

Il principio di equivalenza

Un **S.T.** può interagire con l'**ambiente esterno (A.E.)** secondo modalità diverse. Ad esempio: **a)** Il **S.T.** compie un lavoro L ($L > 0$) sull'**A.E.**, e riceve dall'**A.E.** la quantità di calore Q ($Q > 0$) **b)** L'**A.E.** compie un lavoro L ($L < 0$) sul **S.T.** il quale cede all'**A.E.** la quantità di calore Q ($Q < 0$). Se il calore è una forma di energia allora in una trasformazione ciclica ⁽¹⁾ di un qualsiasi **sistema termodinamico (S.T.)** si deve mantenere costante il rapporto tra il lavoro compiuto dall'**ambiente esterno (A.E.)** sul **sistema termodinamico** ed il calore ceduto dal **S.T.** all'**A.E.**, o ciò che è la stessa cosa si deve mantenere costante il rapporto tra la quantità di calore assorbita dal **S.T.** dall'**A.E.** ed il lavoro compiuto dal **S.T.** sull'**A.E.** Tale rapporto costante deve essere una **costante universale**, cioè deve essere una costante il valore deve dipendere solo dalle unità di misura adoperate per misurare il calore Q ed il lavoro L e non dalla particolare trasformazione ciclica seguita o dalla particolare sostanza considerata. Per verificare sperimentalmente l'equivalenza tra lavoro meccanico e quantità di calore bisogna eseguire un'esperienza nella quale si compie un lavoro ($L < 0$) dall'esterno sul **S.T.** e misurare la quantità di calore ($Q < 0$) **che il S.T. cede all'A.E.** (ad esempio un calorimetro). Naturalmente bisogna essere sicuri che il **S.T.** esegua una **trasformazione ciclica**. Se, qualunque sia l'esperimento eseguito, la quantità di calore ceduta dal **S.T.** è proporzionale al lavoro che l'**A.E.** esegue sul **S.T.**, allora il calore è una forma di energia. Il **principio di equivalenza** fra calore ed energia fu enunciato da **Mayer** nel **1842** e verificato sperimentalmente da **Joule** nel 1845. L'esperienza di Joule consiste nel misurare la quantità di calore prodotta per attrito da un mulinello che viene fatto ruotare dentro una massa di acqua nota. Se si misura il lavoro L eseguito per fare ruotare il mulinello e la quantità di calore Q che a sua volta l'acqua cede ad un calorimetro, in modo che al termine della trasformazione lo stato dell'acqua sia uguale a quello iniziale, si trova:

$$\frac{L}{Q} = J \quad [1]$$

⁽¹⁾ Un sistema termodinamico subisce una **trasformazione ciclica** quando il suo stato iniziale coincide con quello finale. In ogni trasformazione ciclica l'energia interna non varia. L'**energia interna** di un **S.T.** è la somma delle energie cinetiche e potenziali di tutte le singole particelle che costituiscono il **S.T.** La grande differenza fra l'energia interna e il lavoro o il calore consiste nel fatto che l'energia interna è una **funzione di stato**. Con questo intendiamo che U dipende solo dai valori di certe grandezze fisiche (per un gas ideale P, V, T) e quindi che una volta determinati questi valori, anche il valore di U è completamente determinato.

dove **J**, detto **equivalente meccanico della caloria**, è una **costante universale**, cioè una costante il cui valore numerico dipende unicamente dalle unità di misura scelte per **L** e **Q**.

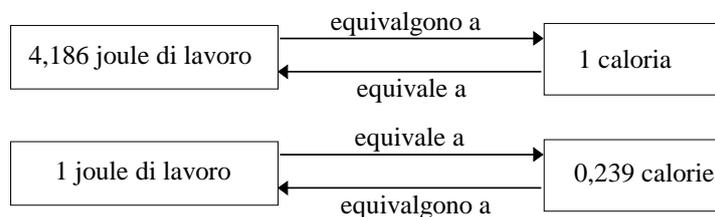
Se misuriamo il lavoro in **joule** ed il calore in **chilocalorie** **J** è una grandezza fisica **dimensionata**

che si misura in $\frac{joule}{chilocalorie} = \frac{J}{kcal}$. Variando la natura del S.T., variando le diverse condizioni

fisiche dell'esperienza purché la trasformazione rimanga ciclica, Joule ha trovato per **J** il seguente

$$\text{valore: } J = 4,186 \frac{joule}{cal} = \frac{1}{0,239} \frac{joule}{cal} = 4186 \frac{joule}{kcal} = \frac{1}{0,00024} \frac{joule}{kcal} \quad [2]$$

$Q = 1 \text{ caloria} \Rightarrow L = J$ cioè: <<l'equivalente meccanico della caloria esprime numericamente la quantità di lavoro meccanico necessaria per sviluppare una caloria>>



L'inverso della costante universale **J** prende il nome di **equivalente termico del lavoro**.

$$k = \frac{1}{J} = \frac{Q}{L} = \frac{1}{4186} \frac{kcal}{joule} = 0,00024 \frac{kcal}{joule} = 0,24 \frac{cal}{joule} \quad [3]$$

$L = 1 \text{ joule} \Rightarrow k = Q$ cioè : <<l'equivalente termico del lavoro esprime numericamente la quantità di calore necessaria per ottenere un joule di lavoro>>

• Per passare dalla misura in calorie della quantità di calore **Q** a quella in **joule** basta moltiplicare il valore numerico di **Q** per il valore numerico di **J**, cioè : $JQ=L$

$$Q = 15 \text{ cal} \Rightarrow Q = 15 \cdot 4,186 \text{ joule} = 62,79 \text{ joule}$$

L'unità di misura **caloria** non ha più motivo di esistere. Nel S.I. si è stabilito di sostituire l'unità

caloria con l'unità **joule**. Allora la [1] diventa: $J = \frac{L}{Q} = 1$ e quindi $L=Q$ $L-Q=0$

La [3] diventa:

$$k = \frac{1}{J} = \frac{Q}{L} = 1$$

Noi seguiremo questa convenzione, sicché non ritroveremo più la costante universale **J**.

In termodinamica, se troviamo soltanto **Q** vuole dire che **Q** viene misurato in **joule**, se invece troviamo JQ vuole dire che **Q** viene misurato in **calorie**.

$$1 \text{ cal} = 4,186 \text{ J} \quad 1 \text{ J} = 0,239 \text{ cal} \cong 0,24 \text{ cal} \quad 1 \text{ kcal} = 4186 \text{ J} \quad 1 \text{ J} = 0,000239 \text{ kcal} \cong 0,00024 \text{ kcal}$$

• La [1] esprime una reciproca possibilità di trasformare lavoro in calore e calore in lavoro, sempre in un rapporto costante. Vedremo però che per le trasformazioni di calore in lavoro meccanico esistono delle limitazioni espresse dal [secondo principio della termodinamica](#)

Descrizione dell'esperimento di Joule

Il dispositivo sperimentale utilizzato da Joule consiste in un recipiente contenente dell'acqua collocato all'interno di un calorimetro di Bunsen. All'interno del recipiente è immerso un asse girevole cui sono fissate delle palette. Il moto di queste risulta frenato dall'acqua contenuta nel recipiente. Mediante ulteriori palette fissate alle pareti del recipiente si impedisce che si generino vortici all'interno della massa liquida quando l'asse ruota. Il sistema viene messo in rotazione mediante due carrucole cui sono collegati due pesi $P = mg$ posti ad un'altezza h da terra. Lasciando cadere i pesi, il mulinello viene messo in rotazione e viene compiuto un lavoro L sull'acqua contenuta nel recipiente. Questo lavoro, quando le masse hanno percorso un tratto h vale:

$$L = 2PH - 2 \cdot \frac{1}{2}mv^2 = 2mg - mv^2$$

Contemporaneamente alla caduta delle due massa si nota la fusione di una certa quantità m_1 di ghiaccio e questo ci indica che del calore Q è passato dall'acqua del recipiente al calorimetro. Tale calore vale: $Q = m_1 \cdot \lambda_F$ con λ_F calore latente di fusione del ghiaccio. L'acqua del calorimetro ha subito una trasformazione ciclica in quanto la sua massa, il suo volume e la sua temperatura non sono variati durante la trasformazione. In tutti gli esperimenti di questi tipo Joule trovò sempre il

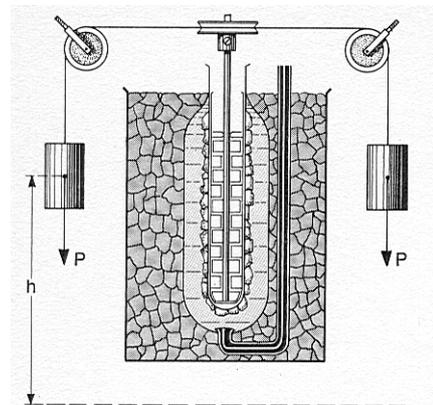
seguinte valore:

$$\frac{L}{Q} = 4,186 \frac{J}{cal}$$

Il calore è una forma di energia che può essere misurato in joule e non più in calorie.

Dispositivo utilizzato da Joule per la determinazione dell'equivalente meccanico della caloria.

I due pesi che scendono verso il basso fanno ruotare le palette del mulinello che provocano, per attrito, il riscaldamento dell'acqua presente del recipiente posto all'interno del calorimetro di **Bunsen**.



Primo principio della termodinamica

Precedentemente abbiamo usato l'espressione **energia termica** per descrivere il moto casuale degli atomi e delle molecole in una sostanza. Questa **energia termica** può essere **aumentata** compiendo lavoro sul gas (**S.T.**) o **diminuita** quando il gas (**S.T.**) compie lavoro su di un oggetto esterno (**A.E.**) come ad esempio un pistone. Ma un sistema fisico possiede altre forme di energia ⁽⁵⁾ che non può, in condizioni normali, essere utilizzata per compiere lavoro. Pertanto se vogliamo enunciare con precisione il **primo principio della termodinamica** dobbiamo introdurre un termine di più ampio significato per includere tutte le forme di energia che un sistema fisico, può avere. Chiamiamo quel termine **energia interna**, che indichiamo col simbolo **U** e la definiamo nella seguente maniera: dicesi **energia interna U di un sistema fisico (S.T.) la somma delle energie cinetiche e potenziali di tutte le singole particelle che costituiscono il sistema fisico**. Se un **S.T.** con energia interna **U** interagisce con l'ambiente esterno, lo può fare attraverso due vie diverse. Nella prima l'**A.E.** compie lavoro sul **S.T.**, nel qual caso **U aumenta**, oppure il **S.T.** compie lavoro sul **A.E.**, nel qual caso **U diminuisce**. Nella seconda può fluire del calore dall'**A.E.** al **S.T.** con un conseguente **aumento di energia interna U** oppure del calore può fluire dal **S.T.** verso l'**A.E.** con conseguente **diminuzione di energia interna U**. Possiamo ora enunciare il **primo principio della termodinamica** in termini di energia interna di un sistema termodinamico. Supponiamo che l'energia interna di un **S.T.** sia U_i , che una quantità **Q** di calore fluisca dall'**A.E.** al **S.T.** e che il **S.T.** compia sull'**A.E.** la quantità di lavoro **L**, allora il **primo principio della termodinamica** afferma che l'energia interna del **S.T.** varia dal suo valore iniziale U_i ad un valore finale U_f tale che risulti:

$$U_f - U_i = \Delta U = Q - L \quad [4]$$

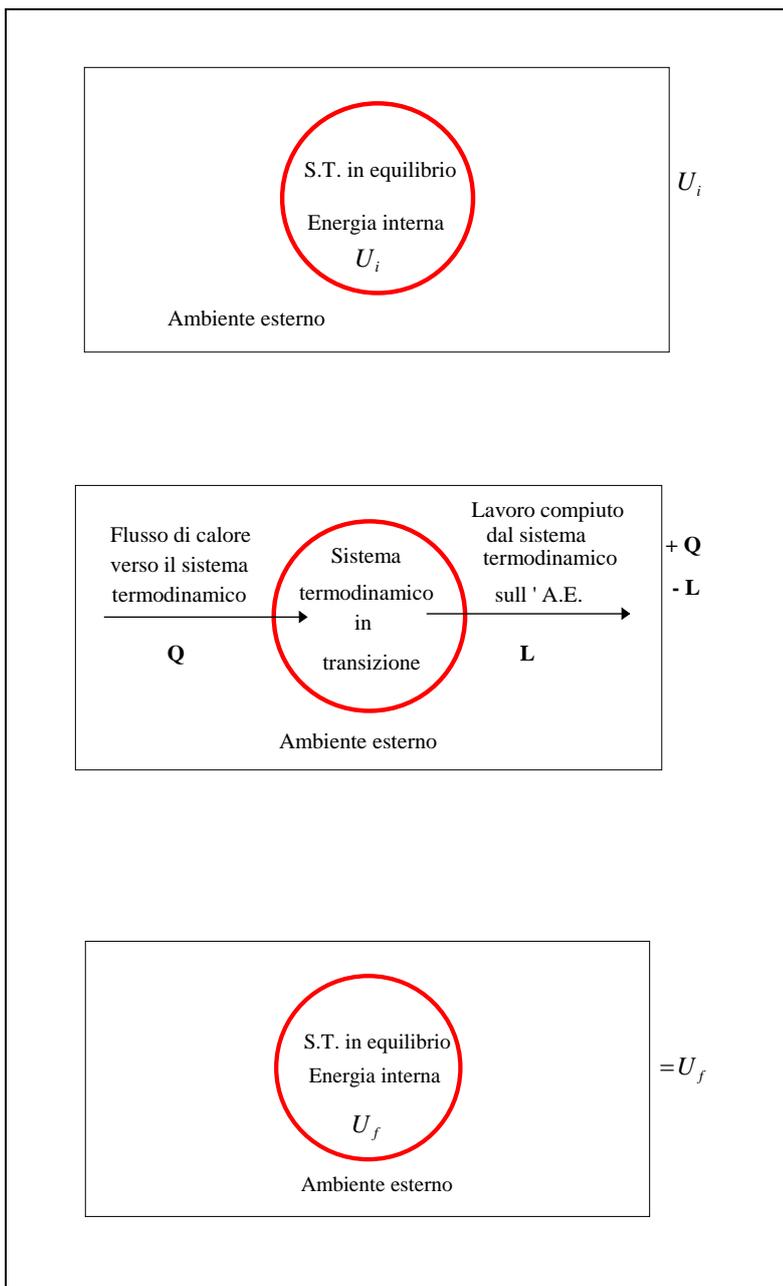
Questo significa che se l'**A.E.** cede al **S.T.** la quantità di calore **Q**, se il **S.T.** compie sull'**A.E.** il lavoro **L** allora la variazione di energia interna del **S.T.** è uguale alla differenza tra il calore assorbito dall'**A.E.** ed il lavoro compiuto sull'**A.E.**

Nell'applicare l'equazione [4] dobbiamo ricordare che **Q** è considerato **positivo** quando viene fornito al **S.T.** ed **L** è **positivo** quando viene compiuto dal **S.T.** In caso contrario queste grandezze vengono considerate come **negative**. Non deve sembrare strana la convenzione di

⁽⁵⁾ come l'energia dei legami chimici, l'energia che tiene insieme gli atomi e l'energia immagazzinata nei nuclei atomici

considerare **Q positivo** quando è assorbito dal **S.T.** (cioè quando dell'energia entra nel **S.T.**) ed **L positivo** quando il **S.T.** compie un lavoro sull'A.E. (cioè quando dell'energia lascia il **S.T.**)

La **prima legge della termodinamica** diviene così la **legge della conservazione dell'energia** per sistemi termodinamici. La variazione dell'energia totale di un sistema di particelle (**U**) è esattamente la differenza fra l'energia che il sistema riceve e l'energia che il sistema stesso cede.



Schema per mostrare il significato del **primo principio della termodinamica**

Un sistema termodinamico in equilibrio con l'ambiente esterno e con una sua energia interna U_i interagisce con l'ambiente esterno assorbendo da esso il calore **Q** e compiendo su di esso il lavoro **L**

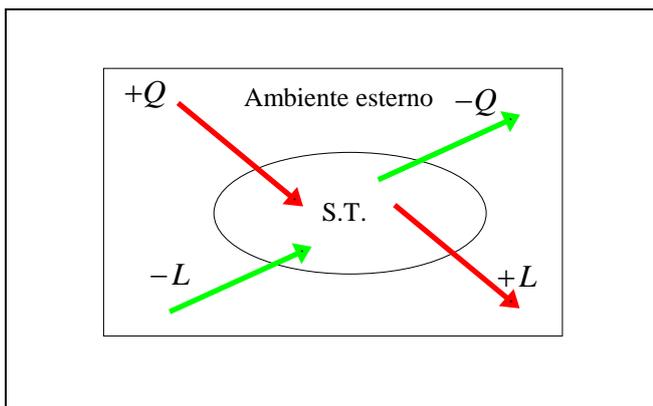
La sua energia interna finale è:

$$U_f = U_i + Q - L$$

A parole, il primo principio della termodinamica può essere espresso come segue. Quando un sistema termodinamico compie una trasformazione passando da uno stato iniziale **A** ad uno stato

finale **B**, il bilancio $Q - L$ dell'energia (termica e meccanica) che esso scambia con l'ambiente esterno non va in generale in pareggio ($Q - L \neq 0$). La differenza $Q - L$ viene compensata da una variazione dell'energia interna accumulata nel sistema termodinamico. Se l'energia complessiva ricevuta dal **S.T.** è maggiore di quella ceduta ($Q - L > 0$), allora $U_A > U_B$, e l'energia interna aumenta della quantità $Q - L$. Viceversa, se l'energia ceduta dal **S.T.** è maggiore di quella che esso ha assorbito dall'A.E. ($Q - L < 0$) allora la differenza è stata fornita dal **S.T.** la cui energia interna è diminuita di un pari ammontare. Nel caso particolare in cui il **S.T.** non cambia stati ($A \equiv B$), la sua energia interna non varia ($U_B - U_A = 0$) ed il bilancio dell'energia scambiata va in pareggio ($Q - L = 0$)

Considerato un qualunque **S.T.**, l'utilità della formula [4] è subordinata alla conoscenza, per quel particolare **S.T.**, dell'espressione matematica dell'energia interna **U** in funzione dei **parametri di stato** del **S.T.** Nei prossimi paragrafi forniremo l'espressione dell'energia interna per alcuni sistemi termodinamici notevoli.



Convenzioni per stabilire il verso degli scambi energetici tra il sistema termodinamico e l'ambiente esterno

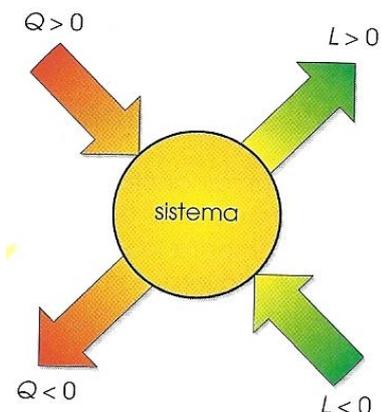
Q è **positivo** se il calore al **S.T.** viene fornito dall'ambiente esterno

In caso contrario **Q** è **negativo**

Convenzioni per stabilire il verso degli scambi energetici tra il sistema termodinamico **S.T.** e l'ambiente esterno.

Q è **positivo** se è assorbito dal **S.T.**, **negativo** quando è ceduto dal **S.T.**. Il lavoro è **positivo** (**negativo**) quando il **S.T.** si espande (si comprime).

Nel primo caso il volume del **S.T.** aumenta, nel secondo diminuisce.



L è **positivo** se è il **S.T.** a compiere lavoro sull'**A.E.**, **L** è **negativo** se è l'**A.E.** a compiere lavoro sul **S.T.** (Naturalmente si potrebbero fissare convenzioni diverse da quelle fissate da noi)

$Q > 0$ \Rightarrow il **S.T.** assorbe calore dall'**A.E.**

$Q < 0$ \Rightarrow il **S.T.** cede calore all'**A.E.**

$L > 0$ \Rightarrow il **S.T.** compie lavoro sull'**A.E.** $Q < 0$ \Rightarrow l'**A.E.** compie lavoro sul **S.T.**

Il **primo principio della termodinamica** può essere formulato anche nella seguente maniera: se ad un sistema termodinamico di energia interna U_i somministriamo la quantità di calore Q allora l'energia interna del **S.T.** aumenta fino al valore U_f consentendo contemporaneamente al **S.T.** di compiere un lavoro L sull'**A.E.**. Il calore Q ricevuto dal **S.T.** è utilizzato in parte per variare la sua energia interna ed in parte per produrre un lavoro meccanico sull'**A.E.**

Ciò si esprime algebricamente scrivendo nella seguente maniera:

$$Q = L + (U_f - U_i) = L + \Delta U \quad [6] \quad \text{se } Q \text{ è misurato in joule}$$

$$JQ = L + (U_f - U_i) = L + \Delta U \quad [7] \quad \text{se } Q \text{ è misurato in calorie}$$

Il **primo principio della termodinamica** si fonda sui seguenti concetti:

- 1) è una generalizzazione del **principio di equivalenza** dal caso delle trasformazioni cicliche al caso delle trasformazioni aperte
- 2) l'**energia interna** è una funzione di stato
- 3) l'**energia interna** può variare per scambio di lavoro o per contatto termico con l' **A.E.**
- 4) l'**energia si conserva**: l' **energia totale del S.T. e dell'A.E. resta costante** , cioè la prima legge della termodinamica rappresenta il **principio di conservazione dell'energia** esteso anche all'energia termica

Fra le numerose prove che l'esperienza fornisce sulla validità del **primo principio della termodinamica** ci basta citare la seguente che è certamente fra le più convincenti.

Consideriamo un **S.T.** che, senza scambiare calore con l'**A.E.** ($Q = 0$) , compia una trasformazione ciclica. Poiché l'energia interna è legata allo stato del S.T. la sua variazione deve essere , in questo caso , nulla . Il **primo principio della termodinamica** porta allora a stabilire che anche l'energia meccanica (L) ottenibile dal S.T. deve essere nulla. Questo risultato significa sostanzialmente che , per ottenere lavoro meccanico da una macchina che operi ciclicamente è necessario che vi sia un consumo di energia termica .

Definendo **perpetuum mobile di prima specie** ⁽⁹⁾ un qualsiasi dispositivo che , operando ciclicamente , produca lavoro meccanico senza somministrazione alcuna di energia calorifica possiamo dire che il **primo principio della termodinamica** stabilisce l'impossibilità di

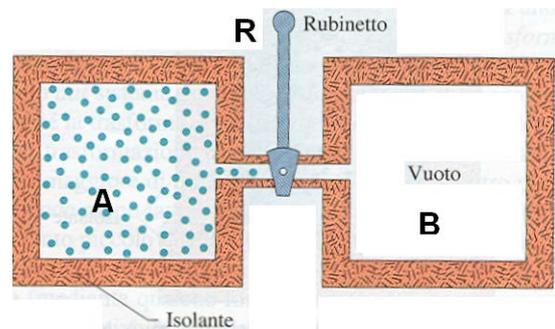
⁽⁹⁾ In generale un **perpetuum mobile di prima specie** è una macchina capace di produrre energia meccanica dal nulla

realizzare un **perpetuum mobile di prima specie**. Finora non è stato possibile trovare in natura, o costruire, una macchina siffatta e ciò rappresenta una conferma, sia pure indiretta, della validità del **primo principio della termodinamica**.

L'espansione nel vuoto di un gas perfetto: esperimento di Joule

Vogliamo esprimere in forma esplicita la dipendenza dell'energia interna di un gas perfetto dalle variabili di stato p , V , T . A questo scopo descriviamo un'esperienza dovuta a Joule, nota come espansione libera.

Lo stato iniziale di un processo di espansione libera. Aprendo il rubinetto, il gas dopo un certo tempo raggiunge uno stato finale di equilibrio, riempiendo entrambi i settori. Sebbene il sistema sia in equilibrio nel suo stato iniziale e in quello finale, esso non è in equilibrio durante il processo di espansione. Negli stati intermedi, la temperatura, la pressione ed il volume non sono determinati.



Consideriamo un recipiente termicamente isolato diviso in due settori che possono essere messi in comunicazione mediante l'apertura di un rubinetto. All'inizio il gas si trova nel settore A, alla temperatura T , alla pressione p ed occupa il volume V . Il rubinetto è chiuso ed il settore B è vuoto. Si apre il rubinetto R e si lascia espandere il gas in tutto il volume a disposizione.

L'espansione è chiamata libera perché non ci sono forze esterne che agiscono sul gas. Al termine dell'espansione la pressione ed il volume occupato dal gas perfetto variano, mentre, sperimentalmente, si osserva che la temperatura è rimasta la stessa, cioè T . Poiché il gas non scambia calore con l'ambiente esterno e non compie lavoro, in quanto non si oppone alla sua espansione nessuna forza, possiamo porre $Q=0$ ed $L=0$ e concludere, grazie al primo principio della termodinamica che: $\Delta U=0$ e, quindi, l'energia interna U_f del gas nello stato finale è uguale alla sua energia interna U_i nello stato iniziale: $U_f=U_i$

Questo esperimento ci consente di affermare che: "a parità di temperatura, l'energia interna di un gas perfetto non dipende né dalla pressione cui è sottoposto, né dal volume che occupa.

$$U = U(T) + \text{costante}$$

Stabilito che l'energia interna di un gas perfetto è funzione della sola temperatura, per determinare la sua variazione quando il gas passa da uno stato iniziale ad uno finale a differente temperatura, basta prendere in esame una particolare trasformazione. Il risultato che così si trova vale naturalmente per una qualsiasi altra trasformazione, in quanto ΔU è una funzione di stato. E' comodo utilizzare una trasformazione a volume costante, per la quale risulta $L=0$.

Se m è la massa del gas e c_v il suo calore specifico a volume costante, la quantità di calore Q che il gas assorbe per aumentare la sua temperatura della quantità ΔT è $m \cdot c_v \cdot \Delta T$. Il primo principio della termodinamica ci consente di scrivere: $\Delta U = Q$ e quindi, anche: $\Delta U = Q = m \cdot c_v \cdot \Delta T$

Se n è il numero di moli contenute nella massa m ed M la massa molecolare del gas, possiamo scrivere: $m = n \cdot M$. L'espressione precedente diventa:

$$\Delta U = m \cdot c_v \cdot \Delta T = n \cdot M \cdot c_v \cdot \Delta T = n \cdot C_{MV} (T_f - T_i) = n \cdot C_{MV} \cdot \Delta T \quad [C]$$

Con $C_{MV} = M \cdot c_v =$ **calore molare a volume costante = capacità termica di una mole di gas a volume costante**

La [C] è l'espressione che ci consente di calcolare la variazione di energia interna di un gas perfetto ogni volta che esso subisce una trasformazione (non necessariamente a volume costante) che comporti una variazione di temperatura.

Applicazione del primo principio della termodinamica ai gas perfetti

Energia interna di un gas perfetto , calori specifici di un gas perfetto e relazione di Mayer

L'energia interna U di un gas perfetto non dipende dalla sua pressione p , né dal suo volume, ma dipende esclusivamente dalla sua temperatura T : $U = U(T) + \text{costante}$

Si dimostra che risulta: $U = C_{MV} \cdot T + \text{cost}$ (per **una mole**) $U = n \cdot C_{MV} \cdot T + \text{cost}$ (per **n moli**)

Calcoliamo la **variazione di energia interna** per **una mole** di un gas ideale quando passa dallo stato iniziale **A** allo stato finale **B**. $U_B = C_{MV} \cdot T_B + \text{cost}$ $U_A = C_{MV} \cdot T_A + \text{cost}$

Sottraendo membro a membro otteniamo: $U_B - U_A = \Delta U = C_{MV} (T_B - T_A) = C_{MV} \cdot \Delta T$

Per **n moli** abbiamo : $U_B - U_A = \Delta U = n \cdot C_{MV} (T_B - T_A) = n \cdot C_{MV} \cdot \Delta T$

Per i gas ideali il calore molare a volume costante assume un valore praticamente costante, ma varia a seconda che il gas sia monoatomico , biatomico , triatomico . Risulta :

Per un **gas monoatomico** abbiamo : $C_{MV} = \frac{3}{2} R$ per un **gas biatomico** abbiamo:

$$C_{MV} = \frac{5}{2} R \quad \text{per un gas triatomico abbiamo :} \quad C_{MV} = \frac{7}{2} R$$

Se m è la massa del gas perfetto e c_v il suo calore specifico a volume costante la precedente relazione assume la forma : $U_B - U_A = \Delta U = m \cdot c_v (T_B - T_A) = n \cdot M \cdot c_v \cdot \Delta T = n \cdot C_{MV} \cdot \Delta T$

essendo : $m = n \cdot M$

Quando un gas è riscaldato a **volume costante**, non è eseguito alcun lavoro sull'ambiente esterno ed il calore somministrato va ad aumentare l'**energia interna**, che per un gas perfetto dipende soltanto dalla sua temperatura. Se invece il gas è riscaldato a **pressione costante** esso si espande e compie lavoro sull'ambiente esterno. In questo caso una parte del calore somministrato serve per **aumentare la sua energia interna** (e di conseguenza la sua temperatura), la parte rimanente serve per **compiere un lavoro sull'ambiente esterno**.

Occorre più calore a pressione costante che a volume costante per un dato aumento di temperatura e quindi $C_{Mp} > C_{Mv}$

Come si è già detto, per i solidi e i liquidi fa poca differenza se il calore viene fornito a pressione costante o a volume costante, perché il lavoro compiuto nell'espansione a pressione costante è di solito trascurabile. Però, per i gas dobbiamo distinguere tra la **capacità termica a volume costante** C_v e quella a **pressione costante** C_p , perché a pressione costante i gas si espandono e compiono lavoro. Se si fornisce calore ad un gas a volume costante, nessun lavoro è compiuto dal gas o su di esso, e quindi il calore fornito è uguale all'aumento dell'energia interna del gas. I simboli C_p e C_v rappresentano delle capacità termiche dei corpi rispettivamente a pressione costante ed a volume costante. Gli stessi simboli sono usati per indicare calori molari a pressione costante ed a volume costante. I **calori molari** sono capacità termiche riferite alle moli e si usano quando facciamo riferimento ai gas ideali in quanto per essi esprimiamo la massa in **moli** e non in chilogrammi. Troviamo, adesso, una formula che ci consenta di calcolare il calore molare a pressione costante. $C_{Mp} = C_{Mv} + R$ Relazione di Mayer per una mole [12]

$$C_{Mp} = M \cdot c_p \quad C_{Mv} = M \cdot c_v \quad \Rightarrow \quad M \cdot c_p = M \cdot c_v + R \quad \Rightarrow \quad c_p = c_v + \frac{R}{M} \quad \text{che esprime ancora}$$

la Relazione di Mayer per una mole.

La capacità molare di un gas perfetto a pressione costante è maggiore di quella a volume costante della quantità R, che rappresenta la costante universale dei gas ideali.

In un gas perfetto, la differenza tra calore molare a pressione costante e calore molare a volume costante è uguale alla costante R dei gas ideali. ⁽¹²⁾

⁽¹²⁾ In generale, per tutte le sostanze che si dilatano quando sono riscaldate, la capacità termica a pressione costante è maggiore di quella a volume costante in quanto a volume costante non dobbiamo compiere lavoro contro l'ambiente esterno e quindi tutto il calore somministrato va ad aumentare la temperatura della sostanza considerata. A pressione costante, invece, una parte del calore somministrato serve per compiere un lavoro contro l'ambiente esterno. nel caso

$$C_{M_p} = C_{M_V} + R \Rightarrow M \cdot c_p = M \cdot c_v + R \Rightarrow \frac{m}{n} \cdot c_p = \frac{m}{n} \cdot c_v + R \Rightarrow m \cdot c_p = m \cdot c_v + n \cdot R \Rightarrow$$

$C_p = C_v + n \cdot R$ [13] da applicare ad n moli di gas ideale avente **massa complessiva m**, con C_p e C_v rispettivamente **capacità termica a pressione costante e volume costante** dell'intero gas considerato.

Introduzione del simbolo γ
$$\frac{C_{M_p}}{C_{M_V}} = \frac{m \cdot c_p}{m \cdot c_v} = 1 + \frac{R}{C_{M_V}} = \gamma \quad [14]$$

Si può dimostrare, applicando la teoria cinetica dei gas perfetti, che :

- Gas monoatomico $C_{M_V} = \frac{3}{2}R$ $C_{M_p} = \frac{5}{2}R$ $\gamma = \frac{C_{M_p}}{C_{M_V}} = \frac{5}{3} \cong 1,66$
- Gas biatomico $C_{M_V} = \frac{5}{2}R$ $C_{M_p} = \frac{7}{2}R$ $\gamma = \frac{C_{M_p}}{C_{M_V}} = \frac{7}{5} \cong 1,40$
- Gas triatomico $C_{M_V} = \frac{7}{2}R$ $C_{M_p} = \frac{9}{2}R$ $\gamma = \frac{C_{M_p}}{C_{M_V}} = \frac{9}{7} \cong 1,30$

(Queste formule sono valide per gas perfetti aventi **molecole triatomiche (CO_2) o poliatomiche con atomi allineati**, in quanto le rispettive molecole **hanno 5 gradi di libertà**)

• I gas aventi **molecole triatomiche o poliatomiche con atomi non allineati** hanno 6 gradi di libertà (3 traslazionali e 3 rotazionali). Per questi gas valgono le seguenti formule:

$$C_{M_V} = 3R \quad C_{M_p} = 4R \quad \gamma = \frac{C_{M_p}}{C_{M_V}} = \frac{4}{3} \cong 1,33$$

Lessico per il calore specifico ed il calore molare di un gas perfetto

Consideriamo una **massa m** di un gas perfetto avente **massa molecolare M**, **calore specifico c**, **capacità termica C**. Noi sappiamo che risulta:

$$n = \frac{m}{M} = \text{numero di moli del gas ideale avente massa } m \quad c = \frac{C}{m} \quad C = m \cdot c$$

dei solidi e dei liquidi la dilatazione è molto piccola e quindi il lavoro compiuto a pressione costante è trascurabile. In questo caso C_p e C_v si possono ritenere uguali.

Noi sappiamo che la **massa molecolare** (dai chimici detta peso molecolare) è $M = 32$. Questo significa che **una mole di ossigeno** equivale a $32g$, di ossigeno ed **una chilomolecola** equivale a $32kg$ di ossigeno .

La **capacità termica di una mole** di una sostanza prende il nome di **calore molare** o **calore molecolare** o **capacità termica molecolare** (a volume costante o a pressione costante)

$C_p = m \cdot c_p = n \cdot M \cdot c_p =$ capacità termica a pressione costante di un corpo

$C_{Mp} = M \cdot c_p = \frac{m}{n} \cdot c_p =$ calore molare a pressione costante di una sostanza = capacità termica a pressione costante di **una mole** della sostanza considerata.

$C_v = m \cdot c_v = n \cdot M \cdot c_v =$ capacità termica a volume costante di un corpo

$C_{Mv} = M \cdot c_v = \frac{m}{n} \cdot c_v =$ calore molare a pressione costante di una sostanza = capacità termica a pressione costante di **una mole** della sostanza considerata.

$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_{Mp}}{C_{Mv}} = \frac{c_p}{c_v}$ rappresenta il rapporto tra i calori specifico a pressione costante e volume costante. Tale rapporto costante varia in funzione del grado di atomicità del gas perfetto considerato , cioè dipende dal numero di atomi presenti nella molecola del gas considerato .

Per una **gas perfetto monoatomico** è $\gamma = \frac{5}{3}$, per un **gas perfetto biatomico** è

$\gamma = \frac{7}{5}$, per un **gas perfetto triatomico** è $\gamma = \frac{9}{7}$.

Per una **trasformazione isovolumica** abbiamo:

$$Q = m \cdot c_v (T_f - T_i) = n \cdot M \cdot c_v (T_f - T_i) = n \cdot C_{Mv} (T_f - T_i)$$

Per una **trasformazione isobarica** abbiamo:

$$Q = m \cdot c_p (T_f - T_i) = n \cdot M \cdot c_p (T_f - T_i) = n \cdot C_{Mp} (T_f - T_i)$$

Valori teorici e valori misurati a 20°C dei calori molari $C_{M p}$ a pressione costante e $C_{M V}$ a volume costante di alcuni gas, assieme al loro rapporto

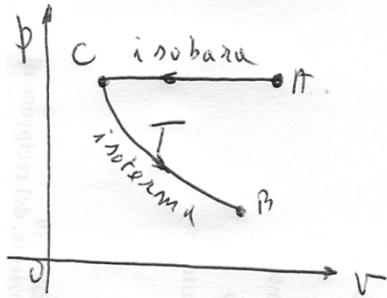
$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_{M p}}{C_{M V}} = \frac{c_p}{c_v}$$

Sostanza	C_v (cal mol ⁻¹ °C ⁻¹)	C_p (cal mol ⁻¹ °C ⁻¹)	γ
Valori teorici			
gas monoatomico	$\frac{3}{2}R = 2,98$	$\frac{5}{2}R = 4,97$	$\frac{5}{3} = 1,67$
gas biatomico	$\frac{5}{2}R = 4,97$	$\frac{7}{2}R = 6,95$	$\frac{7}{5} = 1,40$
gas poliatomico (atomi non allineati)	$3R = 5,96$	$4R = 7,94$	$\frac{4}{3} = 1,33$
Valori misurati a 20 °C			
He	2,98	4,97	1,67
Ar	2,98	4,97	1,67
H ₂	4,88	6,87	1,41
N ₂	4,97	6,95	1,40
O ₂	5,04	7,02	1,39
CO ₂	6,80	8,83	1,30
NH ₃	6,65	8,80	1,32

Il primo principio della termodinamica applicato ai gas perfetti

Trasformazione	Variazione energia interna	Calore Q	Lavoro L
Isoterma	$\Delta U = 0$	$Q = L = nRT \cdot \ln \frac{V_f}{V_i} =$ $= nRT \cdot \ln \frac{p_i}{p_f}$	$L = Q = nRT \cdot \ln \frac{V_f}{V_i} =$ $= nRT \cdot \ln \frac{p_i}{p_f}$
Isocora	$\Delta U = n \cdot C_{M V} \cdot \Delta T$	$Q = \Delta U = n \cdot C_{M V} \cdot \Delta T$	$L = 0$
Isobara	$\Delta U = n \cdot C_{M V} \cdot \Delta T$	$Q = L + \Delta U = n \cdot C_{M p} \cdot \Delta T$	$L = p \cdot \Delta V$
Adiabatica	$\Delta U = -L$	$Q = 0$	$L = -\Delta U$
generica	$\Delta U = Q - L$	$Q = L + \Delta U = n \cdot C_{M V} \cdot \Delta T$	$L = Q - \Delta U$

Problema Una mole di gas perfetto monoatomico passa dallo stato A allo stato C mediante una trasformazione isobara e dallo stato C allo stato B mediante una trasformazione isoterma. Sapendo che $p_A = p_C = 8 \cdot 10^3 \frac{N}{m^2}$, $V_A = 0,83 m^3$, $T_B = T_C = 500^\circ K$ calcolare $U_B - U_A$.



$$n=1 \quad R=8,314 \frac{J}{^\circ K \cdot mole} \quad C_{MV} = \frac{3}{2} R$$

Risoluzione $p_A V_A = n R T_A \Rightarrow p_A V_A = R T_A \Rightarrow$

$$T_A = \frac{p_A V_A}{R} \quad \Delta U_{AB} = \Delta U_{AC} + \Delta U_{CB} = n \cdot C_{MV} (T_C - T_A) + 0 = n \cdot C_{MV} (T_C - T_A)$$

$$\Delta U_{AB} = n \cdot C_{MV} (T_C - T_A) = \frac{3}{2} R \cdot \left(T_C - \frac{p_A V_A}{R} \right) = \frac{3}{2} (R \cdot T_C - p_A V_A)$$

$$\Delta U_{AB} = \frac{3}{2} (8,314 \cdot 500 - 8 \cdot 10^3 \cdot 0,85) = \frac{3}{2} (4157 - 6640) = -\frac{3}{2} \cdot 2483 \quad \Delta U_{AB} = -3724,5 J$$

Al termine delle due trasformazioni l'energia interna della mole di gas perfetto diminuisce.

Problema Una certa quantità di gas perfetto biatomico, mantenuto alla pressione costante $p=10 \text{ atm}$, si espande da un volume iniziale $V_i=4 \ell$ ad un volume finale $V_f=6 \ell$. Calcolare la quantità di calore assorbito dal gas, il lavoro da esso compiuto e la sua variazione di energia interna.

Risoluzione Applicando l'equazione di stato dei gas perfetti possiamo esprimere le temperature T_i e T_f del gas, rispettivamente negli stati iniziale e finale, in funzione dei parametri noti e del

numero n di moli. Troviamo: $T_i = \frac{p V_i}{n R} \quad T_f = \frac{p V_f}{n R}$

Poiché il gas è biatomico, il suo calore molare, in una trasformazione a pressione costante, è

$C_{Mp} = \frac{7}{2} R$. Il calore assorbito dal gas si calcola applicando la seguente formula:

$$Q = n \cdot C_{Mp} (T_f - T_i) = \frac{7}{2} n R (T_f - T_i) \quad \text{[D]}$$

$$V_i = 4 \ell = 4 \cdot 10^{-3} m^3 \quad V_f = 6 \ell = 6 \cdot 10^{-3} m^3 \quad p = 10 \text{ atm} = 10 \cdot 1,013 \cdot 10^5 P_a = 1,013 \cdot 10^6 P_a$$

Sostituendo nella [D] otteniamo: $Q = \frac{7}{2} nR \left(\frac{pV_f}{nR} - \frac{pV_i}{nR} \right) = \frac{7}{2} p(V_f - V_i)$

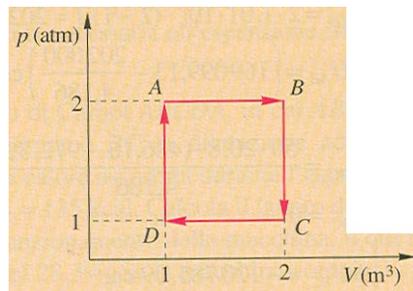
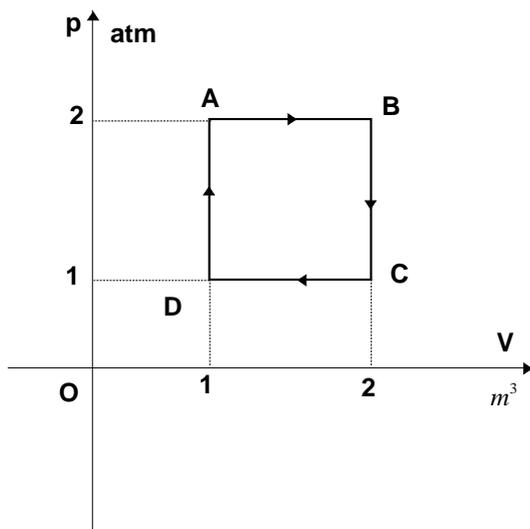
$$Q = \frac{7}{2} 1,013 \cdot 10^6 (6 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-3}) = 7,09 \cdot 10^3 \text{ J}$$

Il lavoro compiuto dal gas sull'ambiente esterno è: $L = p(V_f - V_i)$

$$L = 1,013 \cdot 10^6 (6 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-3}) = 2,03 \cdot 10^3 \text{ J}$$

Per calcolare la variazione dell'energia interna del gas applichiamo il primo principio della termodinamica: $\Delta U = Q - L = 7,09 \cdot 10^3 - 2,03 \cdot 10^3 = 5,06 \cdot 10^3 \text{ J}$

07A) Utilizzando anche il primo principio della termodinamica, calcolare per l'intero ciclo e per ciascuna delle trasformazioni indicate in figura la quantità di calore assorbito o ceduto, il lavoro prodotto o subito e la variazione di energia interna sapendo che il gas è costituito da 50 moli di azoto.



$$p_A = p_B = 2 \text{ atm}, \quad p_C = p_D = 1 \text{ atm}, \quad V_A = V_D = 1 \text{ m}^3, \quad V_B = V_C = 2 \text{ m}^3, \quad n = 50 \text{ moli}, \quad Q = L + \Delta U$$

La molecola dell'azoto è biatomica $C_{MV} = \frac{7}{2} R$ $R = 0,000082 \frac{\text{atm} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{mole}} = 1,98 \frac{\text{cal}}{\text{K} \cdot \text{mole}}$

Per calcolare la temperatura dello stato A utilizziamo la legge dei gas perfetti: $pV = nRT$

$$T_A = \frac{p_A \cdot V_A}{nR} = \frac{2 \cdot 1}{50 \cdot 0,000082} = \frac{1}{25 \cdot 0,000082} = \frac{1}{0,00205} = 487,8 \text{ K} \quad T_A = 487,8 \text{ K}$$

Negli stati B, C, D usiamo le leggi di Volta e Gay-Lussac. Per il calcolo di T_B consideriamo l'isobara AB:

$$\frac{V_A}{T_A} = \frac{V_B}{T_B} \Rightarrow T_B = \frac{V_B}{V_A} \cdot T_A = \frac{2}{1} \cdot 487,8 = 975,6^\circ K \quad \mathbf{T_B = 975,6^\circ K}$$

Per il calcolo di T_C consideriamo l'isocora BC:

$$\frac{p_C}{T_C} = \frac{p_B}{T_B} \Rightarrow T_C = \frac{p_C}{p_B} \cdot T_B = \frac{1}{2} \cdot 975,6 = 487,8^\circ K \quad \mathbf{T_C = 487,8^\circ K}$$

Per il calcolo di T_D consideriamo l'isobara CD :

$$\frac{V_C}{T_C} = \frac{V_D}{T_D} \Rightarrow T_D = \frac{V_D}{V_C} \cdot T_C = \frac{1}{2} \cdot 487,8 = 243,9^\circ K \quad \mathbf{T_D = 243,9^\circ K}$$

Lungo l'isobara AB abbiamo:

$$Q_{AB} = n \cdot C_{M_p} (T_B - T_A) = 50 \cdot \frac{7}{2} R (975,6 - 487,8) = 25 \cdot 7 \cdot 1,98 \cdot 487,8 = 162193,5 \text{ cal}$$

$$Q_{AB} = 162193,5 \text{ cal} = 162193,5 \cdot 4,186 = 678942 \text{ J}$$

$$L_{AB} = p_A \cdot (V_B - V_A) = 2 \cdot (1,01325 \cdot 10^5) \cdot (2 - 1) = 2,0265 \cdot 10^5 \text{ J} = 202650 \text{ J}$$

$$L_{AB} = 202650 \cdot 0,239 = 48433,35 \text{ cal}$$

$$U_B - U_A = Q_{AB} - L_{AB} = 162193,5 - 48433,35 = 113760,15 \text{ cal} = 476100 \text{ J}$$

Lungo l'isocora BC abbiamo:

$$Q_{BC} = n \cdot C_{M_V} (T_C - T_B) = 50 \cdot \frac{5}{2} R (487,8 - 975,6) = 25 \cdot 5 \cdot 1,98 \cdot (-487,8) = -120730,5 \text{ cal}$$

$$Q_{BC} = -120730,5 \cdot 4,186 = -505377,873 \text{ J} \quad L_{BC} = 0$$

$$U_C - U_B = Q_{BC} - L_{BC} = -120730,5 \text{ cal} = -505377,873 \text{ J}$$

Lungo l'isobara CD abbiamo:

$$Q_{CD} = n \cdot C_{M_p} (T_D - T_C) = 50 \cdot \frac{7}{2} R (243,9 - 487,8) = 25 \cdot 7 \cdot 1,98 \cdot (-243,9) = -84511,35 \text{ cal}$$

$$Q_{CD} = -84511,35 \text{ cal} = -84511,35 \cdot 4,186 \text{ J} = -353765 \text{ J}$$

$$L_{CD} = p_C \cdot (V_D - V_C) = 1 \cdot (1,01325 \cdot 10^5) \cdot (1 - 2) = -1,01325 \cdot 10^5 \text{ J} = -101325 \text{ J}$$

$$L_{CD} = -101325 \cdot 0,239 = -24217 \text{ cal}$$

$$U_D - U_C = Q_{CD} - L_{CD} = -84511,35 \text{ cal} + 24217 \text{ cal} = -60294,35 \text{ cal} = -252392,2 \text{ J}$$

Lungo l'isocora DA abbiamo:

$$Q_{DA} = n \cdot C_{M_V} (T_A - T_D) = 50 \cdot \frac{5}{2} R (487,8 - 243,9) = 25 \cdot 5 \cdot 1,98 \cdot (243,9) = 603365,25 \text{ cal}$$

$$Q_{DA} = 603365,25 \cdot 4,186 = 252689 \text{ J} \quad L_{BC} = 0$$

$$U_A - U_D = Q_{DA} - L_{DA} = 603365,25 \text{ cal} = 252689 \text{ J}$$

Il rendimento del ciclo è:

$$\eta = \frac{Q_a + Q_c}{Q_a} = \frac{Q_{AB} + Q_{DA} + Q_{BC} + Q_{CD}}{Q_{AB} + Q_{DA}} = \frac{162193,5 + 603365,25 - 120730,5 - 84511,35}{162193,5 + 603365,25}$$

$$\eta = \frac{765558,75 - 205241,85}{765558,75} = \frac{560316,9}{765558,75} = 0,73 = 73\%$$

Trasformazione adiabatica: equazione di Poisson

Ricaviamo le relazioni che intercorrono tra i parametri che definiscono lo stato di un gas perfetto in una **trasformazione adiabatica quasi statica**. In una espansione quasi statica di un gas perfetto, il gas si espande lentamente contro un pistone, compiendo lavoro su di esso. Il gas non riceve né cede calore all'ambiente esterno.

$$\Delta Q = \Delta L + \Delta U \quad \Delta Q = 0 \Rightarrow \Delta L = -\Delta U = U_i - U_f$$

Il lavoro compiuto dal gas è uguale alla diminuzione della sua energia interna e la temperatura del gas diminuisce.

La curva che rappresenta questo processo su un diagramma pV è più ripida che per una **espansione isoterma**; cioè, quando il volume aumenta di ΔV , la pressione in una espansione adiabatica diminuisce più di quanto faccia in una espansione isoterma, perché la temperatura diminuisce. Abbiamo visto che per un gas perfetto vale la relazione:

$$C_v \cdot \Delta T + p \cdot \Delta V = \Delta Q \quad [15]$$

Essendo il gas perfetto e la trasformazione adiabatica abbiamo:

$$\Delta Q = 0 \quad pV = nRT \quad C_v \cdot \Delta T + p \cdot \Delta V = 0$$

Per una **trasformazione adiabatica reversibile** otteniamo:

$$p \cdot V^\gamma = \text{costante} \quad [16] \quad \text{o la sua omologa:} \quad p_A \cdot V_A^\gamma = p_B \cdot V_B^\gamma \quad [17]$$

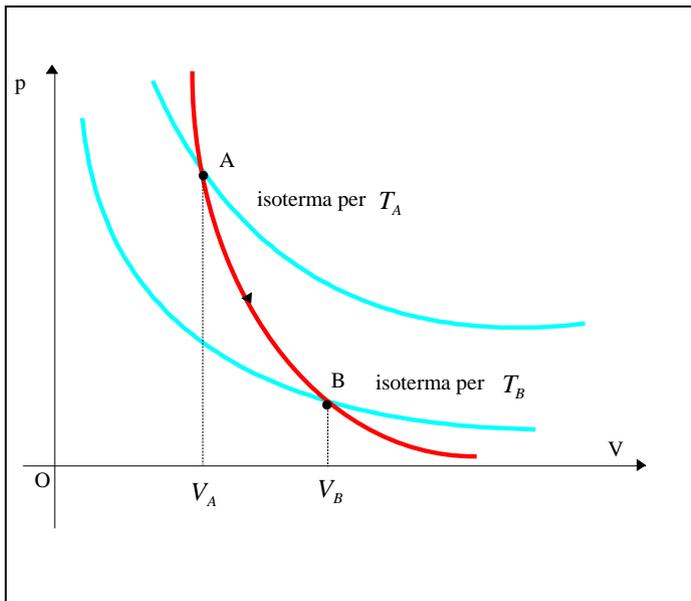
Questa equazione ci dice come varia la pressione di un gas perfetto al variare del suo volume in una trasformazione adiabatica.

$$T \cdot V^{\gamma-1} = \text{costante} \quad T_A \cdot V_A^{\gamma-1} = T_B \cdot V_B^{\gamma-1} \quad [18]$$

Questa equazione ci dice come varia la temperatura di un gas perfetto al variare del suo volume in una trasformazione adiabatica.

$$T \cdot p^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{costante} \quad [19] \quad \text{o la sua omologa:} \quad T_A \cdot p_A^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_B \cdot p_B^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \quad [20]$$

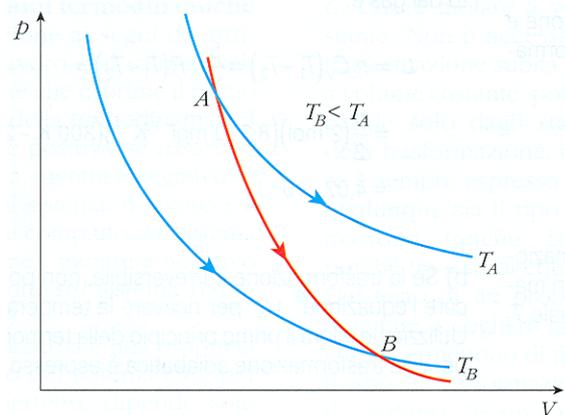
Questa equazione ci dice come varia la temperatura di un gas perfetto al variare della sua pressione in una trasformazione adiabatica.



Espansione adiabatica quasi statica di un gas perfetto. La curva sul piano di Clapeyron che collega lo stato iniziale **A** e lo stato finale **B** (chiamato **cammino adiabatico**), è più ripida delle isoterme (in quanto risulta $\gamma > 1$) perché durante l'espansione adiabatica, la temperatura diminuisce.

Questa curva ha equazione $p \cdot V^\gamma = \text{costante}$

Rappresentazione di una **trasformazione reversibile adiabatica** (in rosso) nel piano di Clapeyron, insieme a due **trasformazioni isoterme** (in azzurro) che la intersecano.



Osservazione

Una trasformazione di un sistema termodinamico viene chiamata **adiabatica** se il sistema è termicamente isolato, cioè in condizioni tali che non possono avvenire scambi di calore con l'esterno durante la trasformazione. Si può fare espandere o comprimere adiabaticamente un gas mettendolo in un recipiente cilindrico a pareti isolanti con un pistone ad un estremo e spostando molto lentamente tale pistone verso l'esterno del recipiente.

Se si lascia espandere (comprimere) un gas adiabaticamente esso compie un lavoro **positivo** (negativo). Essendo il gas termicamente isolato risulta $\Delta Q = 0$ e quindi ΔU deve essere negativo (positivo), il che vuole dire che l'energia di un gas **diminuisce** (aumenta) durante un'espansione adiabatica. Essendo l'energia **U** legata alla temperatura **T** dalla relazione

$$\frac{\Delta U}{\Delta T} = C_v \quad (U = C_v \cdot t + \text{costante})$$

ne risulta che una **diminuzione** (aumento) dell'energia interna del gas implica una **diminuzione** (aumento) della temperatura.

Primo principio della termodinamica per i gas perfetti

$$\Delta Q = p \cdot \Delta V + C_v \cdot \Delta T$$

Trasformazione isotermica ($T = \text{costante}$)

Un gas perfetto si espande a temperatura costante. Qual è il lavoro compiuto dal gas durante l'espansione? Si dimostra che è valida la seguente relazione:

$$L_{V_A \rightarrow V_B} = L_{P_A \rightarrow P_B} = nRT \cdot \ln \frac{V_B}{V_A} = nRT \cdot \ln \frac{P_A}{P_B}$$

Trasformazione isobarica ($p = \text{costante}$)

Il lavoro compiuto durante una trasformazione isobarica ci viene fornito da una delle due seguenti formule:

$$L_{T_1 \rightarrow T_2} = nR(T_2 - T_1) \quad L_{V_1 \rightarrow V_2} = p(V_2 - V_1)$$

Trasformazione adiabatica ($\Delta Q = 0$)

$$L = -\Delta U = U_i - U_f = n \cdot C_{MV} \cdot (T_i - T_f) = n \cdot M \cdot c_v \cdot (T_i - T_f) = m \cdot c_v \cdot (T_i - T_f)$$

$$L = \frac{p_f V_f - p_i V_i}{1 - \gamma} = \frac{p_i \cdot V_i^\gamma}{1 - \gamma} \cdot (V_f^{1-\gamma} - V_i^{1-\gamma}) = \frac{p_i \cdot V_i^\gamma}{1 - \gamma} \cdot \left[\left(\frac{V_f}{V_i} \right)^{\gamma-1} - 1 \right]$$

Strategie per la risoluzione di problemi riguardanti il primo principio della termodinamica

Trasformazioni termodinamiche

- Fai attenzione ai segni da attribuire al lavoro e al calore. Nell'equazione che esprime il primo principio della termodinamica il calore Q è positivo se *assorbito* dal sistema, mentre è negativo se *ceduto* dal sistema; il lavoro L è positivo se compiuto *dal* sistema (espansione), mentre è negativo se compiuto *sul* sistema (compressione).
- L'energia interna è una proprietà dello stato del sistema che, per un gas perfetto, dipende solo dalla temperatura. Se è nota la variazione di temperatura ΔT fra lo stato iniziale e lo stato finale la variazione di energia interna è sempre

$$\Delta U = n C_v \Delta T$$

con n numero di moli del gas e

C_v calore molare a volume costante. Non è necessario che la trasformazione subita dal gas sia a volume costante: poiché ΔU dipende solo dagli stati estremi della trasformazione, il suo valore è sempre espresso dalla $*$, qualunque sia il tipo di trasformazione (anche irreversibile purché fra stati di equilibrio).

- Dal testo di un problema devi imparare a cogliere gli elementi che ti permettono di riconoscere il tipo di trasformazione subita dal sistema. Se un gas è contenuto in un recipiente in contatto termico con una sorgente di calore (termostato) allora la trasformazione è isoterma ($T = \text{costante}$) alla temperatura della sorgente; se è contenuto in un recipiente con pareti fisse è iso-

cora ($V = \text{costante}$); se è contenuto in un recipiente dotato di un pistone mobile sul quale agisce sempre la stessa forza (dovuta, per esempio, alla pressione atmosferica ed eventualmente al peso del pistone) è isobara ($p = \text{costante}$); se è contenuto in un recipiente con tutte le pareti termicamente isolanti è adiabatica ($Q = 0$).

- Quando applichi il primo principio alle trasformazioni di un gas perfetto ricorda che:
 - per una trasformazione ciclica è $\Delta U = 0$, $Q = L$;
 - per una trasformazione isoterma è $\Delta U = 0$, $Q = L$,

$$L = nRT \ln \frac{V_B}{V_A} = nRT \ln \frac{P_A}{P_B}$$

con V_A e p_A volume e pressione

nello stato iniziale, V_B e p_B corrispondenti parametri nello stato finale;

– per una trasformazione isobara è $L = p \Delta V$, $Q = n C_p \Delta T$, con C_p calore molare a pressione costante;

– per una trasformazione isocora è $L = 0$, $\Delta U = Q$;

– per una trasformazione adiabatica è $\Delta U = -L$.

- Per studiare le trasformazioni termodinamiche dei gas perfetti molto spesso è necessario applicare il primo principio unitamente con l'equazione di stato. Ti sarà utile dunque ricordare

che, noti due dei parametri p , V , T di un certo stato, puoi sempre ricavare il terzo; inoltre, per ogni trasformazione fra due stati di equilibrio A e B vale la relazione

$$\frac{p_A V_A}{T_A} = \frac{p_B V_B}{T_B}$$

che assume le ben note forme semplificate nei processi in cui una delle tre variabili di stato rimane costante.

- Quando devi studiare una trasformazione adiabatica *reversibile* fra due stati A e B puoi servirte delle relazioni 14, 15 e

16, che è conveniente esprimere nella forma:

$$p_A V_A^\gamma = p_B V_B^\gamma$$

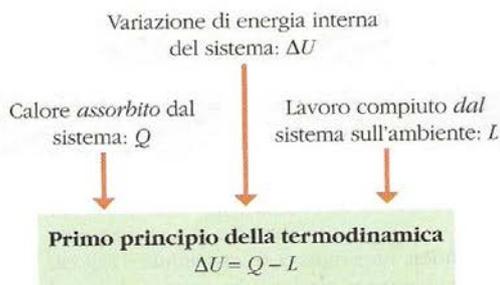
$$T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1}$$

$$T_A p_A^{1/\gamma} = T_B p_B^{1/\gamma}$$

- In tutte le equazioni in cui compare la temperatura T , essa deve essere espressa in kelvin; naturalmente le *differenze* di temperatura possono essere anche espresse in °C.

Riepilogo

- La **termodinamica** è la branca della fisica che si occupa degli scambi energetici fra un sistema e l'ambiente esterno, con particolare riguardo alle *trasformazioni di lavoro in calore e di calore in lavoro*. Queste due quantità sono equivalenti: per innalzare di 1 °C la temperatura di 1 g di acqua occorre indifferentemente fornire all'acqua una quantità di calore pari a 1 cal oppure eseguire su di essa un lavoro meccanico (per esempio sfruttando le forze di attrito sviluppate dalle palette di un calorimetro di Joule) pari a 4,186 J.
- Una **trasformazione reversibile** è un processo al termine del quale sia il sistema sia l'ambiente possono essere riportati esattamente nel loro stato iniziale. Una simile trasformazione è costituita da una *successione di stati di equilibrio* e in pratica è ben approssimata da un processo in cui i parametri di stato del sistema sono fatti variare lentamente. Tutti i processi spontanei in natura, come la conduzione di calore da un corpo più caldo a un corpo più freddo, e anche i processi che coinvolgono forze di attrito, sono irreversibili.
- In una trasformazione reversibile a pressione p costante, il **lavoro termodinamico** è espresso dal prodotto $p \Delta V$, dove ΔV è la variazione del volume del sistema gassoso. Per una trasformazione generica il lavoro è dato dall'area sottesa alla curva che rappresenta la trasformazione nel piano (p , V).
- Il **primo principio della termodinamica** è il principio di conservazione dell'energia applicato al calore, al lavoro e alla variazione di energia interna di un sistema, valido per qualunque tipo di trasformazione.



- L'**energia interna** U rappresenta la somma delle energie microscopiche di un sistema (energia cinetica dovuta al moto di agitazione termica delle molecole, energia potenziale dovuta alle forze di mutua interazione fra molecole, energia di legame chimico che tiene insieme gli atomi entro le molecole, ecc). Tale energia costituisce una *funzione di stato*, perché dipende solo dallo stato del sistema e non dal particolare processo che ha portato il sistema in quello stato.

Per un gas perfetto, in accordo col modello cinetico, l'energia interna coincide con l'energia cinetica totale delle molecole ed è direttamente proporzionale alla temperatura assoluta del sistema. Per una variazione di temperatura ΔT l'energia interna varia della quantità:

$$\Delta U = n C_v \Delta T$$

dove C_v è il calore molare a volume costante (capacità termica a volume costante di una mole di gas: $C_v = M c_v$, con M massa per mole e c_v calore specifico).

- Per un gas perfetto monoatomico il **calore molare** a volume costante e quello a pressione costante sono, rispettivamente, $C_v = \frac{3}{2} R$ e $C_p = \frac{5}{2} R$, con R costante universale dei gas. Per un gas biatomico i calori molari sono invece $C_v = \frac{5}{2} R$ e $C_p = \frac{7}{2} R$. Per ogni tipo di gas perfetto è $C_p = C_v + R$.
- Una **trasformazione adiabatica** è un processo che avviene senza scambi di calore fra il sistema e l'ambiente ($Q = 0$). Per una tale trasformazione il primo principio della termodinamica diventa $\Delta U = n C_v \Delta T = -L$, per cui il sistema compie lavoro solo a spese della propria energia interna. In una trasformazione adiabatica reversibile vale la relazione:

$$p V^\gamma = \text{costante}$$

dove $\gamma = C_p/C_v$ è il rapporto fra i calori molari a pressione e a volume costante, che assume il valore 5/3 per i gas monoatomici e il valore 7/5 per i gas biatomici.