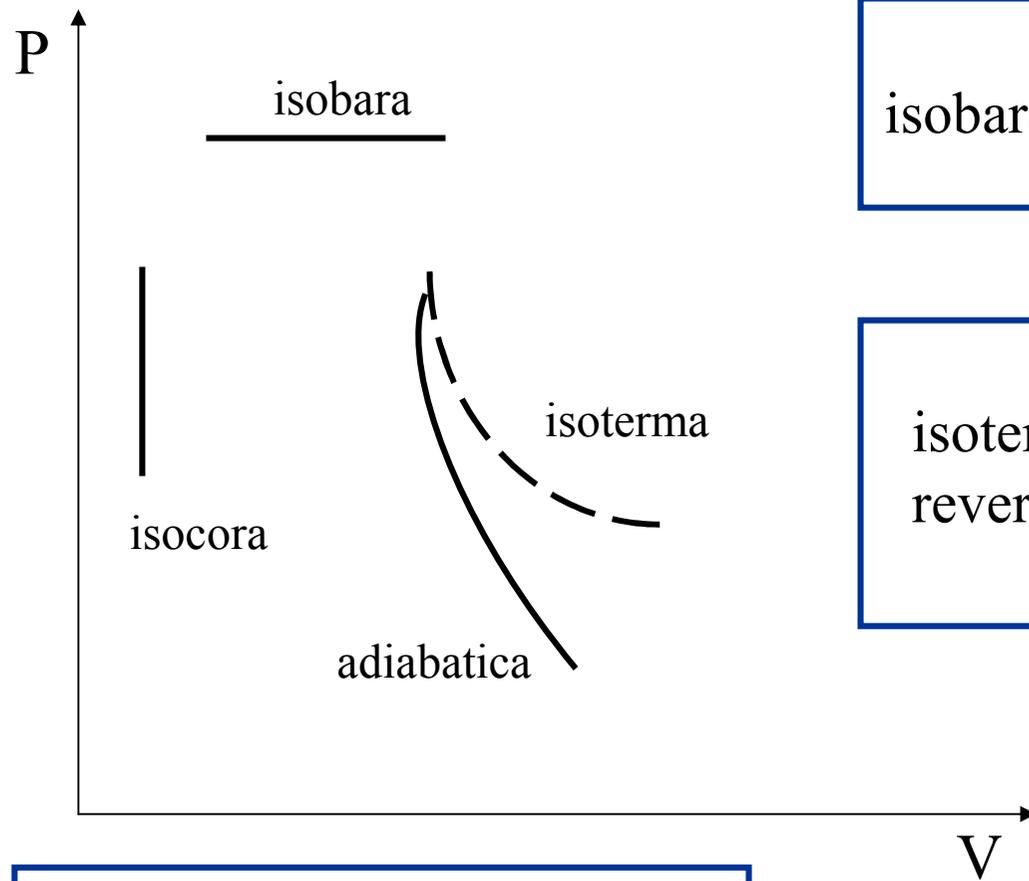
Da cui

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

Equazione di un'adiabatica
reversibile.

Calcoliamo quindi il lavoro

$$\begin{aligned} w &= - \int_{V_1}^{V_2} P_{gas} dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{P_1 V_1^\gamma}{V^\gamma} dV = - P_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = \\ &= - P_1 V_1^\gamma \frac{1}{1-\gamma} \left[V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma} \right] = - \frac{1}{1-\gamma} (P_2 V_2 - P_1 V_1) = \\ &= - \frac{1}{1 - \frac{C_P}{C_V}} nR(T_2 - T_1) = \frac{C_V}{C_P - C_V} nR(T_2 - T_1) = nC_V (T_2 - T_1) \end{aligned}$$



isobara $\left\{ \begin{array}{l} w = -\int P_{ex} dV \\ q_P = C_P \Delta T \end{array} \right.$

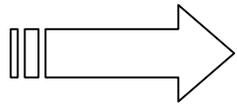
isoterma
reversibile $\left\{ \begin{array}{l} \Delta U = 0 \\ w = -q = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \end{array} \right.$

isocora $\left\{ \begin{array}{l} w = 0 \\ q_V = \Delta U = C_V \Delta T \end{array} \right.$

adiabatrica
reversibile $\left\{ \begin{array}{l} q = 0 \\ w = \Delta U = C_V \Delta T \end{array} \right.$



In un recipiente si trovano 3 Kg di ghiaccio alla temperatura di 253 K. Si versa una massa di 1 kg di acqua bollente ($T=373$ K). Si determini la situazione di equilibrio del sistema., trascurando la capacità termica del recipiente ed il calore scambiato con l'ambiente prima del raggiungimento dell'equilibrio stesso. Siano $c_g=0.50$ cal/g °C e $c_f=80$ cal/g °C il calore specifico ed il calore di fusione del ghiaccio.



Premessa: confrontando il calore ceduto dall'acqua che si raffredda e raggiunge la temperatura di 273 K e quello assorbito dal ghiaccio che si porta alla temperatura di 273 K dobbiamo capire se parte del ghiaccio si scioglierà o parte dall'acqua solidificherà.

$$Q = M_{h_2o} c_{h_2o} (T_{eb} - 273) = 10^3 \times 1 \times 100 = 10^5 \text{ cal}$$

$$Q = M_g c_g (273 - 253) = 3 \times 10^3 \times 0.5 \times 20 = 3 \times 10^4 \text{ cal}$$

Il ghiaccio fonderà! Quanto ghiaccio fonderà?

La quantità di calore necessaria a fondere tutto il ghiaccio sarà:

$$Q = M_g C_f = 3 \times 10^3 \times 80 = 2.4 \times 10^4 \text{ cal}$$

Solo parte del ghiaccio (M_x) fonderà:

$$M_x C_f = Q - Q_g$$

$$M_x = \frac{7 \times 10^4}{80} = 875 \text{ g}$$

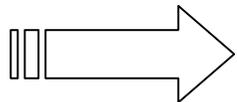
All'equilibrio ci sarà una massa di 1.875 Kg di acqua a 273 K in equilibrio con una massa di 2.125 Kg di ghiaccio.



L'anidride carbonica è un gas la cui equazione di stato è

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

Con $a=0.44 \text{ N m}^4/\text{mol}^2$ e $b=0.000052 \text{ m}^3/\text{mol}$. Calcolare il lavoro compiuto da una mole di gas in un'espansione isoterma reversibile dal volume iniziale $V_1=10 \text{ l}$ a quello finale $V_2=20 \text{ l}$ alla temperatura 293 K . Paragonate il risultato con il lavoro calcolato trattando la CO_2 come gas ideale.



Per il calcolo del lavoro si utilizza la definizione

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

$$\begin{aligned}
 w &= -\int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) dV = -RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V-b} + a \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^2} = -RT \ln(V-b) \Big|_{V_1}^{V_2} - aV^{-1} \Big|_{V_1}^{V_2} = \\
 &= -RT \ln \frac{V_2-b}{V_1-b} - a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)
 \end{aligned}$$

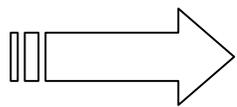
Considerando l'anidride carbonica come un gas ideale invece:

$$\begin{aligned}
 w &= -\int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = -RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -RT \ln V \Big|_{V_1}^{V_2} = \\
 &= -RT \ln \frac{V_2}{V_1}
 \end{aligned}$$

Sostituendo i valori numerici si ricava rispettivamente -1658 J e -1680 J.



Si abbiano due recipienti A e B. Il recipiente A è un cilindro adiabatico chiuso nella parte superiore da un pistone di massa trascurabile che scorre senza attrito. Il recipiente B invece è rigido e costruito con un materiale buon conduttore di calore. Nel cilindro A è contenuta 1 mol di gas perfetto biatomico alla temperatura $T_A=300$ K in equilibrio con la pressione atmosferica. Nell'altro recipiente sono contenute 2.0 mol di gas perfetto monoatomico alla temperatura $T_B=600$ K. Sia $V_B=10$ l il volume del recipiente B. Introduciamo il recipiente B nel recipiente A. Si determini la temperatura di equilibrio T del sistema ed il volume finale di A. NB: $C_{PA}=7$ cal/mol K e $C_{VB}=3$ cal/mol K.



Poiché le pareti di A sono adiabatiche non ci saranno scambi di calore con l'esterno.

$$n_B C_{VB} (T_B - T) = n_A C_{PA} (T - T_A)$$

Riarrangiando:

$$T = \frac{n_B C_{VB} T_B + n_A C_{PA} T_A}{n_B C_{VB} + n_A C_{PA}} = 438K$$

Per determinare il volume finale del recipiente:

$$V_{gasA} = \frac{n_A RT}{P_0} = \frac{1 \times 0.082 \times 438}{1} = 36 \text{ l}$$

Il volume finale del recipiente A è dato dalla somma del volume del gas occupato dal gas in A e il volume del recipiente B, cioè 46 l.

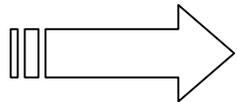


Calcolare il lavoro compiuto quando 1.0 mol di H₂O passa allo stato di vapore a 100 °C e 1.0 atm. Eseguire il calcolo:

a) facendo uso dell'aumento di volume osservato sperimentalmente 30.19 l/mol

b) considerando il vapor d'acqua come un gas perfetto

Confrontare il risultato con il calore latente di vaporizzazione 9706 cal/mol. Perché il calore è molto più elevato del lavoro?



a) trasformazione irreversibile

$$w = -\int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV = -P_{ext} (V_2 - V_1) \quad \text{poiché } P_{ext} \text{ è costante!}$$

$$\Delta V = 30.19 \text{ l/mol} = 30.19 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$P_{ext} = 1.0 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$$

$$\text{da cui } w = -3059 \text{ J/mol} = -731.8 \text{ cal/mol}$$

b) Passando da liquido a vapore la variazione di volume è il volume del vapore che si forma:

$$V_f = \Delta V = \frac{nRT}{P} = \frac{1 \times 0.08206 \times 373.15}{1.0} = 30.62 \text{ l mol}^{-1} = 0.03062 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{Da cui } w = -101325 \times 0.03062 = -3102 \text{ J/mol} = -742.2 \text{ cal/mol}$$

Il calore latente è molto maggiore perché separa le molecole e le disorienta nel corso del passaggio di stato.

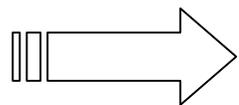


E' maggiore il lavoro implicato nel processo a) o in quello b)?

a) aumento di volume di 1 cm^3 contro una pressione costante di 1 atm.

b) aumento di area interfacciale di 1 cm^2 se la tensione interfacciale γ vale 73 dine/cm (acqua-aria a 293 K)

(AIUTO: $dw = \gamma dS$)

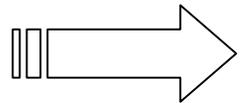


$$\text{a) } w = -P_{\text{ext}} \Delta V = -1.0 \times 101325 \times 10^{-6} = -0.101 \text{ J}$$

$$\text{b) } w = -\gamma \Delta S = -73 \times 1 = -73 \text{ dine cm} = -73 \times 10^{-7} \text{ J}$$



Consideriamo tre quantità di H_2O a diversa temperatura:
 $m_1=20 \text{ g}$ $t_1=50 \text{ }^\circ\text{C}$, $m_2=40 \text{ g}$ $t_2=20 \text{ }^\circ\text{C}$ e $m_3=30 \text{ g}$ $t_3=80 \text{ }^\circ\text{C}$.
Esse vengono mescolate in un recipiente con pareti adiabatiche e capacità termica trascurabile. Trovare la temperatura di equilibrio.



La somma algebrica dei calori scambiati deve essere nulla.

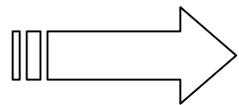
$$m_1c(t_1-t) + m_2c(t_2-t) + m_3c(t_3-t) = 0$$

$$\text{Da cui: } t = (m_1t_1 + m_2t_2 + m_3t_3) / (m_1 + m_2 + m_3) = 46.7 \text{ }^\circ\text{C}$$



Si abbia un cilindro chiuso da un pistone contenente 1 mol di acqua alla temperatura di 100 °C ed alla pressione di 0.2 atm. Il pistone viene spostato lentamente fino a ridurre il volume del cilindro a $V=20$ l mentre la temperatura viene mantenuta costante.

Quanti g di acqua si troveranno allo stato liquido?
Si tratti il vapore come un gas perfetto.



Compressione isoterma!

Notiamo che a 100 °C c'è solo vapore nel cilindro. Infatti l'acqua bolle a 100 °C e 1.0 atm. Per $P < 1.0$ atm l'acqua bolle ad una temperatura inferiore.

$$V_i = \frac{nRT}{P} = \frac{1 \times 0.08206 \times 373.15}{0.2} = 153 \text{ l (mol}^{-1}\text{)} = 0.153 \text{ m}^3 \text{ (mol}^{-1}\text{)}$$

A $P=1$ atm il volume sarebbe

$$V_{P=1atm} = \frac{nRT}{P} = \frac{1 \times 0.08206 \times 373.15}{1.0} = 30.62 \text{ l (mol}^{-1}\text{)} = 0.03062 \text{ m}^3 \text{ (mol}^{-1}\text{)}$$

Se ne deduce che comprimendo il vapore d'acqua condensa!

Al termine della compressione nel cilindro ci saranno x mol di acqua liquida e $(1-x)$ mol di vapore.

$$V_{H_2O(l)} = \frac{(1-x)RT}{P} = \frac{(1-x) \times 0.08206 \times 373.15}{1.0}$$
$$V_{H_2O(v)} = \frac{x \times PM_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} = \frac{x \times 18}{10^3}$$

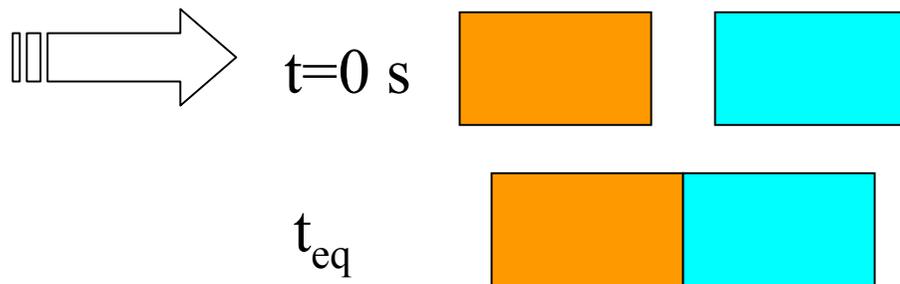
Ma sapendo che la somma dei 2 volumi è 20 l:

$$\frac{(1-x) \times 0.08206 \times 373.15}{1.0} + \frac{x \times 18}{10^3} = 20$$

Da cui $x=0.34$ mol e l'acqua liquida sarà: $0.34 \times 18 = 6.15$ g.



Una massa di 250 g di rame viene riscaldata ed immersa in un recipiente contenente 100 g di acqua, inizialmente alla temperatura di 79°C. All'equilibrio son rimasti solo 90 g di acqua. Calcolare la temperatura del rame prima dell'immersione, trascurando le perdite di calore con l'ambiente esterno. Siano $c_R=0.1$ cal/g °C e $C_e=540$ cal/g rispettivamente il calore specifico del rame ed il calore di evaporazione dell'acqua.



La temperatura di equilibrio sarà 100 °C!

La somma algebrica dei calori scambiati deve essere nulla

$$m_{Cu}c_{Cu}(100-t_x)+ m_{H_2O}c_{H_2O}(100-79)+ 10 \times 540=0$$
$$250 \times 0.1 \times (100-t_x)+100 \times (100-79)+5400=0 \quad \text{da cui } t_x=400 \text{ °C.}$$