

Primo principio della termodinamica

Enunciato

“Per ogni coppia di stati di equilibrio di un sistema termodinamico qualsiasi esiste almeno una trasformazione adiabatica che va dal primo al secondo oppure dal secondo al primo; quando le trasformazioni adiabatiche sono più di una il lavoro corrispondente, detto **lavoro adiabatico**, è lo stesso per tutte e quindi il lavoro adiabatico dipende dallo stato iniziale e finale, ma **NON** dalla particolare trasformazione adiabatica che li collega”

Definizione di “Energia interna” U (funzione del singolo stato)

$$U(A) = \begin{cases} -L_{OA}^{(ad)} & \text{se esiste trasformazione adiabatica } O \rightarrow A \\ +L_{AO}^{(ad)} & \text{se esiste trasformazione adiabatica } A \rightarrow O \end{cases}$$

L'energia interna è definita a meno di una costante additiva arbitraria (come energia potenziale delle forze conservative), corrispondente alla scelta arbitraria di O .

Si ha quindi
$$L_{IF}^{(ad)} = L_{IO}^{(ad)} + L_{OF}^{(ad)} = U(I) - U(F)$$

L'energia interna rappresenta il contenuto energetico di un sistema termodinamico che si impoverisce quando il sistema compie lavoro adiabatico sull'ambiente esterno $(L_{IF}^{(ad)} > 0 \rightarrow U(F) < U(I))$

mentre si arricchisce quando è l'ambiente a fare lavoro adiabatico sul sistema $(L_{IF}^{(ad)} < 0 \rightarrow U(F) > U(I))$

Se il sistema termodinamico passa da uno stato I ad uno stato F tramite una trasformazione adiabatica avremo

$$L_{IF}^{(ad)} = U(I) - U(F) = -\Delta U \quad \rightarrow \quad L_{IF}^{(ad)} + \Delta U = 0$$

Se la trasformazione non è adiabatica, la variazione ΔU resta la stessa (in quanto U dipende solo dagli stati I e F) ma cambia il lavoro (che in generale dipende dalla trasformazione), cioè

$$L_{IF}^{(non\ ad)} \neq L_{IF}^{(ad)} \quad \rightarrow \quad L_{IF}^{(non\ ad)} + \Delta U \neq 0$$

Quantità di calore

La differenza tra trasformazione adiabatica e non adiabatica consiste nel mettere delle pareti diatermiche al posto di quelle adiabatiche, permettendo l'interazione termica tra sistema termodinamico e ambiente. Tale interazione produce un cambiamento di alcuni parametri di stato sia del sistema che dell'ambiente, ovvero delle corrispondenti energie interne (funzioni di stato). Quindi **Interazione termica → scambio di energia**

Trasformazione adiabatica → $L + \Delta U = 0$ scambio energia meccanica

Trasformazione non adiabatica → $L + \Delta U = Q$ scambio energia meccanica e termica

Q = quantità di calore (modo termico di scambiare energia)

Per trasformazioni non adiabatiche,

$Q > 0$ se la quantità di calore è acquistata dal sistema (se $L=0$, $\Delta U = Q > 0$)

$Q < 0$ se la quantità di calore è ceduta dal sistema (se $L=0$, $\Delta U = Q < 0$)

Sappiamo che l'Energia interna è una funzione di stato mentre il lavoro e la quantità di calore dipendono dalla trasformazione scelta per passare da stato iniziale I a stato finale F. Per una trasformazione Infinitesima scriveremo quindi

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

Espressione matematica del primo principio della termodinamica

In una generica trasformazione il sistema può aumentare o diminuire la sua energia interna tramite scambi energetici con l'ambiente.

Il **sistema globale** = sistema termodinamico + ambiente non interagisce con nient'altro né termicamente ($Q=0$) né meccanicamente ($L=0$) e la sua energia interna non varia ($\Delta U=0$).

Quindi la somma delle energie interne di tutti i sistemi termodinamici che in un dato processo interagiscono tra loro rimane costante durante il processo (**principio di conservazione dell'energia**)

Misura della quantità di calore scambiata in una trasformazione

Si abbia una massa M d'acqua in contatto termico (pareti diatermiche) con una sorgente di calore a pressione costante (pentola su fornello)

$$\Delta V \approx 0 \quad \rightarrow \quad L \approx 0 \quad \rightarrow \quad Q = \Delta U \quad T_i \rightarrow T_f$$

Per determinare ΔU dovremo trovare una trasformazione adiabatica tra lo stato iniziale I a T più bassa e lo stato finale F a T più alta ($\Delta T = T_f - T_i$) tale che $\Delta U = -L_{IF}^{(ad)}$

Misura $L_{IF}^{(ad)}$ --> mulinello Joule

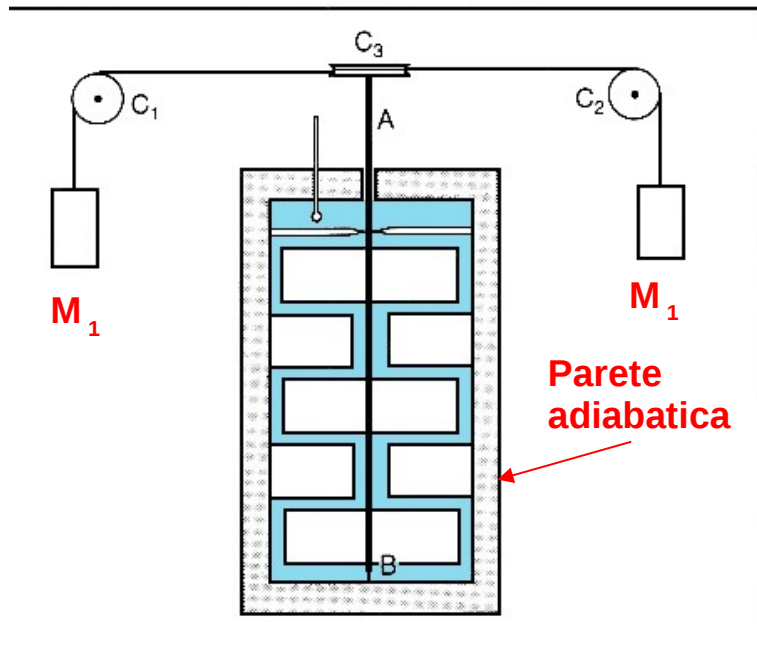
- caduta delle due M_1
- rotazione mulinello
- resistenza acqua (viscosa)
- innalzamento temperatura ΔT (stesso di prima)

$$\Delta U = -L_{IF}^{(ad)} = 2M_1gh - M_1v^2$$

Variando M_1 e h si verifica

$$\Delta U = C \Delta T = Q$$

con C "capacità termica" media a pressione costante della quantità di acqua M



Unità di misura storica per la quantità di calore:

1 caloria -> la quantità di calore necessaria per innalzare da 14.5°C a 15.5°C la temperatura di un grammo di acqua distillata a pressione atmosferica standard

Con apparecchi simili al mulinello di Joule si è ottenuto

$$1 \text{ caloria} = 4.1855 \text{ J}$$

L'esperienza di Joule (1870), stabilendo in maniera quantitativa l'equivalenza tra calore e lavoro, dimostrò la non esistenza del "fluido calorico", creato nel 1800 per spiegare molte esperienze calorimetriche.

Capacità termiche, calori molari e calori specifici

In generale si definisce “capacità termica“ C_x di una determinata sostanza, in un certo stato e per una trasformazione x ($x=p$ se pressione costante, $x=V$ se volume costante), il rapporto

$$C_x = (\delta Q/dT)_x$$

con δQ calore scambiato in un tratto infinitesimo della trasformazione x e dT corrispondente variazione di temperatura

Si definiscono poi, per la trasformazione x

calore specifico	$c_x = C_x/M$,
calore molare	$c'_x = C_x/n$ (n numero moli)

Solidi e liquidi --> $c'_p \approx c'_v$ ($\approx 20 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ per materiali conduttori)
(e l'acqua ??????)

Gas --> $c'_p \neq c'_v$ --> misure precise di c'_p e di $\gamma = c'_p/c'_v$

Gas monoatomici

$$c'_p \approx (5/2)R = 20.8 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} \quad \gamma = 5/3 = 1.67 \quad c'_v \approx (3/2)R$$

Gas biatomici

$$c'_p \approx (7/2)R = 29.8 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} \quad \gamma = 7/5 = 1.40 \quad c'_v \approx (5/2)R$$

Gas poliatomici

$$c'_p \approx 4R = 33.2 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} \quad \gamma = 4/3 = 1.33 \quad c'_v \approx 3R$$

In tutti i casi $c'_p - c'_v = R$ (perché $c'_p > c'_v$?)