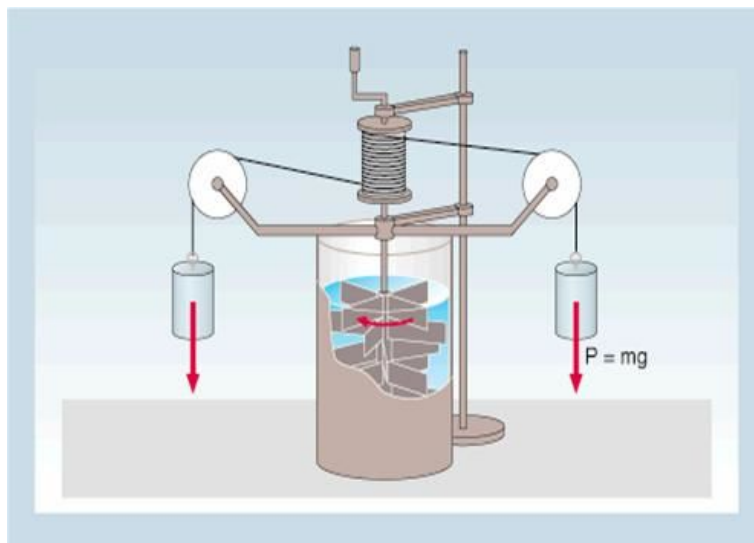


Primo principio della termodinamica

Uno dei contributi più rilevanti all'avanzamento degli studi di termodinamica è dovuto a W.P. Joule, sperimentatore inglese particolarmente attivo nella prima metà dell'800. Egli realizzò un mulinello, mosso da pesi, che svolgevano nella caduta un determinato lavoro meccanico. L'involucro è adiabatico, e sul fondo immaginiamo di applicare un setto rimovibile, in modo tale che l'energia accumulata dall'acqua sopra, col movimento delle palette, possa essere trasferita a del ghiaccio in uno scomparto inferiore (questa parte non c'era nell'esperimento originario).



Possiamo pensare di suddividere l'esperienza in due fasi: dapprima lasciamo cadere i pesi, e otteniamo che il mulinello messo in rotazione aumenta l'agitazione molecolare dell'acqua, che ne accresce, come diciamo oggi, la sua energia interna U . Lo verificiamo perché aumenta la temperatura dell'acqua. Questa è la dimostrazione sperimentale che l'energia interna dipende dalla temperatura. (la dimostrazione matematica si ottiene dalla meccanica statistica)

Poi immaginiamo di rimuovere il setto isolante sul fondo, e mettiamo a contatto l'acqua della zona superiore con il ghiaccio collocato nello scomparto inferiore. Questa energia interna la cediamo al ghiaccio, che fonde. Quindi abbiamo avuto un flusso di calore. L'interazione calore si manifesta poiché la temperatura dell'acqua nel contenitore superiore è maggiore di quella nel contenitore inferiore. Possiamo ricavare quindi il calore ceduto allo stesso.

Con tale esperimento Joule scopre che all'aumentare del lavoro della forza peso, aumenta la temperatura dell'acqua proporzionalmente, ma il rapporto L/Q resta costante, e assume il valore di 4,186. Questo diventa la costante di conversione tra caloria e Joule, unità di misura del lavoro meccanico.

Analizziamo l'esperimento per parti. Prima fase:

$$L = \Delta U$$

Seconda fase:

$$\Delta U = Q$$

In conclusione:

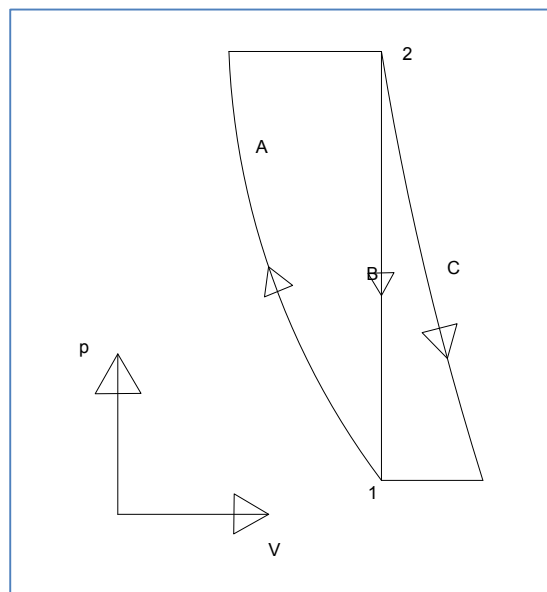
$$L = Q$$

Ma non possiamo essere soddisfatti di questo risultato, perché alla luce delle nostre conoscenze odierne sappiamo che il lavoro, a sinistra non è una funzione di stato, in quanto dipende dal percorso compiuto. Invece U è una funzione di stato, infatti dipende unicamente dalla temperatura iniziale e finale di una trasformazione.

Quindi possiamo pensare che a sinistra della prima relazione manchi qualcosa. In realtà il lavoro della forza peso dipende solo dalle posizioni iniziale e finale, in quanto siamo in un campo di forze molto particolare, ma in generale non è così. Possiamo pensare allo spostamento di un oggetto da A a B su un piano, su due percorsi diversi, uno con maggiore attrito, l'altro con minore attrito. Il lavoro richiesto è differente.

Serve quindi una formulazione più generale. Essa può trovarsi con alcuni semplici passaggi, immaginando che il sistema dell'acqua nel mulinello compia un ciclo: prima si porta da T1 a T2, poi ritorna a T1 quando sottraiamo calore.

Questo ciclo possiamo visualizzarlo nel piano $p-v$ con tre trasformazioni: A) quella isovolumica, B) a sinistra una trasformazione prima isoterma e poi a pressione costante, C) una trasformazione prima isobara e poi isoterma.



Esprimiamo la relazione $L=Q$ sul percorso chiuso, da 1 a 2 e poi da 2 a 1. Prima seguiamo il percorso A-B, poi seguiamo il percorso A-C.

$$Q_{12A} + Q_{21B} = L_{12A} + L_{21B}$$

Ripetiamo l'uguaglianza sul secondo percorso:

$$Q_{12A} + Q_{21C} = L_{12A} + L_{21C}$$

Sottraiamo la seconda alla prima:

$$Q_{21B} - Q_{21C} = L_{21B} - L_{21C}$$

Che può essere riscritta come:

$$Q_{21B} - L_{21B} = Q_{21C} - L_{21C}$$

Ossia:

$$(Q - L)_{21B} = (Q - L)_{21C}$$

Che in termini matematici equivale a dire che la grandezza (Q-L) non dipende dal percorso compiuto, cioè è una funzione di stato. Quindi questo è il termine generale che deve stare a sinistra della prima equazione, e che uguaglia ΔU . Ora abbiamo una funzione di stato a sinistra e a destra della equazione.

La formulazione del primo principio è attribuita a Julius Mayer:

$$Q - L = \Delta U$$

Esprimibile anche nella forma:

$$Q - L - \Delta U = 0$$

Un sistema termodinamico può scambiare energia come calore e lavoro, ma la somma delle energie vale zero. I due passaggi che abbiamo descritto all'inizio sono solo casi del primo principio espresso nella forma più generale.