

Il primo principio della termodinamica

1) Concetti di variabile di stato e di trasformazione termodinamica

Per studiare le relazioni fra calore Q , lavoro W e energia interna U_{Int} nelle interazioni fra sistemi macroscopici (**termodinamica**) si usano delle grandezze che caratterizzano globalmente i sistemi (dette *variabili di stato*) e che ne individuano le proprietà macroscopiche, come la temperatura (T), la pressione (p), il volume (V) e altre.

Una data configurazione del sistema, che diremo *stato termodinamico* (S), può essere descritta da opportuni valori delle variabili di stato: $S = S(T, P, V)$ ma affinché ciò sia possibile è necessario che le variabili di stato siano definite in ogni punto del sistema e che in tutti i punti del sistema abbiano lo stesso valore.

Ad esempio, possiamo dire che un volume di fluido è a temperatura T se e solo se in tutti i punti del volume del fluido la temperatura è T , mentre non possiamo parlare di temperatura del fluido in una fase generica di riscaldamento quando la temperatura nei vari punti del volume del fluido può essere diversa; quindi, **uno stato termodinamico è uno stato in cui le variabili che lo caratterizzano hanno lo stesso valore in tutti i punti del sistema.**

Se uno stato evolve, interagendo con l'esterno, da uno stato iniziale $S_i(T_i, P_i, V_i)$ ad uno stato finale $S_f(T_f, P_f, V_f)$ si dice che subisce una *trasformazione termodinamica*. Durante una trasformazione può verificarsi che:

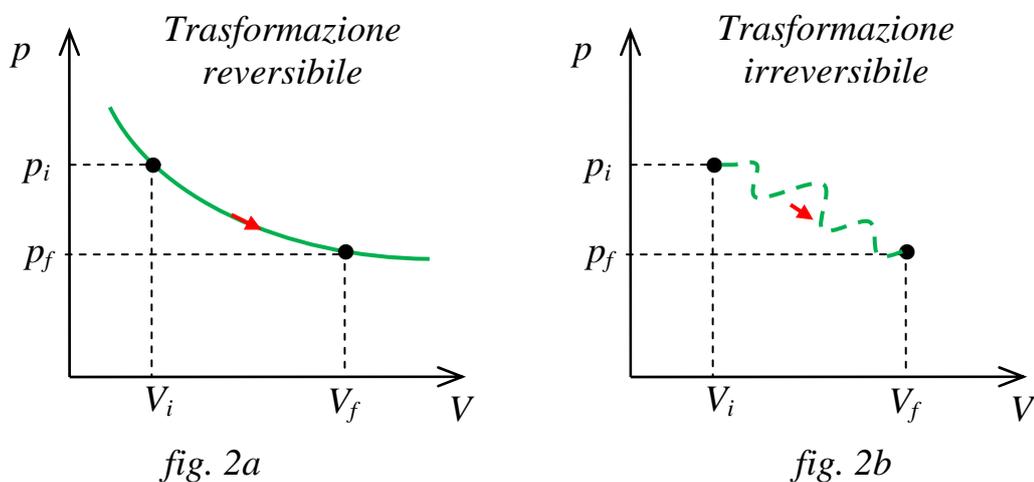
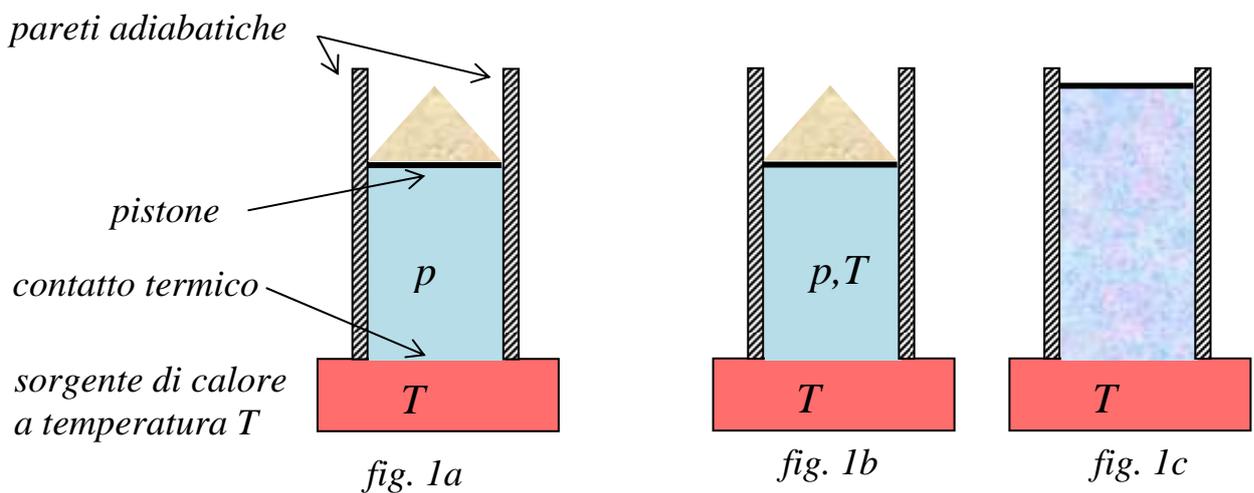
- a) in ogni istante della trasformazione le variabili di stato siano definibili ossia abbiano lo stesso valore in tutti i punti del sistema e quindi la trasformazione avviene passando per una successione di stati di equilibrio,
- b) le variabili di stato non siano definibili e la trasformazione avviene tramite una successione di stati caotici e di non equilibrio.

Ad esempio, consideriamo un gas contenuto in un cilindro ideale, chiuso da un pistone, con pareti adiabatiche e con fondo conduttore in contatto con una sorgente di calore a temperatura T (*fig. 1a*). Il gas è tenuto in equilibrio in uno stato iniziale tramite una quantità di sabbia posta sul pistone alla temperatura $T_i = T$, pressione p_i e occupa un volume V_i .

Se togliamo solo un granello di sabbia ci troviamo in una situazione (*fig. 1b*) praticamente indistinguibile dalla precedente e il sistema è ancora in equilibrio; se arriviamo allo stato finale togliendo tutta la sabbia granello per granello compiremo una trasformazione passando attraverso una successione di stati di equilibrio ovvero una *trasformazione quasi-statica*. Essendo p e V definiti in ogni istante, questa trasformazione può essere rappresentata con una successione di punti (una curva) in un piano p - V (*fig. 2a*). Tali trasformazioni possono essere percorse idealmente in senso inverso e sono dette pertanto *trasformazioni reversibili*.

Se invece togliamo tutta la sabbia in un colpo solo (*fig. 1c*) lo stato finale è raggiunto velocemente con una trasformazione turbolenta durante la quale temperatura e pressione sono diversi punto per punto all'interno del volume del gas. Non essendo p definita istante per istante, questa trasformazione non può essere rappresentata in un piano p - V (*fig. 2b*) dove possono essere indicati invece solo lo stato iniziale e finale. Tali trasformazioni non possono mai essere percorse in modo identico ma in senso inverso e sono pertanto dette *trasformazioni irreversibili*.

In realtà in natura non esistono trasformazioni realmente reversibili, sebbene una loro buona approssimazione si raggiunge con trasformazioni effettuate molto lentamente. D'altra parte nessuna teoria semplice è possibile nelle trasformazioni irreversibili quando le variabili di stato non sono definibili, pertanto continueremo considerando solo trasformazioni reversibili avendo in mente che questa è la situazione ideale, ma mai effettivamente raggiungibile nella realtà.



2) *Il lavoro in termodinamica*

Consideriamo una sostanza contenuta in un cilindro ideale, chiuso da un pistone, con pareti adiabatiche e con fondo conduttore in contatto con una sorgente di calore a temperatura T (fig. 3). La sostanza assorbe calore e si osserva un aumento del suo volume V .

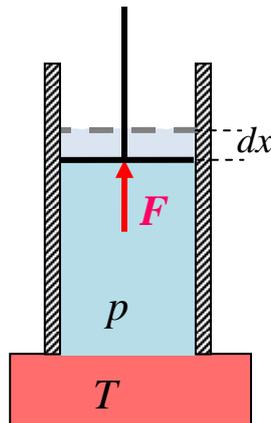


Fig. 3

Se facciamo avvenire il processo molto lentamente, la pressione p e la temperatura T della sostanza avranno lo stesso valore in tutti i punti della sostanza nei diversi istanti durante la trasformazione (ossia eseguiamo una trasformazione reversibile). Se c'è una variazione di volume dV , il pistone deve muoversi per l'azione di una forza F , dovuta alla pressione p esercitata dalla sostanza, e verrà compiuto un lavoro dW .

Detti A e dx rispettivamente l'area e lo spostamento del pistone segue:

$$dW = \vec{F} \cdot d\vec{x} = F dx = pAdx = pdV$$

ossia la sostanza è in grado di compiere un lavoro che in termini di grandezze termodinamiche (*lavoro termodinamico*) scriviamo come:

2.1 $dW = pdV$

Durante una generica trasformazione, p non è costante per cui il lavoro totale per una variazione di volume da un valore iniziale V_i a uno finale V_f è:

$$W = \int dW = \int_{V_i}^{V_f} pdV.$$

Se la trasformazione è rappresentata in un piano p - V , ricordando il significato grafico di lavoro espresso come integrale, possiamo dire che esso è rappresentato dall'area della porzione di piano p - V sottesa dalla curva $p(V)$ e delimitata dalle rette verticali passanti per i punti V_f e V_i dell'asse V . Il lavoro ovviamente è **positivo** se si ha una **espansione** ovvero un aumento del volume, $V_f > V_i$ (fig.4a), mentre è **negativo** se si ha una **compressione** ovvero una diminuzione del volume, $V_f < V_i$ (fig.4b).

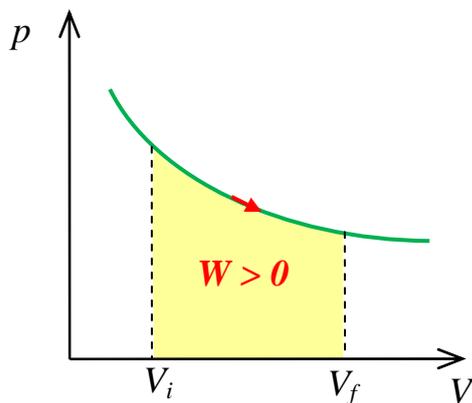


fig. 4a

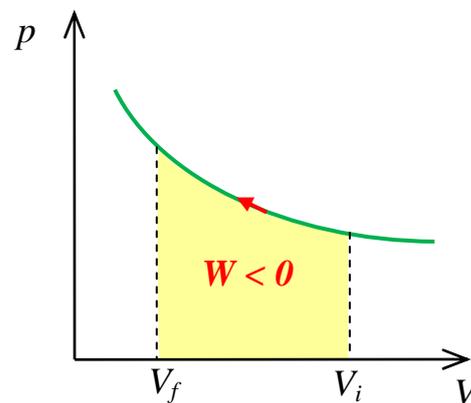
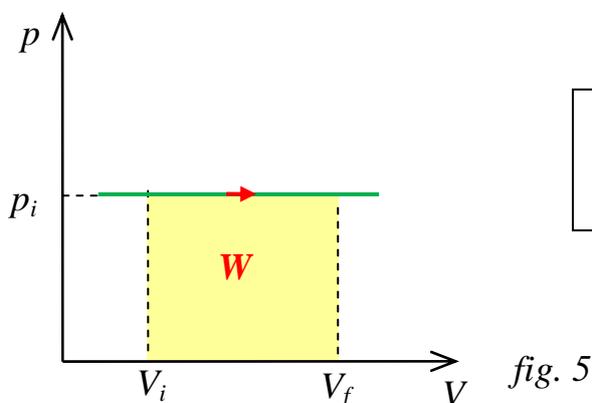


fig. 4b

3) **Tipi di trasformazioni**

Alcune trasformazioni sono classificate in relazione alla variabile di stato che resta costante durante la trasformazione:

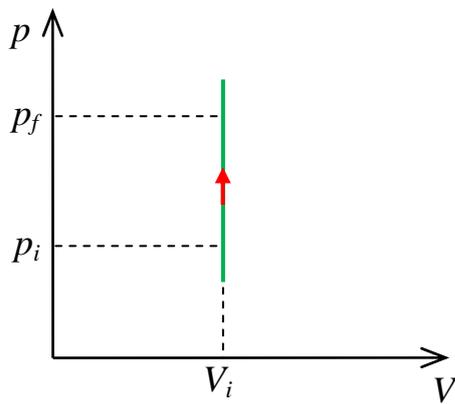
- a) trasformazione con $p = \text{cost}$: **isobara** (fig. 5).



$$W_{isobara} = \int_{V_i}^{V_f} p dV = p_i \int_{V_i}^{V_f} dV = p_i (V_f - V_i)$$

fig. 5

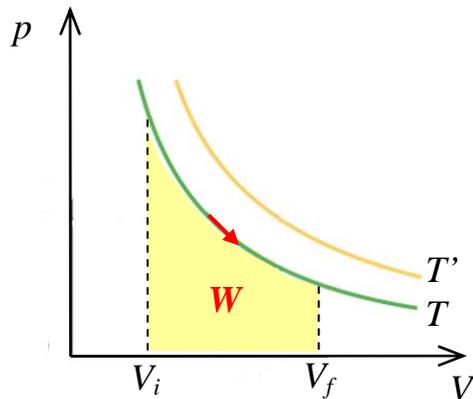
b) trasformazione con $V = \text{cost}$; **isocora** (fig. 6).



$$W_{\text{isocora}} = \int_{V_i}^{V_f} p dV = 0$$

fig. 6

c) trasformazione a $T = \text{cost}$; **isoterma** (fig. 7).



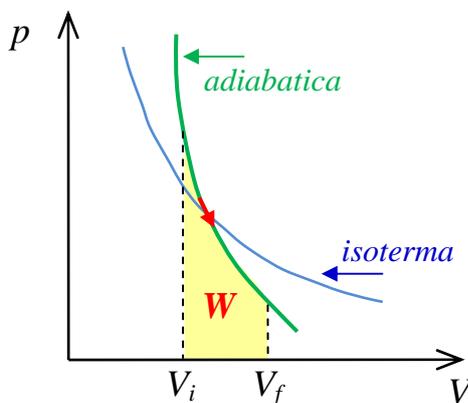
Per un gas ideale:
 $pV = nRT \Rightarrow pV = \text{cost}$ (iperbole)
 per $T' > T$ curva "più distante" dagli assi

$$W = \int_{V_i}^{V_f} p dV = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} \Rightarrow$$

$$W_{\text{isoterma}} = nRT \ln(V_f / V_i)$$

fig. 7

d) Trasformazione con p , V e T non costanti, ma senza scambio di calore con l'esterno $Q = 0$, **adiabatica** (fig. 8).



Dimostriamo in seguito (par. 8) che, per gas ideale si ha:

$$pV^\gamma = \text{cost} \text{ con } \gamma \text{ costante, } > 1.$$

$$W_{\text{adiabatica}} = \int_{V_i}^{V_f} p dV \quad \text{ma}$$

troveremo in seguito (par. 5) un modo più semplice per calcolarlo.

fig. 8

Si nota, confrontando l'equazione di stato di una adiabatica con quella di una isoterma che, essendo $\gamma > 1$, la pendenza di una adiabatica è maggiore della pendenza di una qualsiasi isoterma che l'attraversi (vedi *fig. 8*).

4) Il primo principio della termodinamica

Immaginiamo di portare un sistema da uno stato iniziale *a* a uno stato finale *b*. Ci

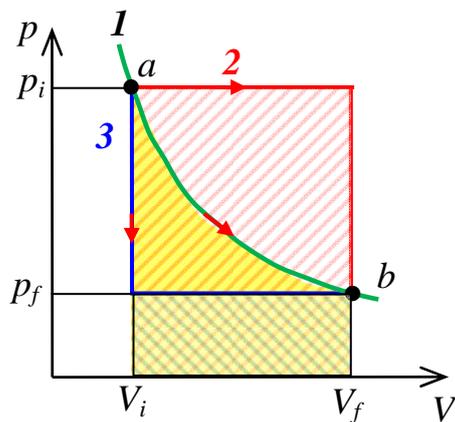


fig. 9

sono infiniti modi per farlo ma supponiamo, con riferimento alla *fig. 9*, di eseguire per esempio, una trasformazione 1 (isoterma), una trasformazione 2 (isobara seguita da una isocora), una trasformazione 3 (isocora seguita da una isobara). Per ciascuna di esse sarà svolto del lavoro, rispettivamente W_1, W_2, W_3 , e scambiato del calore, rispettivamente Q_1, Q_2, Q_3 . Per il lavoro si trova (ricordando il significato grafico di lavoro e osservando la *fig. 7*) che:

$$W_1 \neq W_2 \neq W_3$$

Anche per il calore scambiato si trova sperimentalmente che:

$$Q_1 \neq Q_2 \neq Q_3.$$

Ossia il lavoro svolto e il calore scambiato per passare da uno stato iniziale a uno stato finale **dipendono** dalla particolare trasformazione eseguita.

Se conveniamo di indicare come **positivo il lavoro fatto dal sistema** verso l'esterno (quindi negativo quello fatto dall'esterno sul sistema) e di indicare positivo il calore assorbito dal sistema (e quindi negativo il calore ceduto dal sistema) secondo lo schema in *fig. 10*, si trova sperimentalmente che per ogni trasformazione **la combinazione $Q - W$ non dipende dalla trasformazione eseguita dal sistema** ma solo dal suo stato iniziale e dal suo stato finale.

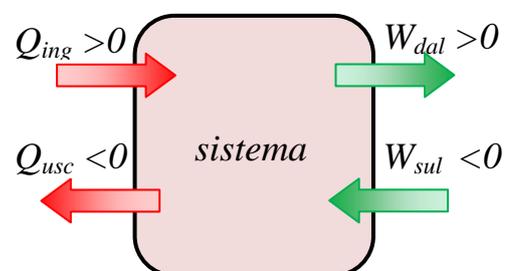


fig. 10

E' evidente che la quantità $Q - W$ rappresenta l'energia complessivamente scambiata dal sistema con l'ambiente esterno:

- a) se essa è positiva ($Q > W$) il sistema acquista complessivamente energia dall'esterno che, per il principio della conservazione dell'energia, deve necessariamente andare ad aumentare l'energia posseduta dal sistema, che abbiamo chiamato energia interna U_{Int} .
- b) se essa è negativa ($Q < W$) il sistema cede complessivamente energia all'esterno che, per il principio della conservazione dell'energia, deve essere necessariamente sottratta dall'energia posseduta dal sistema (U_{Int}) che pertanto deve diminuire.

In formula:

$$4.1 \quad \Delta U_{Int} = Q - W$$

La relazione precedente, per quanto sia solo una nuova espressione del principio di conservazione dell'energia, è, per ragioni storiche, nota come **il primo principio della termodinamica**. In effetti, fu tramite la 4.1, diversamente da quanto qui svolto, che è stato introdotto il concetto di U_{Int} come grandezza necessaria per compensare le variazioni di Q e W di un sistema, senza in ciò riconoscere il principio generale della conservazione dell'energia.

Per quanto detto, poiché ΔU_{Int} non dipende dalla trasformazione eseguita dal sistema ma solo dal suo stato iniziale e dal suo stato finale ne deduciamo quindi che U_{Int} è una variabile di stato.

Applichiamo, ad esempio, il primo principio al cambiamento di stato di una quantità m di una sostanza. Essa deve assorbire un calore $Q = m\lambda$. Il cambiamento di stato avviene generalmente a pressione $p = cost$ e inoltre implica una variazione di volume $\Delta V = (V_f - V_i)$ pertanto la sostanza compie il lavoro $W = p(V_f - V_i)$.

Per la 4.1 segue:

$$\Delta U_{Int} = m\lambda - p(V_f - V_i)$$

che rende evidente, come già detto, che nei passaggi di stato si ha variazione dell'energia U_{Int} posseduta dal sistema.

5) **Espressione termodinamica di U_{Int}**

Facciamo compiere a n moli di un gas ideale una trasformazione isocora reversibile assorbendo calore da una sorgente a temperatura variabile fra T e ΔT come schematizzato in *fig.11a*.

Con $V = cost$, se la temperatura aumenta da T a $T + \Delta T$, la pressione varia da p a $p + \Delta p$ mentre viene assorbita una quantità di calore Q .

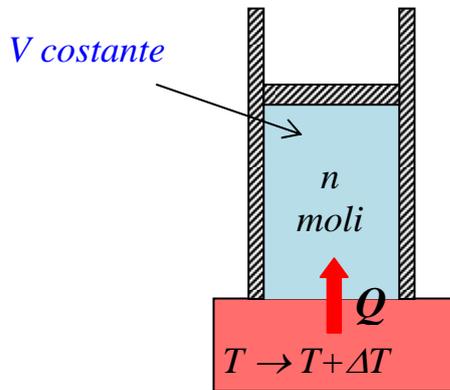


fig. 11a

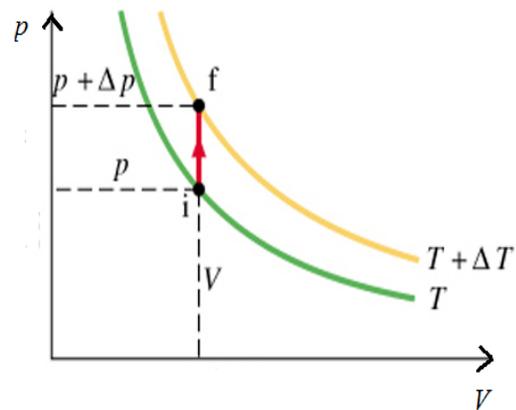


fig. 11b

Per definizione di *capacità termica molare a volume costante* c_V abbiamo:

$$c_V = \frac{Q}{n\Delta T} \Rightarrow Q = nc_V\Delta T.$$

Dalla relazione precedente e dal primo principio $\Delta U_{Int} = Q - W$, essendo $V = cost$ e quindi $W=0$, segue:

5.1 $\Delta U_{Int} = nc_V\Delta T = nc_V(T_f - T_i)$

La 5.1 riconferma che U_{Int} è una variabile di stato e mette in evidenza che, scelto il gas ideale (ossia n e c_V), U_{Int} dipende solo da ΔT e non dalla trasformazione eseguita (fig. 12).

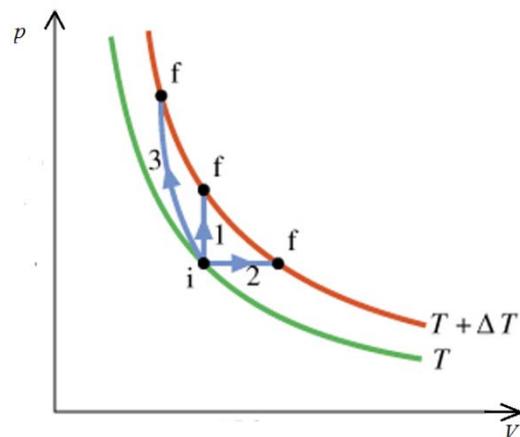


Fig. 12

Osservazione: lavoro in una trasformazione adiabatica

In una trasformazione adiabatica è per definizione $Q = 0$, e dalle relazioni 4.1 e 5.1 segue:

$$\Delta U_{Int} = -W \text{ e } \Delta U_{Int} = nc_V \Delta T \Rightarrow nc_V \Delta T = -W \Rightarrow$$

$$5.2 \quad W = -nc_V \Delta T = nc_V (T_i - T_f).$$

La 5.2 fornisce una relazione semplice per il calcolo del lavoro in una trasformazione adiabatica di un gas ideale. Essa mostra che il lavoro è fatto a spese di U_{Int} e quindi, ad esempio, in una espansione adiabatica ($W > 0$) la temperatura del sistema diminuisce ($T_f < T_i$); viceversa in una compressione la temperatura aumenta.

6) Relazione di Mayer

Con riferimento al dispositivo in *fig. 11a*, facciamo compiere a n moli di un gas ideale una trasformazione isobara reversibile assorbendo calore da un serbatoio a temperatura variabile fra T e $T + \Delta T$ (*fig. 13*). Con $p = \text{cost}$, se la temperatura aumenta da T a $T + \Delta T$ viene assorbita una quantità di calore Q e il volume varia da V a $V + \Delta V$.

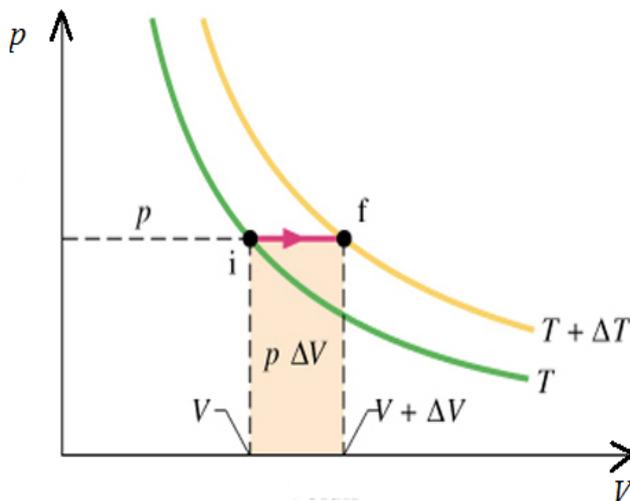


Fig. 13

Per definizione di *capacità termica molare a pressione costante* c_P abbiamo:

$$c_P = \frac{Q}{n\Delta T} \Rightarrow Q = nc_P \Delta T.$$

Dalla relazione precedente e dal primo principio $\Delta U_{Int} = Q - W$, dove $W = p\Delta V$, segue:

$$\Delta U_{Int} = nc_p \Delta T - p \Delta V.$$

Dall'equazione di stato di un gas ideale segue:

$$pV = nRT \Rightarrow p \Delta V + V \Delta p = nR \Delta T \Rightarrow p \Delta V = nR \Delta T, \text{ essendo } \Delta p = 0,$$

e quindi, usando anche la 5.1: $nc_v \Delta T = nc_p \Delta T - nR \Delta T \Rightarrow$

$$\mathbf{6.1} \quad c_p - c_v = R$$

La precedente è nota come **relazione di Mayer** e mostra che c_p e c_v non sono indipendenti e che $c_p > c_v$.

Quest'ultima condizione possiamo intuirlo dal primo principio della termodinamica; infatti il calore Q assorbito da n moli di gas in una trasformazione a $V = cost$, essendo $W = 0$, causa solo un aumento di temperatura ΔT_V , mentre lo stesso Q assorbito dalle stesse n moli di sostanza in una trasformazione a $p = cost$, in parte è trasformato in lavoro e solo in parte provoca un aumento di temperatura ΔT_P e quindi deve essere necessariamente $\Delta T_P < \Delta T_V$. Ricordando la definizione di c_p e c_v , segue che deve essere $c_p > c_v$.

7) Valori di c_p e c_v

Abbiamo trovato, con il modello cinetico di un gas ideale, che:

$$U_{Int} = \frac{3}{2} nRT \quad \text{e cioè} \quad \Delta U_{Int} = \frac{3}{2} nR \Delta T.$$

Confrontando la precedente con l'espressione termodinamica di U_{Int} (rel. 5.1) $\Delta U_{Int} = nc_v \Delta T$ e usando la relazione di Mayer (rel. 6.1) $c_p = c_v + R$ segue che:

$$c_v = \frac{3}{2} R \quad \text{e} \quad c_p = \frac{5}{2} R.$$

Si verifica sperimentalmente, che i valori di c_p e c_v così ottenuti sono corretti *solo se il gas è monoatomico*.

Ciò è conseguenza del nostro modello di gas ideale in cui abbiamo assunto che le singole particelle potessero solo traslare e quindi che l'energia cinetica totale fosse associata solo al moto di traslazione nelle tre direzioni x, y, z .

Per la casualità del moto dobbiamo aspettarci che tutte le 3 possibili direzioni del moto contribuiscano alla U_{Int} nello stesso modo con una quantità U_f definibile

come $U_f = \frac{U_{Int}}{3} = \frac{1}{2} nRT$ e di conseguenza scrivere U_{Int} come:

7.1 $U_{Int} = 3 U_f$ (con 3 numero dei possibili moti).

Se le molecole sono biatomiche dobbiamo anche considerare le due rotazioni intorno agli assi della molecola (vedi *fig. 14a*), mentre se sono poliatomiche dobbiamo considerare le tre rotazioni intorno agli assi della molecola (vedi *fig. 14b*). È logico aspettarsi che anche questi moti e la relativa energia cinetica contribuiscano all'energia interna del gas in maniera analoga al moto di traslazione.

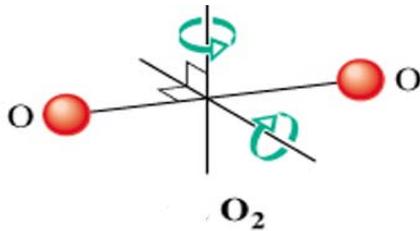


Fig. 14a

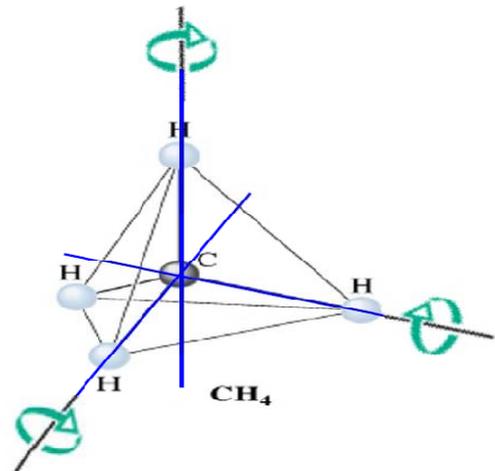


Fig. 14b

Generalizzando la 7.1, abbiamo:

a) per molecole biatomiche:

5 possibili moti (3 di traslazione, 2 di rotazione) ovvero $U_{Int} = 5U_f = \frac{5}{2}nRT$

che confrontata con la 5.1 e usando la 6.1 portano a: $c_V = \frac{5}{2}R$; $c_P = \frac{7}{2}R$;

b) per molecole poliatomiche:

6 possibili moti (3 di traslazione, 3 di rotazione) ovvero $U_{Int} = 6U_f = 3nRT$ che confrontata con la 5.1 e usando la 6.1 portano $c_V = 3R$; $c_P = 4R$

I valori così trovati sono abbastanza in accordo con quelli sperimentali, sebbene l'esatto valore di c_P e c_V sia ricavabile con esattezza solo con la meccanica quantistica.

8) *Equazione delle trasformazioni adiabatiche*

Il primo principio della termodinamica (rel. 4.1) scritto per variazioni infinitesime, e l'equazione di stato di un gas ideale, consentono di ricavare l'equazione della trasformazione adiabatica per un gas ideale.

Essendo $Q = 0$, dal primo principio segue: $dU_{int} = -pdV$.

Per la 5.1, $dU_{int} = nc_V dT$ che, insieme alla precedente ci porta a:

$$8.1 \quad ndT = -\frac{p}{c_V} dV$$

Dall'equazione di stato di un gas ideale segue:

$$pV = nRT \Rightarrow pdV + Vdp = nRdT \Rightarrow \frac{pdV + Vdp}{R} = ndT \quad \text{ma} \quad c_P - c_V = R \Rightarrow$$

$$ndT = \frac{pdV + Vdp}{c_P - c_V} \quad \text{che unita alla 8.1 dà:}$$

$$-\frac{p}{c_V} dV = \frac{pdV + Vdp}{c_P - c_V} \Rightarrow -c_P pdV + c_V pdV = c_V pdV + c_V Vdp \Rightarrow c_V Vdp + c_P pdV = 0.$$

$$\text{Dividendo per } pV \Rightarrow c_V \frac{dp}{p} + c_P \frac{dV}{V} = 0 \Rightarrow \frac{dp}{p} + \frac{c_P}{c_V} \frac{dV}{V} = 0$$

$$\text{Posto } \gamma = \frac{c_P}{c_V} > 1 \Rightarrow \frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$$

$$\text{Integrando } \ln p + \gamma \ln V = \text{cost} \Rightarrow \ln p + \ln V^\gamma = \text{cost} \Rightarrow \ln(pV^\gamma) = \text{cost} \Rightarrow$$

$$8.2 \quad pV^\gamma = \text{cost}$$

$$\text{Usando nuovamente: } pV = nRT \Rightarrow p = \frac{nRT}{V} \Rightarrow \frac{nRT}{V} V^\gamma = \text{cost} \Rightarrow$$

$$8.3 \quad TV^{\gamma-1} = \text{cost}$$

La relazione 8.2 (e 8.3) è l'equazione per una trasformazione adiabatica di un gas ideale in cui $\gamma = c_P/c_V > 1$.

Quadro riassuntivo per W , Q e U_{Int} nelle trasformazioni
(in verde le relazioni valide solo per un gas ideale: $pV = nRT$)

Ricordando che $\Delta U_{Int} = Q - W$ e che $c_p - c_v = R$ si ha:

a) **Isocora**

$$V = \text{cost}, \quad W = 0 \quad \Rightarrow \Delta U_{Int} = Q = nc_v \Delta T$$

b) **Isobara**

$$p = \text{cost}, \quad W = p\Delta V = nR\Delta T \quad \Rightarrow \Delta U_{Int} = nc_v \Delta T$$
$$\Rightarrow Q = nc_p \Delta T$$

c) **Isoterma**

$$T = \text{cost}, \quad W = nRT \ln(V_f/V_i) \quad \Rightarrow \Delta U_{Int} = 0$$
$$\Rightarrow Q = W$$

equazione della trasformazione : $pV = \text{cost}$

d) **adiabatica**

$$Q = 0, \quad W = -\Delta U_{Int} \quad \Rightarrow \Delta U_{Int} = nc_v \Delta T$$

equazione della trasformazione : $pV^\gamma = \text{cost}$ ($TV^{\gamma-1} = \text{cost}$) con $\gamma = c_p/c_v$