

Energia interna di un solido

Giuseppe Dalba

In questi appunti vogliamo fare qualche considerazione sull'energia interna di un solido e sulla sua dipendenza dalle variabili termodinamiche.

Consideriamo un sistema termodinamico consistente in un solido che scambia calore con l'ambiente a pressione costante (abbiamo quindi una sola variabile termodinamica libera, la temperatura). La natura di un solido è tale che il suo volume cambia poco al variare della temperatura, quindi possiamo assumere che il lavoro in gioco nella trasformazione data sia nullo.

Il primo principio della termodinamica si riduce quindi semplicemente all'affermazione che la variazione di energia interna corrisponde al calore scambiato con l'ambiente, $Q = \Delta U$, ed U dipende solo dalla temperatura.

Se chiamiamo T_i e T_f rispettivamente la temperatura iniziale e finale per lo scambio di calore in questione, otteniamo che $Q = U(T_f) - U(T_i)$. $Q > 0$ significa che il solido assorbe calore dall'ambiente, quindi $U(T_f) > U(T_i)$, e di conseguenza aumenta la sua agitazione termica. $Q < 0$ significa che il solido cede calore all'ambiente, si raffredda e si riducono le vibrazioni molecolari.

Il calore scambiato per unità di massa e per unità di temperatura viene detto calore specifico del corpo

$$\langle c \rangle = \frac{1}{m} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{1}{m} \frac{\Delta U}{\Delta T} \quad \Rightarrow \quad c = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \langle c \rangle = \frac{1}{m} \frac{dU}{dT}$$

e può essere misurato rilevando di quanto cambia la temperatura del corpo quando esso riceve una determinata quantità di calore. Per i solidi, poichè $U = U(T)$, c dipende solamente da T , quindi c_V (calore specifico a volume costante) e c_P (calore specifico a pressione costante) sono entrambi uguali a c (questa è una conseguenza dell'assumere che un solido non compia mai lavoro sull'ambiente, nè ne riceva).

La legge di Dulong e Petit è la constatazione sperimentale che il calore specifico di un solido è una costante, almeno per temperature non troppo piccole.

$$c \sim 6 \frac{\text{cal}}{\text{mole} \cdot \text{K}}$$

Se c fosse veramente una costante a tutte le temperature, potremmo ricavare una espressione per la dipendenza di U da T in un solido:

$$c = \frac{1}{m} \frac{dU}{dT} = \text{cost.} \quad \Rightarrow \quad U(T) = m \int_0^T c(T') dT' = mc \int_0^T dT' = mcT$$

In realtà la legge di Dulong e Petit non è valida per temperature inferiori ad una certa soglia, quindi questa dipendenza non è universale. La giustificazione di questo comportamento richiede conoscenze di meccanica quantistica.