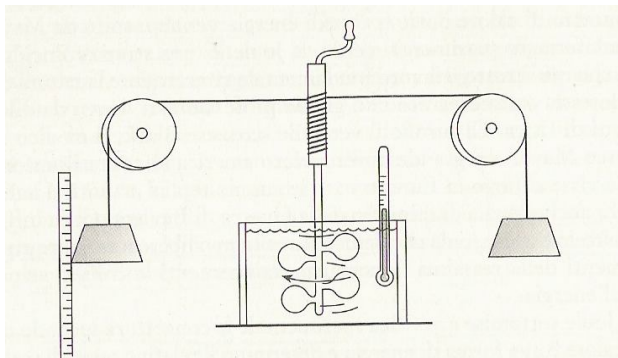


# IL PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

## Il mulinello di Joule

Ad un certo punto della storia dell'evoluzione delle concezioni fisiche, studiando in particolare le **macchine termiche**<sup>1</sup>, si affacciò la congettura che il **calore** non fosse altro che una delle tante forme in cui si manifesta l'**energia**. Per dimostrare questa congettura serviva un esperimento. Tale esperimento fu ideato e realizzato da **J. P. Joule**<sup>2</sup>:



*Il meccanismo di uno dei suoi esperimenti somiglia a un orologio a pesi collegato a un mulinello a palette immerse nell'acqua contenuta in un recipiente adiabatico. Il tutto a temperatura ambiente. Girando la manovella s'innalzano i pesi, il che conferisce energia potenziale al **sistema**<sup>3</sup>. Il sistema può venir considerato **isolato** (DEF che non scambia né massa né energia con l'esterno). [dal libro di Einstein e Infeld: *L'evoluzione della fisica*, Bollati Boringhieri. Consigliatissimo]*

Lasciandoli andare, a poco a poco i pesi scendono - mettendo contemporaneamente in rotazione le palette - finché non raggiungono il loro punto più basso e l'orologio si ferma.

Il fatto interessante è che l'**energia potenziale** iniziale dei **pesi**, non si trasforma interamente in **energia cinetica** dei **pesi**, come accadrebbe in una *caduta libera*: presto infatti la velocità di caduta dei pesi smette di crescere e si attesta su di un valore costante. La *forza-peso* è infatti bilanciata dalla *forza di attrito* esercitata dall'acqua sulle palette<sup>4</sup>.

Parte dell'energia potenziale si trasforma in **energia cinetica** rotazionale delle **palette**. Ma anche queste, dopo poco, raggiungono una velocità costante.

L'energia potenziale delle masse è maggiore della somma fra energia cinetica delle masse e energia cinetica delle palette. Dove va a finire la restante parte di energia? Il termometro segna un aumento di temperatura, che normalmente attribuiamo a passaggio di **calore**. Il sistema è **isolato** (cfr **DEF** sopra) e perciò l'unica spiegazione è che parte dell'energia potenziale iniziale sia responsabile dell'innalzamento di temperatura.

Se si può provocare uno stesso EFFETTO, cioè il *cambiamento di temperatura*, sia mediante il contatto con una sorgente a temperatura differente, cioè mediante scambio di **calore**, che mediante il **lavoro** di una forza, allora calore e lavoro sono grandezze equivalenti. In altri termini il calore non è che una forma di energia. Una forma di energia *analog*a al lavoro.

*Misurando l'aumento di temperatura ( $\Delta T$ ), conoscendo la legge di correlazione fra aumento di temperatura e calore assorbito ( $Q = c \cdot m_{H_2O} \cdot \Delta T$ ), e sapendo ricavare l'energia potenziale che non si converte in energia cinetica, si ottiene<sup>5</sup> il tasso di scambio desiderato: la variazione di energia potenziale di 0,427 Kg sollevati ad 1 m dal suolo, equivale ad una **caloria** (minuscolo). Cioè 1 cal  $\approx$  4,180 J e 1 Cal  $\approx$  4180 J*

<sup>1</sup> **DEF Macchina termica**: Dispositivo fisico (o teorico!) che converte il calore in lavoro.

<sup>2</sup> <https://thescienceclassroom.wikispaces.com/James+Prescott+Joule>

<sup>3</sup> **DEF** In fisica, con il termine **sistema** si indica la porzione dell'universo (che può comprendere strumentazioni, persone, ecc o essere composta da un singolo atomo) oggetto dell'indagine scientifica. Quanto non è compreso nel sistema viene indicato con il termine **ambiente** ed è considerato solo per i suoi effetti sul sistema. La distinzione tra sistema e ambiente è solitamente stabilita liberamente dallo sperimentatore (o osservatore).

**Sistema, ambiente e sperimentatore** sono, ogni qualvolta si racconta un fenomeno fisico, da aver ben chiari.

<sup>4</sup> **Primo principio della dinamica**: se la risultante delle forze agenti su un punto materiale è zero la velocità del punto materiale è costante.

<sup>5</sup> Dalla:  $Q = c \cdot m_{H_2O} \cdot \Delta T$ , ricaviamo **Q** in **Calorie**. Uguagliamo questo valore a quello trovato togliendo all'energia potenziale iniziale ( $m \cdot g \cdot h$ ) l'energia cinetica delle masse e delle palette (quella che hanno quando la velocità di caduta delle masse e la velocità di rotazione delle palette diviene costante), che è in **Joule**, e così troviamo la relazione fra Joule e Calorie.

Si può innalzare la temperatura di una massa d'acqua sia fornendole **calore** (come abbiamo anche fatto in laboratorio) che con **lavoro meccanico** (come nell'esperimento descritto sopra. Puoi convincertene mettendo dell'acqua nel frullatore di casa e andando a verificare che, dopo un po' che viene frullata, la sua temperatura aumenta). Lavoro e calore sono forme di energia equivalenti.

## L'energia interna

In meccanica l'energia posseduta dai corpi è data dalla somma di: **energia cinetica** ( $\frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2$ ) e, se le forze agenti sono *conservative*, **energia potenziale**

In un sistema **chiuso** (**DEF** che non scambia *materia* con l'esterno), in cui agiscono solo forze conservative, l'energia meccanica si conserva:  $E_{TOT} = E_{CIN} + E_{POT} = \text{cost}$

Per giungere a comprendere il primo principio della termodinamica, ci serve definire l'**Energia Interna** di un corpo (**E**). **DEF** L'energia interna è data dalla *somma fra l'Energia potenziale media delle molecole e l'Energia cinetica media delle molecole.*

Per i **gas perfetti**, dato che le molecole non interagiscono tra loro, l'energia interna è data dalla *sola* Energia cinetica media (che, ricorda, è direttamente proporzionale alla temperatura assoluta, cioè espressa in Kelvin).

**L'Energia Interna è una funzione di stato**, ossia i suoi *cambiamenti* non dipendono dal *tipo di trasformazioni* che il sistema subisce, ma solo dai valori dei *parametri di stato* che il sistema avrà all'inizio e alla fine di tali trasformazioni.

In generale all'Energia interna contribuiscono: temperatura, volume, pressione e quantità di materia (misurata in **moli**. **DEF** una **mole** di una sostanza corrisponde a circa  $10^{24}$  particelle elementari costitutive – molecole, elettroni, ecc.. - di quella sostanza).

Per i **gas perfetti**, invece, l'Energia interna varia soltanto in base alla **temperatura** e al **numero** di moli (in ultima pagina trovi una dimostrazione di questo fatto).

Per giungere a una caratterizzazione migliore dei **gas perfetto**, le definizioni del quale sono *tre* e le trovi nel file: "Come si passa dai gradi Celsius ai Kelvin e perché", specifichiamo meglio la seconda (**DEF FIS-MAT**):

un **gas** si dice **perfetto** quando rispetta l'equazione:  $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$  ( $n$  è il numero di moli ed  $R$  è una costante di proporzionalità); ovvero l' **equazione di stato dei gas perfetti**

Le grandezze coinvolte nell'equazione di stato dei gas perfetti sono tre: volume, temperatura e pressione. Ponendo costante una (e facendo, quindi, variare le altre due) si ottiene che:

Se  $p = \text{cost}$ , *volume e temperatura sono direttamente proporzionali* – I legge di **Gay-Lussac**;  
Se  $V = \text{cost}$  *pressione e temperatura sono direttamente proporzionali* – II legge di **Gay-Lussac**;  
Se  $T = \text{cost}$  *pressione e volume sono inversamente proporzionali* – Legge di **Boyle**.

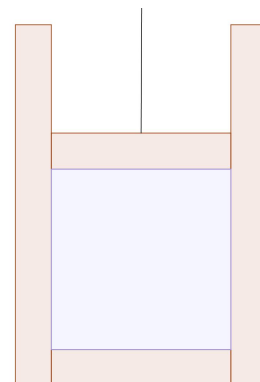
## Il primo principio della termodinamica

Consideriamo un *sistema* costituito da un **gas perfetto contenuto** in un pistone **adiabatico** come quello in figura (la parte inferiore del pistone può essere rimossa, se è necessario porlo su una sorgente).

**N.B.** Il gas perfetto non è soggetto a **cambiamenti di stato** perché questi coinvolgono *l'energia potenziale media delle molecole.*

**A.** Se mettiamo il cilindro su una sorgente di calore con il pistone bloccato (processo **puramente termico**), il **calore** fluisce nel/dal sistema provocando una variazione di energia interna  $\Delta E$ .

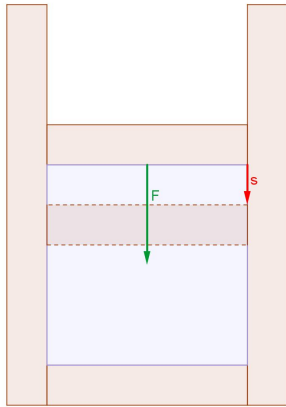
- Se il calore è in ingresso, cioè se  $Q > 0$ , l'energia interna *aumenterà* e della stessa quantità fornita dal calore (non vi sono altri scambi di energia!), cioè  $\Delta E > 0$  e  $\Delta E = Q$  (la precisazione sul segno è importante: a volte ci sono grandezze uguali in modulo ma di segno discorde: opposte).



- Se il calore è in uscita, cioè se  $Q < 0$ , l'energia interna diminuirà e della stessa quantità fornita dal calore, cioè  $\Delta E < 0$  e  $\Delta E = Q$ .

Ciò premesso possiamo affermare che, in un processo puramente termico:  $\Delta E = Q$

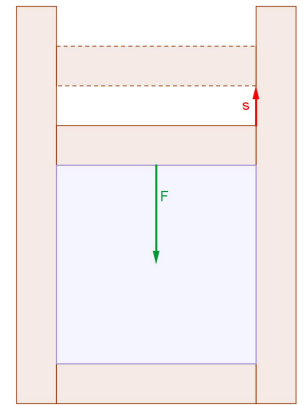
**B.** Se togliamo il cilindro dalla sorgente, rimettiamo il tappo adiabatico sulla parete inferiore e liberiamo il pistone (**processo meccanico**), il **lavoro** della forza-peso<sup>6</sup>, provoca una variazione di energia interna  $\Delta E$ .



- Se il lavoro è *motore*, cioè se  $L > 0$  (immagine a sinistra: *compressione*), l'energia interna *aumenterà* e della stessa quantità fornita dal lavoro (non vi sono altri scambi di energia!), cioè  $\Delta E > 0$  e  $\Delta E = L$ .

- Se il lavoro è *resistente*, cioè se  $L < 0$  (immagine a destra: *espansione*), l'energia interna *diminuirà* e della stessa quantità fornita dal lavoro, cioè  $\Delta E < 0$  e  $\Delta E = L$ .

Ciò premesso possiamo affermare che, in un processo puramente meccanico:  $\Delta E = L$



**C.** Per i **processi misti**, termico-meccanici, la variazione di energia interna del sistema è dovuta sia allo scambio di calore che al lavoro, quindi:  $\Delta E = \Sigma Q + \Sigma L$

- Quest'ultima relazione è nota come: **primo principio della termodinamica** e si enuncia in questo modo: *la variazione di energia interna è data dalla somma algebrica del calore scambiato dal gas con l'esterno e dalla somma algebrica del lavoro delle forze esterne*.

Il simbolo  $\Sigma$  (**sigma**) è la *esse maiuscola greca*, si legge "sommatoria di (quanto alla sua destra)" e si utilizza nel caso di somme *discrete*.

Il primo principio della termodinamica rappresenta la formulazione generale del principio di **conservazione dell'energia**, quando si tenga conto dell'**equivalenza** fra calore e lavoro.

Se vogliamo considerare come il primo principio della termodinamica dal punto di vista del gas, basterà ricordare quello che abbiamo specificato nella **nota6**:  $F_{GAS} = - F_{EST}$ .

$$\Delta E = \Sigma Q_{tot} - \Sigma L(GAS)_{tot}$$

## Trasformazioni quasistatiche e piano di Clapeyron

Il primo principio della termodinamica ci permette di avere informazioni sulle **trasformazioni termodinamiche** che altrimenti non potremmo avere.

Prima di trattare di tali informazioni, bisogna chiarire due punti:

- Cos'è una **trasformazione quasistatica**?
- Cos'è il **piano di Clapeyron**?

Una *trasformazione* è un cambiamento di qualcosa. In particolare un sistema subisce una **trasformazione termodinamica** quando almeno due delle variabili termodinamiche del sistema ( $n$ ,  $p$ ,  $V$ ,  $T$ ) cambia valore (una sola non è possibile, dal momento che l'equazione di stato le pone in relazione). Normalmente questo cambiamento avviene in modo repentino (provocando modificazioni anche in altre variabili) e perché il sistema torni in una situazione di equilibrio deve passare del **tempo**. Nella situazione di passaggio fra i due stati

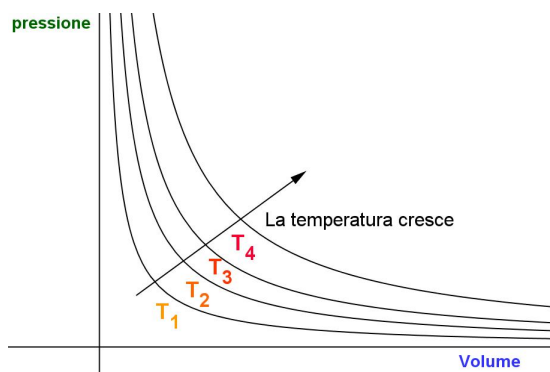
<sup>6</sup> Se si vuole modificare l'intensità della forza, si aggiungono dei pesi sul tappo. Utilizziamo la forza-peso perché è facilmente misurabile e perché è rivolta sempre verso il basso.

In ogni istante supponiamo che la **forza** correlata alla **pressione interna** del **GAS** ( $F_{GAS}$ ) e la **forza esterna** ( $F_{EST}$ ) siano uguali in modulo e direzione ma opposte in verso ( $F_{GAS} = -F_{EST}$ ). Supponiamo cioè che in ogni istante vi sia una situazione di **equilibrio**. Questo ci permette di poter cambiare facilmente punto di vista: per considerare il processo in relazione alla forza correlata alla pressione del GAS i conti da fare sono elementari.

di equilibrio non possiamo attribuire valori numerici alle variabili del sistema ma solo indicare *intervalli di appartenenza* (**ES**  $290\text{ K} < T < 295\text{ K}$ ).

Le **trasformazioni quasistatiche** sono trasformazioni ideali che vengono pensate avvenire per stadi successivi di equilibrio. Per ottenere queste trasformazioni, fatte di *microtrasformazioni* successive, le grandezze fisiche caratterizzanti il fenomeno dovrebbero cambiare in maniera *continua* (in senso matematico) e cioè avvenire in un *tempo infinito*, o comunque (con un approccio più da fisici), in tempi molto lenti; da qui, il nome.

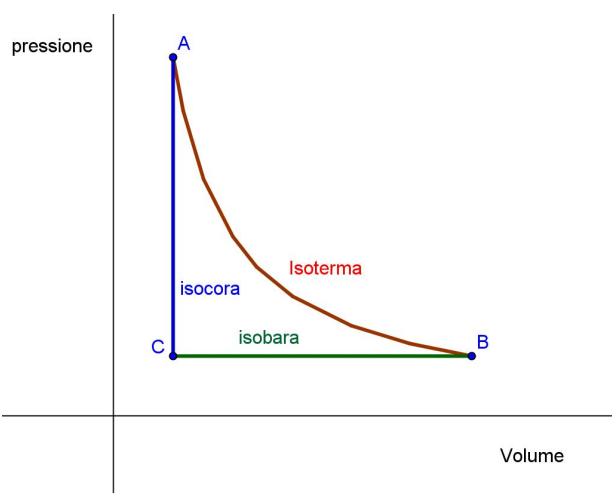
Le **trasformazioni quasistatiche** possono essere rappresentate mediante porzioni di curva *continua* sul **piano di Clapeyron**: un piano cartesiano in cui alle ordinate vi è la pressione **p** e alle ascisse il volume **V**. Ad ogni coppia (**V;p**), grazie all'*equazione di stato dei gas perfetti*, resta univocamente associata anche una temperatura **T**, se e solo se il sistema è in equilibrio. Ogni punto sul piano di Clapeyron corrisponde a uno *stato di equilibrio*.



Inoltre, come puoi vedere dalla figura, dalla relazione  $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$  deriva che gli stati in cui la temperatura è la stessa si trovano lungo un ramo d'*iperbole equilatera* riferita agli assi cartesiani (in geometria analitica tali curve hanno equazione:  $y \cdot x = k$ , ricordi?). Detto in un altro modo, una trasformazione che avviene a temperatura costante (**isoterma**) è rappresentata da un ramo d'iperbole equilatera.

Ultimo ma non ultimo, per trovare stati con **temperatura crescente**, perciò, ti dovrai spostare da un'iperbole all'altra. Come indicato dalla freccia in figura.

## Applicazioni del primo principio della termodinamica



In una *trasformazione termodinamica* abbiamo detto che cambia il valore di almeno due grandezze termodinamiche e cambia quindi l'energia interna del sistema.

Studieremo le trasformazioni che lasciano costante, di volta in volta, una delle variabili in gioco. A seconda di quale sia tale variabile lasciata costante le trasformazioni prendono il nome di trasformazioni **isobare**, **isocore** o **isoterme**.

Nel grafico una loro rappresentazione.

**DEF** Osserva che, partendo dallo stato **A** e effettuando prima un'**espansione** ( $V_B > V_A$ ) **isoterma** (**AB**), poi una **contrazione**<sup>7</sup> ( $V_C < V_B$ )

**isobara** (**BC**) e poi una **compressione** ( $p_A > p_C$ ) **isocora** (**CA**), puoi tornare allo stato di partenza. Una trasformazione del tipo descritto (**ABCA**) si chiama **trasformazione ciclica**.

- Le **trasformazioni isoterme** sono quelle che avvengono a **temperatura costante**, quindi con una variazione di temperatura nulla quindi, poiché per un gas perfetto energia interna e temperatura assoluta sono direttamente proporzionali, con una variazione di energia interna nulla ( $\Delta E = 0$ ). Il **I principio** ci dice allora che:  $Q + L_{EST} = 0$  e cioè:  $Q = -L_{EST}$

<sup>7</sup> **Glossario**. Aumento di volume: **espansione**. Diminuzione di volume: **contrazione**. Aumento di pressione: **compressione**, diminuzione di pressione: **decompressione**. In particolare parlando di un'**isobara non** ha senso utilizzare una terminologia che coinvolge cambiamenti di pressione (compressione/decompressione) e parlando di un'**isocora non** ha senso utilizzare una terminologia che riguarda cambiamenti di volume (espansione/contrazione). In caso si parli di un'**isoterma** si potrà stare un po' più rilassati nell'utilizzare il linguaggio (pur di non scambiare l'aumento con la diminuzione delle grandezze!).

In un'espansione isoterma il calore assorbito ( $Q>0$ ) si trasforma interamente in lavoro resistente delle forze esterne ( $L_{EST}<0$ ); mentre affinché una contrazione ( $L_{EST}>0$ ) sia isoterma è necessario sottrarre una quantità di calore ( $Q<0$ ) pari, in modulo, al lavoro. In entrambi i casi, lavoro e calore sono opposti. Più espressivo considerare la forza esercitata dalla pressione del gas perché  $Q=L_{GAS}$ : il calore assorbito si trasforma interamente in lavoro (espansione) e viceversa (contrazione).

- Le **trasformazioni isocòre** sono quelle che avvengono a **volume costante**. Già esaminate nel caso **A** a pag. 2.

- Una **trasformazione isobara** è una trasformazione quasistatica che avviene a **pressione costante**. In particolare, possiamo immaginare di ottenerla mantenendo fisso il numero di pesetti che sono appoggiati sul pistone.

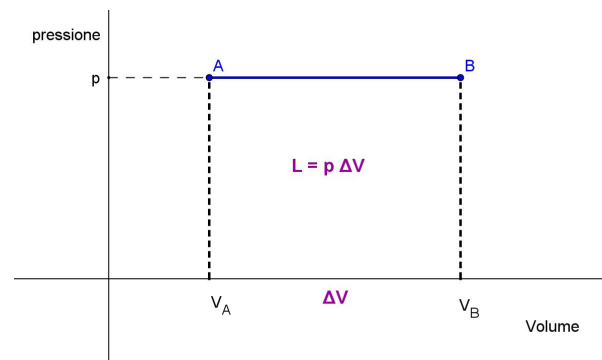
Ponendo il cilindro contenente **gas perfetto** a contatto di **sorgenti di calore** che si trovino a temperature ciascuna di poco superiore all'altra, anche se il numero di pesetti è costante, il gas si espanderà e il pistone si muoverà in relazione al cambiamento di energia interna del gas. Il lavoro  $L$ , *compiuto dal GAS* mentre il pistone (di superficie di base  $S$ ) si solleva di

una altezza  $h$ , è dato da:  $L = F_{GAS} \cdot h$ . Da:  $p = \frac{F}{S}$

abbiamo:  $F = p \cdot S$ , allora:  $L = p \cdot S \cdot h$

Il prodotto  $S \cdot h$  è uguale alla variazione di volume  $\Delta V$  subita dal GAS nell'espansione.

Quindi abbiamo ottenuto il valore di  $L$  in funzione delle sole variabili termodinamiche:  **$L=p \cdot \Delta V$**

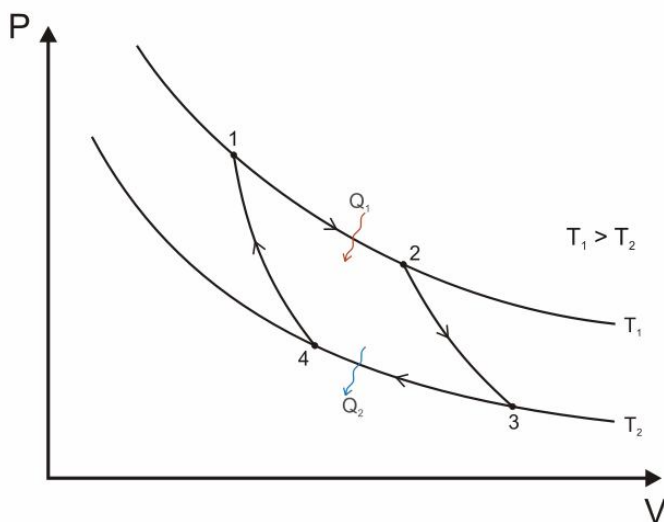


Tale lavoro ha **segno** positivo se la trasformazione è un'espansione:  $\Delta V > 0$  e negativo se la trasformazione è una contrazione:  $\Delta V < 0$ . Coerentemente con quanto detto prima (ricorda che:  $F_{GAS} = -F_{EST}$ ).

Il primo principio della termodinamica non ci dà particolari informazioni riguardo a questo tipo di trasformazioni. Scriviamolo però:  **$\Delta E = Q - p \cdot \Delta V$**

- Ultime ma non ultime le **trasformazioni adiabatiche**, che non sono caratterizzate dal lasciar costante una delle grandezze di stato ma impedendo il passaggio di **calore**. Abbiamo già esaminato a fondo questo tipo di trasformazioni: caso **B** a pag. 3.

In figura il *confronto* fra: un'espansione isoterma (1-2), un'espansione adiabatica (2-3), una contrazione isoterma (3-4) e una contrazione adiabatica (4-1).



Si tratta di una trasformazione ciclica denominata Ciclo di Carnot.

Secondo te perché nelle espansioni adiabatiche la temperatura "crolla", mentre nelle contrazioni si "Impenna"?

Un po' di lavoro di ragionamento non guasta mai...

Un'altra domanda. Perché se confrontiamo un'espansione isoterma e un'espansione isobara che partono dallo stesso stato e comportano la stessa variazione di volume, negli stati d'arrivo la temperatura è molto maggiore nell'espansione isobara (fai tu il disegno)?

## Allegato1

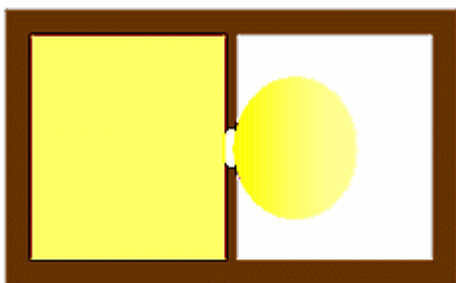
### Dim "sperimentale" della relazione esistente fra energia interna e temperatura assoluta in un gas perfetto: L'ESPANSIONE LIBERA

L'**energia interna** di un gas (ci occupiamo di gas in questo periodo...) è una *funzione di stato*, cioè dipende solo dal valore delle grandezze termodinamiche del gas e non dalle trasformazioni che questo ha seguito per giungere a questo stato. In linea di principio perciò potrebbe essere una **funzione a quattro variabili**, cioè:  $U=f(n, p, V, T)$

In un **gas perfetto**, poiché questo, per definizione, è descritto dall'equazione di stato:  $pV=nRT$ , l'energia interna diviene **funzione di solo tre parametri**, poiché fissati tre parametri il quarto resta determinato.

Ad esempio potrebbe essere  $U=f(n, p, T)$ . Si tratta ancora di una funzione complicata...

Ma supponiamo di poter effettuare l'esperimento seguente: prendiamo un **contenitore ADIABATICO vuoto** diviso in due zone da una parete mobile. Poniamo in una delle due zone un **gas**. Apriamo di scatto la parete mobile (il disegno mostra l'apertura di un foro, sarebbe ancor meglio poter estrarre completamente la parete).



Pressione del gas e volume occupato varieranno (il volume raddoppierà), quindi siamo in presenza di una trasformazione. Sarà una **trasformazione quasistatica**? Sappiamo dire qualcosa di cosa avverrà a **pressione e temperatura**?

**NO**: la trasformazione non è quasistatica e, con le informazioni in nostro possesso, **NO**: non possiamo dire nulla riguardo a pressione e temperatura.

Trascorso il tempo necessario al sistema per raggiungere una nuova situazione di **equilibrio**, se potessimo immettere all'interno del contenitore un **termometro**, scopriremmo che **tanto più il gas si avvicina alle condizioni in cui un gas reale ben approssima un gas perfetto, tanto minore è l'abbassamento di temperatura rilevato**.

**Volume e pressione** variano e la **temperatura** resta "costante". Cosa accade all'**energia interna**? Il sistema è isolato: non scambia calore e non effettua né "subisce" lavoro. Perciò la variazione di energia interna è zero:  **$\Delta U=0$** .

Ne possiamo concludere pertanto che l'**energia interna**, in un **gas perfetto**, non è legata alla pressione o al volume (perché variando questi l'energia interna invece rimane invariata), ma solo alla **temperatura** e al numero di **moli**.  **$U=f(n, T)$**