

Una sintesi della lezione del 8 marzo 2010

Commenti al primo principio della termodinamica.

La logica che abbiamo seguito:

i) si producono trasformazioni di un sistema termodinamico tramite l'azione di apparati meccanici tali da permettere la misura del lavoro eseguito, W .

ii) si considerano trasformazioni tra due stati di equilibrio A e B, iniziale e finale, senza contatto termico con l'ambiente (trasformazioni adiabatiche). Si chiama $W_{\text{adiabatico}}$ il lavoro compiuto dal sistema sull'ambiente (sugli apparati meccanici presi come parte dell'ambiente).

iii) gli esperimenti di questo tipo mostrano che il lavoro $W_{\text{adiabatico}}$ non dipende dal tipo di trasformazione ma solo dagli stati iniziale e finale A e B.

iv) come conseguenza di questo risultato, possiamo definire una funzione di stato U (funzione delle coordinate termodinamiche degli stati di equilibrio del sistema in esame) tale che la variazione di U nella trasformazione da A a B, $\Delta U = U(B) - U(A)$, sia pari a $-W_{\text{adiabatico}}$. Il segno meno è scelto convenzionalmente in modo che ad un lavoro positivo eseguito dal sistema sull'ambiente corrisponda una diminuzione di U per il sistema. La funzione U ha le stesse dimensioni del lavoro e può essere misurata in J. La chiamiamo energia interna. Ad ogni stato di equilibrio di un sistema termodinamico è quindi associata un'energia interna, a meno di una costante arbitraria.

v) si osserva che il lavoro W eseguito tra A e B quando la trasformazione non è adiabatica è diverso da quello delle trasformazioni adiabatiche. La differenza la chiamiamo calore: $Q = W - W_{\text{adiabatico}}$. Il calore così definito ha le dimensioni del lavoro e si può misurare in J.

vi) usando la definizione di U nella definizione di Q si può scrivere $Q = W + \Delta U$, ovvero

$$\Delta U = Q - W$$

Questa relazione vale per qualsiasi trasformazione tra stati di equilibrio di un qualsiasi sistema termodinamico. E' nota come primo principio della termodinamica.

Alcuni commenti:

* Il principio appena enunciato riassume in sé un ampio insieme di osservazioni sperimentali. Esso contiene: l'idea che esiste una funzione di stato, energia interna, che varia nelle trasformazioni termodinamiche a seconda del lavoro eseguito e del calore scambiato; l'idea che il calore scambiato nelle trasformazioni che coinvolgono contatti termici sia associato a variazioni di energia dei sistemi termodinamici coinvolti; l'idea che calore e lavoro sono grandezze omogenee, entrambe associate alla variazione di energia interna di un sistema.

* Una volta accettato come principio, esso può essere inteso come una definizione operativa di ΔU

(tramite la misura del lavoro adiabatico) e anche di Q (tramite la misura della differenza tra lavoro in presenza di contatto termico e lavoro adiabatico). In questo schema, il principio non è più verificabile direttamente negli esperimenti. Ciò che rimane verificabile è l'insieme delle leggi che se ne derivano nell'ambito della stessa teoria.

* Avremmo potuto ragionare in maniera diversa, definendo il calore separatamente a partire dal concetto di caloria e usando i calorimetri come strumenti di misura di Q . In questo caso, le stesse osservazioni empiriche che ci hanno portato al primo principio, le avremmo interpretate in questo modo: in tutte le trasformazioni termodinamiche tra stati generici di equilibrio A e B di un sistema qualsiasi, la differenza tra il calore assorbito dal sistema e il lavoro eseguito dal sistema, $Q-W$, non dipende dalla trasformazione ma solo dagli stati iniziali e finali. Potremmo definire così una funzione U tale che $\Delta U=Q-W$. Il principio è lo stesso, salvo che abbiamo due definizioni autonome di Q e W . Per misurare la differenza $Q-W$ dobbiamo assumere che il calore Q possa essere espresso in J . Il fattore di conversione tra calorie e J può essere trovato confrontando trasformazioni in cui Q è zero oppure W è zero, ma gli stati A e B sono gli stessi. Questi sono gli esperimenti sull'equivalente meccanico della caloria, in cui si trova che $1 \text{ cal} = 4.186 \text{ J}$. Il vantaggio di definire Q come differenza di lavori meccanici in diverse trasformazioni sta nell'evitare di introdurre un campione di misura indipendente per Q , quando non è necessario.

* Il concetto di calore, come quello di lavoro, ha significato solo quando è associato a processi in cui un sistema aumenta o diminuisce la sua energia. L'esecuzione di un lavoro o lo scambio di calore sono modi diversi di cambiare l'energia interna del sistema. E' impossibile separare la parte "meccanica" (lavoro) dalla parte "termica" (calore) dell'energia interna, dato che U è una funzione unica. Così come un corpo non possiede lavoro, ma può compiere lavoro in un dato processo, un sistema termodinamico non possiede calore, ma può scambiare calore in un dato processo!

* Il primo principio è una sorta di generalizzazione del concetto di conservazione dell'energia. Si introduce una nuova forma di energia (di cui non si conosce a priori la natura, ma si sa che esiste) e se ne regolano le variazioni in termini di lavoro e calore.

* Il primo principio vieta il moto perpetuo di prima specie: è impossibile costruire una macchina (un apparato, un sistema,...) tale che da produrre lavoro meccanico in misura maggiore dell'energia che utilizza per funzionare. Se esistesse, potrebbe funzionare all'infinito. Nella realtà, un sistema termodinamico che non assorbe calore dall'ambiente, non può svolgere più lavoro di quanta sia la sua energia interna iniziale, non potendo generare dal nulla l'energia che serve a mantenersi in funzione. Se assorbe calore dall'ambiente, comunque non potrà fare più lavoro, complessivamente, di quant'è la sua energia iniziale più il calore che assorbe.

* Per ogni trasformazione ciclica (cioè, una trasformazione in cui $B=A$), la variazione ΔU è nulla perché U è una funzione di stato. Dunque deve essere $Q=W$.

* Se una trasformazione implica una variazione molto piccola dello stato del sistema, la variazione dell'energia interna può essere calcolata sviluppando la funzione U attorno al suo valore iniziale tramite le sue derivate parziali rispetto alle coordinate termodinamiche. Considerando le variazioni al primo ordine, si può riscrivere il primo principio in forma differenziale

$$dU = \delta Q - \delta W$$

dove dU è un differenziale esatto. Le quantità δQ e δW non sono invece differenziali esatti perché dipendono dal tipo di trasformazione e non sono in generale esprimibili in termini di derivate

parziali di alcuna funzione. Il loro significato è semplicemente quello di quantità di calore assorbito e quantità di lavoro svolto dal sistema nella trasformazione in esame. Il passaggio dall'espressione del primo principio in forma differenziale, $dU = \delta Q - \delta W$, a quello per trasformazioni finite, $\Delta U = Q - W$, equivale ad una integrazione lungo la trasformazione, a patto che questa sia quasistatica, cioè passi infinitamente vicina a stati di equilibrio. Se la trasformazione non è quasistatica, la $\Delta U = Q - W$ vale ancora, ma non può essere ottenuta integrando la $dU = \delta Q - \delta W$ lungo gli stati intermedi.

* Per sistemi idrostatici, il lavoro eseguito dal sistema può essere espresso tramite l'integrale del prodotto della pressione per le variazioni di volume. Per trasformazioni infinitesime, si può scrivere $\delta W = PdV$, e il primo principio in forma differenziale diventa $dU = \delta Q - PdV$, che può essere riscritto nella forma $\delta Q = dU + PdV$.