

# Approfondimenti

Rinaldo Rui

ultima revisione:

15 luglio 2024

## 2 Primo Principio della Termodinamica

### 2.1 Lezione #5

#### 2.1.1 Primo Principio della Termodinamica

Nelle precedenti lezioni abbiamo riconosciuto che esiste per i sistemi termodinamici una forma di interazione che ci ha portato a definire l'equilibrio termico, e successivamente il concetto di temperatura. Abbiamo poi osservato che la temperatura, almeno nel caso della teoria cinetica dei gas perfetti, altri non è che l'energia cinetica delle molecole che compongono il gas (questa identità "temperatura" uguale "energia cinetica" è proprio il punto chiave di tutta la fisica statistica). Ma nel caso della termodinamica classica è meglio continuare a tenere distinte le due grandezze, in *primis* perché le coordinate termodinamiche che noi utilizziamo sono come abbiamo già visto delle grandezze macroscopiche facilmente (non sempre...) misurabili, in *secundis* perché tra un attimo cominceremo a parlare di Energia e in termodinamica classica le due grandezze, Energia e Temperatura non hanno la stessa dimensione.

Il Primo Principio della Termodinamica cerca di mettere in relazione il lavoro, che abbiamo scoperto essere una grandezza estraibile da un sistema termodinamico, con l'energia a disposizione del sistema stesso, energia che, per un principio di conservazione che non è mai stato smentito in natura, dovrà conservarsi se il sistema non interagisce con il mondo esterno. Per un sistema meccanico, l'energia di un sistema cambia per interazioni meccaniche tra le parti del sistema (per masse puntiformi o sistema rigido), mentre per un sistema termodinamico potrà variare anche attraverso l'interazione termica, visto che abbiamo già constatato che questo accade in particolari situazioni (contatto tra sistema ed ambiente separati da pareti diatermiche).

L'osservazione sperimentale di Joule (che trovate nei complementi del testo) ha dimostrato un risultato fondamentale: il lavoro meccanico su un sistema isolato termicamente (adiabatico) da un particolare stato termodinamico iniziale  $i$  ad uno finale  $f$  risulta essere sempre lo stesso, indipendentemente

dal processo adottato per ottenerlo (in pratica dal *percorso*), risultato che ci permette di definire una qualche **funzione di stato termodinamico**

$$L_{if}^{ad} = U_i - U_f \rightarrow \Delta U = -L_{if}^{ad} \quad (1)$$

che dipende solo ed esclusivamente dalle coordinate che descrivono il sistema, e che chiamiamo Energia Interna. La scelta del segno nell'equazione è stata fatta per stabilire che un lavoro positivo va a discapito dell'Energia Interna. Possiamo pertanto definire l'energia interna per un sistema idrostatico come:

$$U = U(p, V) = U(V, T) = U(p, T)$$

In un sistema idrostatico abbiamo pertanto quattro coordinate termodinamiche  $p$ ,  $V$ ,  $T$  ed  $U$ , ma solo due di queste sono indipendenti, e le altre due saranno funzione di quest'ultime (e la scelta di quali utilizzare come coordinate indipendenti è arbitraria). Per quanto appena visto, potremmo scrivere il Primo Principio della Termodinamica in questo modo:

*In un sistema isolato, per ogni trasformazione da uno stato iniziale ad uno stato finale di equilibrio dell'Energia Interna, la sua variazione è la stessa di quella di una trasformazione adiabatica che collega i due stati, indipendentemente dal percorso fatto.*

Ma come già accennato, il I PTD viene originalmente formulato da Clausius nel 1850 (più sotto) successivamente al II PTD (1824 Teorema di Carnot) <sup>1</sup>. Ed infatti c'è un problema nella formulazione del I PTD fatta in quel modo! Il problema è che (ma lo vedremo tra qualche lezione), partendo da un punto iniziale  $i$  non sempre è possibile arrivare ad un punto  $f$  attraverso una o più trasformazioni adiabatiche! Ma allora, come faccio ad arrivare da *qualsiasi* stato iniziale  $i$  ad un *qualsiasi* stato finale  $f$ ?

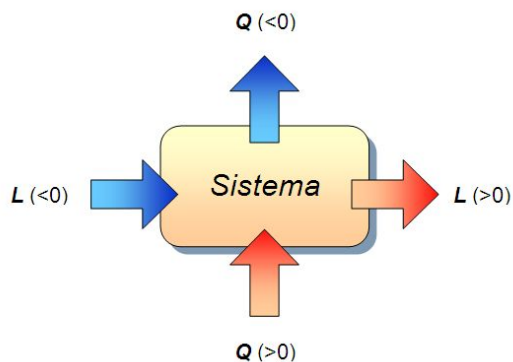


Figura 1: Convenzione sui segni di calore e lavoro per una trasformazione termodinamica (fig. courtesy of Wikipedia)

aggiungere un termine  $Q$  che dipende dal tipo di trasformazione

$$L_{if} = -\Delta U + Q$$

Non esistono solo le trasformazioni termodinamiche di tipo adiabatico, abbiamo già visto altre trasformazioni: isocore, isobare, isoterme. Per queste trasformazioni l'eguaglianza nell'equazione 1 vista sopra non vale più e pertanto, in generale

$$L_{if} \neq L_{if}^{ad} = -\Delta U$$

Ma le trasformazioni non adiabatiche sono quelle in cui il sistema compie una trasformazione necessaria per raggiungere un nuovo equilibrio termico. Per rendere l'equazione del tutto generale possiamo

<sup>1</sup>anche se in realtà la formulazione completa del II PTD avviene dopo il 1850... ce ne sono tre, Kelvin (1851), Clausius (1854), e Caratheodory (1909)

dove evidentemente  $Q = 0$  per le trasformazioni adiabatiche. Pertanto  $Q$  rappresenta un *qualcosa* che viene scambiato dalle pareti conduttrici. NON è un qualcosa di meccanico, come già osservato, e viene chiamato **Calore**. Anche in questo caso, come per il lavoro, la scelta del segno dell'equazione è del tutto arbitraria.

Il **Primo Principio della Termodinamica** (I PTD) viene scritto in questo modo

$$\Delta U = Q - L \quad (2)$$

e rappresenta il principio di conservazione dell'energia di un sistema termodinamico. La convenzione nei segni di  $L$  e di  $Q$  ci permette di identificare l'Energia Interna di un sistema come una *banca* per la quale il calore è energia che entra nel sistema e il lavoro energia che esce dal sistema [Fig. 1]. Possiamo riformulare il I PTD usando le parole di Clausius del 1850:

*Nel processo termodinamico di un sistema, l'incremento di energia interna è uguale alla differenza tra il calore accumulato dal sistema ed il lavoro fatto da esso.*

Se l'Energia Interna è una funzione di stato è evidente che se si compiono diverse trasformazioni termodinamiche, di qualunque natura, reversibili, quasi-statiche, irreversibili, tali da formare un **ciclo termodinamico** allora possiamo riformulare (ancora!) il I PTD, sempre con le parole di Clausius, in questo modo:

*in un ciclo termodinamico, in tutti i casi in cui il lavoro viene prodotto attraverso lo scambio di calore, una quantità di esso viene consumato, e risulta uguale al lavoro fatto; viceversa, a scapito di una eguale quantità di lavoro, un'eguale quantità di calore viene prodotta.*

Quali sono gli aspetti fondamentali della formulazione del I PTD fin qui visti?

- Principio di conservazione dell'energia
- Il calore, come il lavoro, è una forma di *vettore* dell'energia da un sistema ad un altro
- Dall'ultimo enunciato di Clausius si intravede la possibilità di ottenere lavoro sfruttando il calore

L'aver stabilito che il calore è un vettore di energia e non un'energia propria del sistema è stato un risultato molto importante nello sviluppo della termodinamica, in quanto fino a poco tempo prima si pensava che il calore fosse una specie di fluido (detto *calorico*) che poteva essere scambiato da un sistema all'altro. Per questo, l'unità di misura del calore era inizialmente la **caloria** ( $\text{cal} = 4.186 \text{ J}$ ), definita come la quantità di calore necessaria per aumentare di un grado la temperatura di un grammo d'acqua da  $14.5$  a  $15.5$  °C.

Come possiamo formulare il I PTD in forma infinitesimale (differenziale)? Innanzitutto dobbiamo ricordarci che per poter utilizzare espressioni

infinitesimali dobbiamo assumere che le trasformazioni siano quasi statiche. L'Energia Interna è funzione di stato e pertanto ammette un differenziale esatto  $dU$  per cui il suo integrale è proprio

$$\int_i^f dU = U_f - U_i = \Delta U_{if}$$

mentre sappiamo che in generale il lavoro dipende dal percorso fatto (ad eccezione del lavoro adiabatico) e quindi non è funzione di stato (ed abbiamo utilizzato il simbolo “ $\delta$ ” per descrivere un *differenziale non esatto*):

$$\int_i^f \delta L \neq \Delta L_{if}$$

Pertanto in generale l'espressione differenziale del I PTD dovrà essere

$$dU = \delta Q - \delta L \tag{3}$$

Poiché il lavoro dipende dal percorso della trasformazione, anche il calore scambiato dipenderà dal percorso fatto. Le uniche eccezioni sono le trasformazioni adiabatiche, in cui  $\delta Q = 0$  e pertanto  $\delta L = -dU$ , e le trasformazioni isocore in cui  $\delta L = 0$  e pertanto  $\delta Q = dU$ . Dalla definizione di Lavoro Termodinamico per le trasformazioni quasi statiche,  $\delta L = p_e dV \sim p dV$ , dove  $p$  è la pressione interna del sistema idrostatico <sup>2</sup>. L'equazione 3 può essere scritta nel seguente modo

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

In una trasformazione a volume costante il lavoro risulta essere nullo e si ottiene:

$$Q_{V_0} = \int_i^f dU = \Delta U_{if}$$

Posso definire ora una funzione di stato, funzione di più variabili di stato, che chiameremo **Entalpia**

$$H = U + pV$$

e differenziando

$$dH = dU + p dV + V dp$$

e per trasformazioni in cui la pressione è costante  $p = p_0$  si ottiene

$$dH = dU + p_0 dV \equiv \delta Q$$

Pertanto il calore scambiato durante una trasformazione a pressione costante equivale alla variazione di Entalpia

$$Q_{p_0} = \int_i^f dH = \Delta H_{if}$$

Pertanto L'Energia Interna sta alle trasformazioni isocore come l'Entalpia sta alle trasformazioni isobare (quest'ultime sono molto importanti nello studio dei processi di trasformazioni chimiche).

---

<sup>2</sup>vedremo come  $p$  e  $p_e$  coincidono nel caso di gas perfetti, mentre in generale non sono uguali