

Primo principio della termodinamica

Formulazione analitica

La formulazione matematica del *primo principio della termodinamica* per una trasformazione infinitesima è

$$dU = \delta Q - \delta L \quad (9.4)$$

Per un gas perfetto U , oltre ad alcuni contributi costanti, dipende solo dalle energie **traslazionale**, **vibrazionale** e **rotazionale**, le quali, a loro volta, dipendono solo dalla temperatura:

$$U = f(T)$$

Calore specifico molare

Una grandezza accessoria utile per trattare una trasformazione termodinamica è il *calore specifico molare* ($C_{S,m}$), ossia la quantità di calore necessaria per innalzare di 1 K la temperatura di 1 mol di sostanza.

$C_{S,m}$, come anche Q e L , non è una funzione di stato, e quindi il suo valore dipende dal modo in cui si svolge la trasformazione:

- A volume costante (**trasformazione isocora**), $C_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V$
- A pressione costante (**trasformazione isobara**), $C_P = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P$, con $C_P = C_V + R$, dove R corrisponde al lavoro di espansione compiuto da 1 mol di gas perfetto quando la sua temperatura viene aumentata di 1 K.

Il calore specifico molare, inoltre, è correlato al grado di complessità della molecola, aumentando del fattore $R/2$ per ogni grado di libertà di essa (**teorema di equipartizione dell'energia**).

Applicazione alle fondamentali trasformazioni dei gas perfetti

Considerando 1 mol di gas perfetto:

- **Trasformazione isoterma irreversibile:** $\Delta U = 0$, $Q_{\text{irr}} = L_{\text{irr}} = P\Delta V$;
- **Trasformazione isoterma reversibile:** $dU = 0$, $dQ_{\text{rev}} = dL_{\text{rev}} = PdV$.

La ricomposizione delle variazioni infinitamente piccole per ottenere la trasformazione completa (operazione matematica di **integrazione**) porta a:

$$Q_{\text{rev}} = L_{\text{rev}} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

Si noti che è sempre $L_{\text{rev}} > L_{\text{irr}}$

- **Trasformazione isocora:** $dU = Q_V = C_V dT$, che, integrata, dà $\Delta U = Q_V = C_V \Delta T$;
- **Trasformazione isobara:** per una trasformazione a pressione costante, che è la condizione più comune quando si effettua una reazione chimica, occorre definire la nuova funzione di stato dell'*entalpia*, $H = U + PV$.

Calcolando le variazioni infinitesime, otteniamo $dH = dQ - PdV + PdV + VdP = dQ_P$, e poi l'equazione $dH = Q_P = C_P dT$, che, integrata, dà $\Delta H = Q_P = C_P \Delta T$

- **Trasformazione adiabatica**, cioè senza scambi di calore: $dQ = 0$, $dU = -dL = C_V dT$, da cui $L = -C_V \Delta T$. Facendo un confronto con la trasformazione isoterma reversibile, si nota che anche in questo caso il lavoro ottenuto è inferiore.

Se sostituiamo dL con PdV e applichiamo la legge dei gas perfetti, otteniamo anche:

$$PdV = \frac{RT}{V} dV = -C_V dT$$

Poiché $R = C_P - C_V$, ponendo:

$$\frac{C_P}{C_V} = \gamma$$

e separando le variabili T e V , otteniamo:

$$-\frac{dT}{T} = (\gamma - 1) \frac{dV}{V},$$

che, integrata, dà:

$$\ln \frac{T_1}{T_2} = \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1},$$

da cui:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1},$$

$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$ e, infine, $TV^{\gamma-1} = \text{costante}$ (**equazione di Poisson**).

Applicando a quest'ultima l'equazione dei gas perfetti, se ne possono ricavare forme equivalenti, quali:

$$PV^\gamma = \text{costante} \quad \text{e} \quad TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{costante}.$$