

## Il Primo Principio della Termodinamica

## L'Equivalenza Calore-Lavoro

Abbiamo parlato spesso di forze dissipative, e visto come il lavoro di queste forze abbia sempre come risultato una diminuzione dell'energia meccanica. Apparentemente, quindi, l'energia meccanica "sparisce".

Joule dimostrò, in una celebre esperienza, che *il lavoro si trasforma in calore in proporzioni fisse; pertanto, calore e lavoro sono due forme di scambio energetico (e non di energia!)*

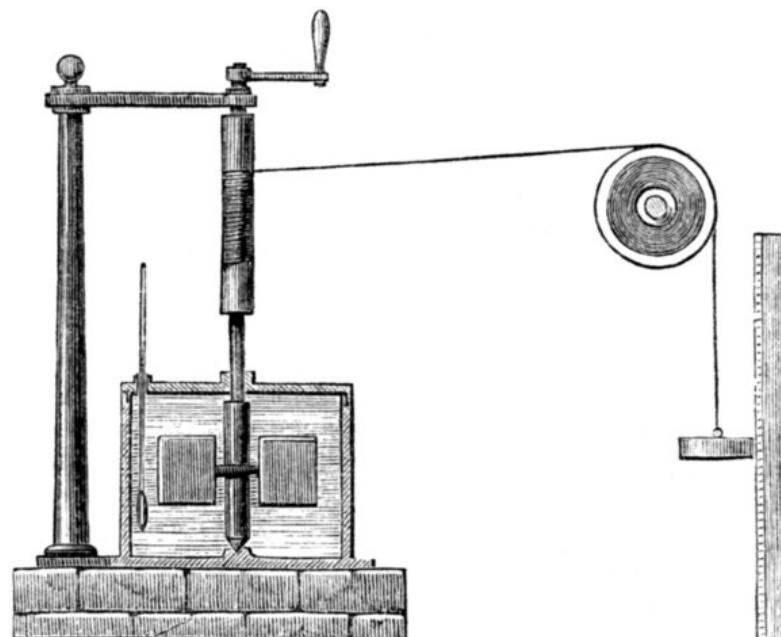
Il peso cade partendo da fermo, e trascina il mulinello immerso come in figura. Il liquido (acqua) rallenta le palette e quindi il peso.

$$\Delta U = mgh$$

$$Mc_v\Delta T = mgh$$

$$c_v = \frac{mgh}{M\Delta T}$$

Definendo la *caloria* come il calore da fornire a 1 g di acqua per far innalzare la temperatura di 1 °C, abbiamo 1 cal = 4.186 J



## Il Primo Principio della Termodinamica

Osservazioni sperimentali e considerazioni teoriche portano ad enunciare il **Primo Principio** della Termodinamica, come:

*Dato un sistema termodinamico, esiste **sempre** una funzione delle **sole** coordinate termodinamiche, detta **energia interna**, la cui variazione in ogni trasformazione è pari alla differenza tra il calore assorbito dall'ambiente e il lavoro effettuato sull'ambiente.*

$$\Delta U = Q - L$$

Il Primo Principio esprime la conservazione dell'energia in forma più generale della sola energia meccanica.

*Attenzione ai segni!*

La funzione energia interna dipende solo dalle coordinate termodinamiche, non dal modo in cui si arriva in una certa configurazione.

*La funzione energia interna è definita a meno di una costante arbitraria.*  
Cristiano Bozza

## Il Primo Principio della Termodinamica

Nei sistemi chiusi, non sono possibili per definizione scambi di massa.

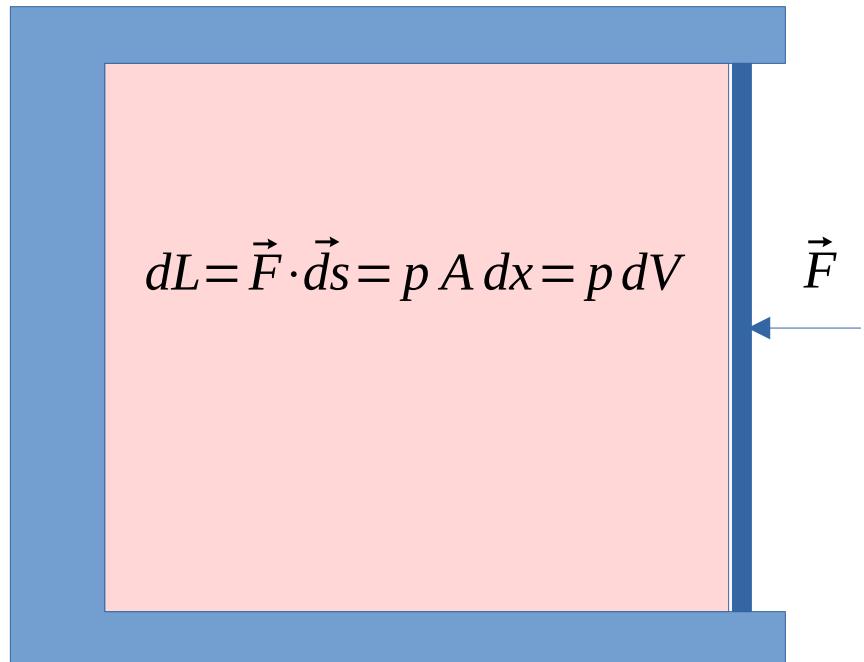
Per un sistema *idrostatico*, ossia capace di scambiare lavoro per variazioni di volume, si ha, in particolare:

$$\Delta U = Q - L$$

$$dU = dQ - dL = dQ - p dV$$

In termodinamica, si usa distinguere i differenziali esatti da quelli che dipendono dalla particolare trasformazione

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



## Il Primo Principio della Termodinamica

Per un sistema chiuso idrostatico, in una trasformazione **isocora**, ossia *a volume costante,  $dV = 0$* .

Se le pareti sono diatermiche (ossia consentono gli scambi di calore), possiamo scrivere:

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

D'altra parte, l'incremento di temperatura è proporzionale al calore assorbito, secondo una costante detta **calore specifico a volume costante**; inoltre, a parità di calore assorbito, la temperatura varia meno per sistemi di massa maggiore. Scriviamo quindi:

$$\Delta Q = C_v \Delta T \quad \Rightarrow \quad \delta Q = C_v dT$$

## Il Primo Principio della Termodinamica

Classifichiamo le grandezze finora introdotte:

$p \rightarrow$  grandezza **intensiva** (non dipende dalla massa del sistema)

$T \rightarrow$  grandezza **intensiva** (non dipende dalla massa del sistema)

$V \rightarrow$  grandezza **estensiva** (proporzionale alla massa del sistema); volume specifico  $v = V/m$

$U \rightarrow$  grandezza **estensiva** (proporzionale alla massa del sistema); energia interna specifica  $u = U/m$

Se descriviamo lo stato con temperatura e volume abbiamo:

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

Il pedice nelle parentesi indica la grandezza che rimane costante mentre l'altra varia

## Energia interna del gas perfetto

Per ricavare l'espressione dell'energia interna di un gas perfetto, ci affidiamo all'esperienza di Joule di espansione libera di un gas.

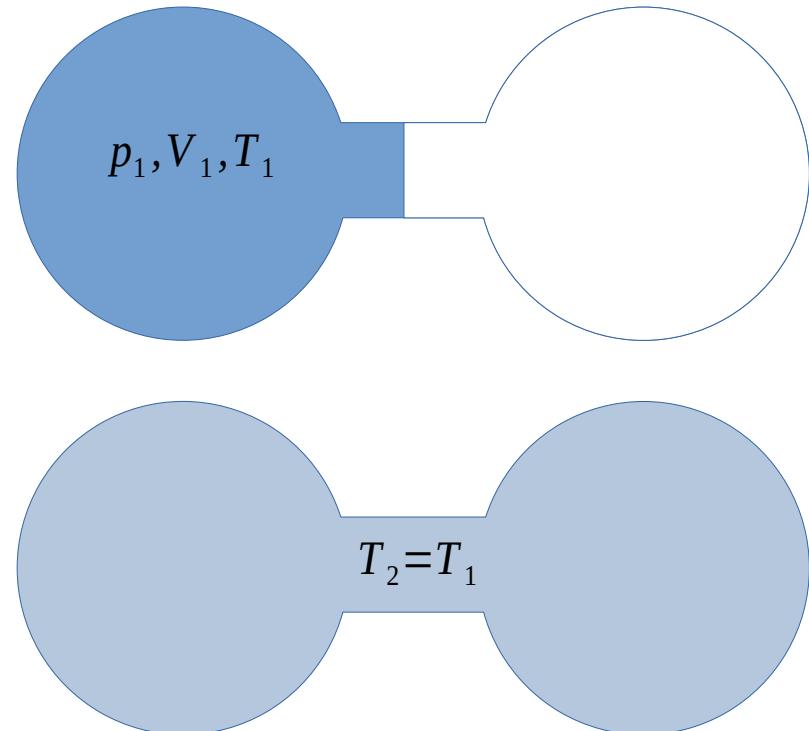
Partendo da una situazione 1 con un gas che occupa solo un recipiente adiabatico, lasciamolo libero di espandersi anche nel secondo recipiente (adiabatico)

Sperimentalmente si vede che la temperatura rimane costante.

$$\Delta U = Q - L; \quad Q = 0$$

$L = 0$  perché non c'era contropressione, quindi  $p dV = 0$

$$\Delta U = 0 \Rightarrow \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$



$$U = C_v T$$

## Calori specifici

Troviamo il **calore specifico a pressione costante**

$$dU = \delta Q - p dV$$

$$\delta Q = dU + p dV = C_v dT + p dV$$

per una isobara:  $pV = nRT \Rightarrow V = nR \frac{T}{p} \Rightarrow dV = \frac{nR}{p} dT$

$$\delta Q = dU + p dV = C_v dT + p \frac{nR}{p} dT = (C_v + nR) dT = C_p dT$$

**Relazione di Mayer:**

$$C_p = C_v + nR$$

per una mole:  $c_p = c_v + R$

Lavoro e calore nelle trasformazioni dei gas perfetti

Trasformazione isocora:

$$\begin{aligned}\delta L &= p dV = 0 \Rightarrow L = 0 \\ \delta Q &= dU = C_v dT \Rightarrow Q = C_v \Delta T\end{aligned}$$

Trasformazione isobara:

$$\begin{aligned}\delta L &= p dV \Rightarrow L = p \Delta V = p(V_2 - V_1) \\ \delta Q &= C_p dT \Rightarrow Q = C_p \Delta T\end{aligned}$$

Trasformazione isoterna:

$$\begin{aligned}\delta L &= p dV = V_1 p_1 \frac{dV}{V} \Rightarrow L = \int_{V_1}^{V_2} V_1 p_1 \frac{dV}{V} = V_1 p_1 \log\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \\ \delta Q &= \Delta U + L = 0 + L = V_1 p_1 \log\left(\frac{V_2}{V_1}\right)\end{aligned}$$

Trasformazione adiabatica:

$$\begin{aligned}\delta Q &= 0 \Rightarrow Q = 0 \\ Q - L &= \Delta U \Rightarrow L = -\Delta U = -C_v(T_2 - T_1) = C_v(T_1 - T_2)\end{aligned}$$

Richiami ed argomenti correlati

## Equazioni di stato

L'energia interna per un sistema idrostatico dovrebbe essere funzione di  $p, T, V$ .

Tuttavia, è chiaro che abbiamo solo due modi di interagire con esso, e quindi le variabili indipendenti devono essere solo 2.

Possiamo scegliere  $T$  e  $V$ . Anche  $p$  e  $V$  o  $p$  e  $T$  sono scelte valide, e in ogni caso abbiamo bisogno di conoscere come la pressione, il volume e la temperatura sono legati tra loro. Per questo ci serve una **equazione di stato**.

L'equazione di stato dipende dal particolare sistema considerato.

Solidi e liquidi sono spesso modellati come **incomprimibili**, quindi la pressione diventa semplicemente una reazione vincolare e non può entrare nella definizione dell'energia interna (il lavoro associato è nullo). In pratica, è possibile comprimere solidi e liquidi, ma si arriva alla rottura del recipiente o dei pistoni prima di avere apprezzabili variazioni di temperatura. Pertanto, l'energia interna di un solido o di un liquido è semplicemente:

$$dU = C_v dT = m c_v dT$$

## Equazioni di stato

Per i gas perfetti (ideali), è possibile ricavare un'equazione di stato universale.

Si parte dalle leggi che regolano le **trasformazioni** dei gas ideali:

1) Legge di Charles/Volta/Gay-Lussac per le trasformazioni **isobare** (= a pressione costante)

*Si trova sperimentalmente che in una trasformazione isobara vale:*

$$V = V_0(1 + \alpha t); \quad t = \text{temperatura in gradi Celsius}, \alpha = \frac{1}{273,15^\circ C}$$

$$V = V_0 \alpha T; \quad T = \frac{1}{\alpha} + t = \text{temperatura in gradi Kelvin}$$

*Attenzione: per  $T = 0^\circ K$ ,  $V = 0!$*

## Equazioni di stato

Per i gas perfetti (ideali), è possibile ricavare un'equazione di stato universale.

Si parte dalle leggi che regolano le **trasformazioni** dei gas ideali:

2) (Seconda) Legge di Gay-Lussac per le trasformazioni **isocore** (= a volume costante)

*Si trova sperimentalmente che in una trasformazione isocora vale:*

$$p = p_0(1 + \alpha t); \quad t = \text{temperatura in gradi Celsius}, \alpha = \frac{1}{273,15^\circ C}$$

$$p = p_0 \alpha T; \quad T = \frac{1}{\alpha} + t = \text{temperatura in gradi Kelvin}$$

*Attenzione: per  $T = 0^\circ K$ ,  $p = 0!$*

## Equazioni di stato

Per i gas perfetti (ideali), è possibile ricavare un'equazione di stato universale.

Si parte dalle leggi che regolano le **trasformazioni** dei gas ideali:

3) Legge di Boyle-Mariotte per le trasformazioni **isoterme** (= a temperatura costante)

*Si trova sperimentalmente che in una trasformazione isoterma vale:*

$$pV = \text{cost.}(T)$$

$$p_1(T)V_1(T) = p_2(T)V_2(T)$$

## Equazioni di stato

Per i gas perfetti (ideali), è possibile ricavare un'equazione di stato universale.

Bastano in effetti la (1) e la (3), oppure la (2) e la (3)

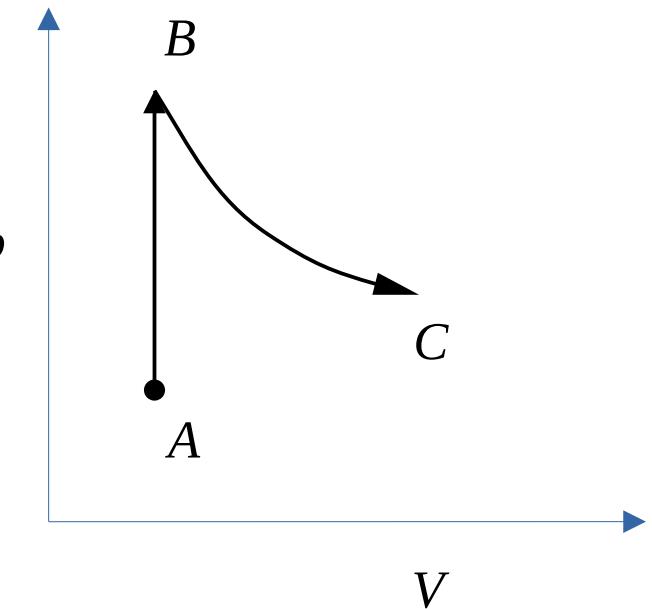
Sul piano di Clapeyron ( $pV$ ) possiamo andare da qualsiasi punto iniziale a qualsiasi punto finale con due trasformazioni, una isocora e una isoterna (o una isobara e una isoterna)

$$p_B = p_A \frac{T_B}{T_A}$$

$$p_C V_C = p_B V_B; \quad T_B = T_C$$

$$p_C V_C = p_A \frac{T_B}{T_A} = p_A \frac{T_C}{T_A}$$

$$\frac{p_C V_C}{T_C} = \frac{p_A V_A}{T_A}$$



## Equazioni di stato

Per i gas perfetti (ideali), è possibile ricavare un'equazione di stato universale.

D'altra parte, il volume è una grandezza estensiva, quindi questa costante dev'essere proporzionale alla massa totale del gas

$$\frac{pV}{T} = m R_{gas}; \quad R_{gas} \text{ dipende dal tipo di gas}$$

Si trova che esprimendo la massa in termini di moli del gas ( $1 \text{ mole} = 1 N_{Avogadro} \text{ di atomi/molecole} = 6,022 \cdot 10^{23}$ )

$$\frac{pV}{T} = m R_{gas} = n m_{mol} R_{gas} = n R; \quad R = \text{costante universale dei gas} = 8,314 \text{ J/(mol K)}$$

$$pV = nRT$$

È l'**equazione di stato dei gas ideali**

## Trasformazione adiabatica di un gas ideale

Abbiamo tutti gli elementi necessari per calcolare come variano le coordinate termodinamiche di un gas ideale in una trasformazione adiabatica (reversibile)

$$\Delta U = Q - L; \quad Q = 0 \quad \Rightarrow dU = C_v dT = -\delta L = -p dV$$

$$C_v dT = -p dV; \quad pV = nRT \Rightarrow p = \frac{nRT}{V}$$

$$C_v dT = -nRT \frac{dV}{V} \Rightarrow \frac{C_v}{nR} \frac{dT}{T} = -\frac{dV}{V}$$

$$\frac{C_v}{nR} \log \frac{T_2}{T_1} = -\log \frac{V_2}{V_1} = \log \frac{V_1}{V_2}$$

## Trasformazione adiabatica di un gas ideale

Dalla relazione di Mayer

$$nR = C_p - C_v \Rightarrow \gamma = \frac{C_p}{C_v} \Rightarrow \frac{C_v}{nR} = \frac{C_v}{C_p - C_v} = \frac{1}{\gamma - 1}$$

$$\frac{1}{\gamma - 1} \log \frac{T_2}{T_1} = \log \frac{V_1}{V_2}; \quad \log \frac{T_2}{T_1} = (\gamma - 1) \log \frac{V_1}{V_2}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}; \quad T V^{\gamma-1} = \text{cost.}$$

$$\text{dall'equazione di stato } T = p \frac{V}{nR} \Rightarrow p V^\gamma = \text{cost.}$$