

TERMODINAMICA 4

1° PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA - TRASFORMAZIONI TERMODINAMICHE

Energia interna

Chiamando U l'**energia interna** di un sistema, cioè la somma dell'energia cinetica e dell'eventuale energia potenziale, il principio di conservazione dell'energia in termini di variabili termodinamiche prende il nome **primo principio della termodinamica** e si scrive così:

$$\Delta U = Q - L$$

dove ΔU è la variazione di energia interna del sistema (il gas perfetto per esempio), Q è il calore assorbito dal sistema da sorgenti esterne al sistema stesso (per esempio da una fiamma accesa) e L è il lavoro fatto dal sistema (un gas perfetto che si espande spingendo un pistone, per esempio).

In altre parole, il primo principio della termodinamica stabilisce che se un sistema assorbe un calore Q dall'esterno, tale calore in generale andrà in parte ad aumentare l'energia interna U del sistema e in parte in lavoro L fatto dal sistema: $Q = \Delta U + L$.

La formula suddetta vale anche nel caso di calore ceduto dal sistema ($Q < 0$), e in tal caso potrebbe risultare $\Delta U < 0$ cioè una diminuzione dell'energia interna del sistema e/o di lavoro eseguito sul sistema ($L < 0$, come nel caso di un pistone che schiaccia un gas perfetto facendolo contrarre).

Tornando ai calori specifici, osserviamo che per i gas perfetti si preferisce dare i calori specifici per mole, invece che per kg, cioè in $J/(mol \cdot K)$.

Un importante risultato è che tali **calori specifici molari** dei gas perfetti risultano sempre uguali (dipendono soltanto dal numero di atomi nelle particelle, cioè se si tratta di atomi, di molecole bi-atomiche o pluri-atomiche, e in quest'ultimo caso anche dalla loro

configurazione) e variano però a seconda che si tratti di trasformazioni a volume costante (c_V) o a pressione costante (c_P).

Trasformazioni isocore

Per esempio, per aumentare di ΔT la temperatura T di n moli di gas perfetto a volume costante, sarà necessario cedere al gas un calore

$$Q = c_V n \Delta T$$

D'altra parte, in una trasformazione isocora, il lavoro fatto dal/sul gas è zero, perchè non cambia il volume: $L=0$.

Quindi, dal primo principio della termodinamica segue che:

$$\Delta U = Q \quad (\text{isocora})$$

e quindi $\Delta U = c_V n \Delta T$.

Siccome l'energia U di un sistema è una variabile di stato, cioè dipende solo dallo stato del sistema e non dal tipo di trasformazione che abbia portato a quello stato, questo risultato per ΔU ha validità generale.

In altre parole, qualunque sia la trasformazione che subisce un sistema si avrà sempre $\Delta U = c_V n \Delta T$.

Come abbiamo detto nei gas perfetti, per definizione, le particelle sono praticamente libere di muoversi senza interagire fra loro. Questo vuol dire che le particelle del gas perfetto hanno solo energia cinetica e niente energia potenziale (che sarebbe invece associata all'interazione – gravitazionale o soprattutto elettromagnetica – fra le particelle stesse). D'altronde, ricordiamo che la temperatura è una misura dell'energia cinetica media di un sistema, tramite una relazione un po' complicata che abbiamo detto che non riportiamo qui. Quindi ΔU per un gas perfetto sarà legato tramite questa relazione un po' complicata a ΔT stesso.

Abbiamo quindi due relazioni distinte che legano ΔU a ΔT e dal confronto di queste ricaviamo infine il valore di c_V per un gas perfetto qualunque:

$$c_V = \frac{3}{2} R \quad (\text{gas mono-atomico}) \quad c_V = \frac{5}{2} R \quad (\text{gas bi-atomico})$$

Trasformazioni isobare

Nel caso invece che il gas perfetto compia una trasformazione a pressione costante, cioè **isobara**, la variazione di energia interna del gas perfetto sarà sempre data dalla formula trovata prima ($\Delta U = c_v n \Delta T$) solo che in questo caso ΔU non è pari a $Q = c_p n \Delta T$. La differenza, che possiamo scrivere $Q - \Delta U = (c_p - c_v)n \Delta T$, non è pari a zero perchè parte del calore Q assorbito non viene speso per aumentare la temperatura interna del gas ma piuttosto per fare lavoro, per esempio spingendo un pistone (visto che ora il volume può cambiare).

D'altronde, il lavoro L in una trasformazione isobara di un gas perfetto non è altro che $p \Delta V$ dove ΔV è pari all'aumento di volume del gas. Abbiamo quindi:

$$Q - \Delta U = (c_p - c_v)n \Delta T = p \Delta V.$$

Da quest'ultima relazione possiamo ricavare la differenza fra i calori specifici molari dei gas perfetti. Infatti a pressione costante si ha:

$$pV = nRT \Rightarrow V = \frac{nR}{p}T \Rightarrow \Delta V = \frac{nR}{p}\Delta T$$

e quindi

$$(c_p - c_v)n\Delta T = p\Delta V \Rightarrow c_p - c_v = \frac{p\Delta V}{n\Delta T} \Rightarrow c_p - c_v = \frac{p \cdot \frac{nR}{p}\Delta T}{n\Delta T} = R$$

In altre parole, il calore specifico molare a pressione costante di un gas perfetto è sempre pari al calore specifico molare a volume costante aumentato di R , la costante dei gas perfetti.

Trasformazioni adiabatiche

Una trasformazione adiabatica è una trasformazione in cui non c'è scambio di calore del sistema in esame coll'esterno: $Q=0$.

Per le trasformazioni adiabatiche di un gas perfetto si può dimostrare che, in aggiunta all'equazione di stato dei gas perfetti che vale sempre, vale anche:

$$pV^\gamma = \text{cost} \quad \text{con} \quad \gamma = \frac{c_p}{c_v}$$

In particolare, per un gas mono-atomico avremo quindi $\gamma = \frac{5}{3}$ e per uno bi-atomico $\gamma = \frac{7}{5}$.