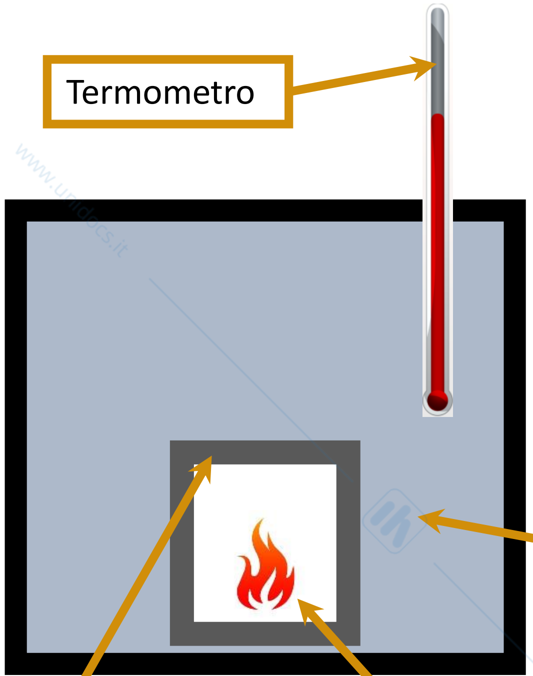
Verso il Primo Principio: Energia interna e calore

Consideriamo un dispositivo come quello in figura:

Termometro



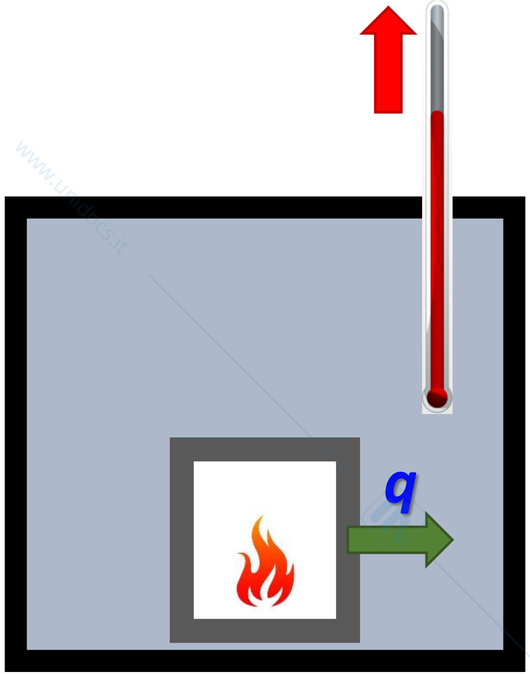
Ambiente:
contenitore munito di pareti adiabatiche e riempito con un fluido, ad es. H_2O o con un gas

Sistema:
contenitore indeformabile (in modo che il volume sia costante) munito di pareti diatermiche

Reazione esotermica (che libera calore) all'interno del sistema, es:

$$(NH_2)_2CO_{(s)} + 3/2O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} + N_{2(g)}$$

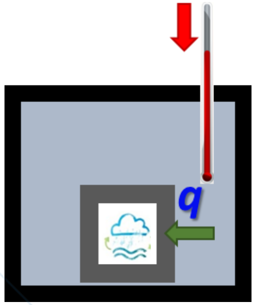
Verso il Primo Principio: Energia interna e calore



E' evidente che nelle condizioni descritte il calore ***q*** prodotto dal processo esotermico viene spontaneamente trasferito **dal sistema all'ambiente** circostante, la cui temperatura aumenta in conseguenza.

Se esprimiamo il contenuto energetico del sistema introducendo una grandezza (funzione) termodinamica detta ***energia interna U***, possiamo concludere che a seguito del trasferimento di calore il sistema ha subito una ***variazione di energia interna*** $\Delta U = U_f - U_i$ (in questo caso una diminuzione) che eguaglia il calore trasferito all'ambiente:

$$\Delta U = q$$



Nel caso di un ***processo endotermico*** (che assorbe calore, come ad esempio la vaporizzazione di un liquido) il calore fluirebbe dall'ambiente al sistema, con conseguente diminuzione della temperatura del primo.

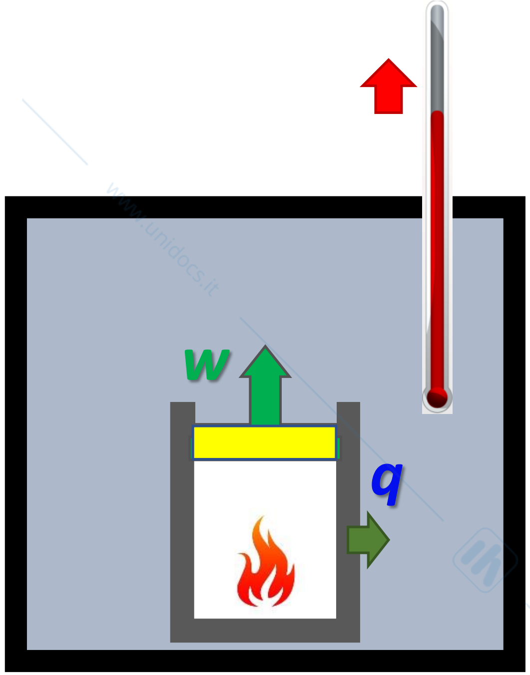
Per distinguere la direzione del flusso, assegniamo al calore un *segno* sulla base della seguente convenzione (detta 'egoistica' perché privilegia il 'punto di vista del sistema'):

- se il flusso di *q* è **dal sistema all'ambiente →** $q < 0$
- se il flusso di *q* è **dall'ambiente al sistema →** $q > 0$

Si noti che per il sistema nel primo caso si ha una diminuzione di *U*, e nel secondo un aumento.

Avremo quindi che per un processo esotermico $q < 0$ e $\Delta U < 0$, per un processo endotermico $q > 0$ e $\Delta U > 0$.

Verso il Primo Principio: Energia Interna e Lavoro



Nel caso precedente l'aumento di pressione all'interno del sistema, conseguente al rilascio dei gas di combustione, non ne poteva variare le dimensioni: la trasformazione avveniva quindi a V = costante (trasformazione *isocora*).

Se una delle pareti viene sostituita da un pistone mobile tale vincolo viene a cadere.
In questo caso il sistema trasferisce energia all'ambiente sia sotto forma di calore (q) che di lavoro di espansione ($w = - P\Delta V$).

La variazione di energia interna $\Delta U = U_f - U_i$ è quindi data da:

$$\Delta U = q + w = q - P\Delta V$$

Si noti che in questo caso quello che non varia nel sistema è la pressione: si tratta quindi di un processo *isobaro*.

Anche per il lavoro vale la convenzione egoistica:

- se w è lavoro compiuto **dal sistema contro l'ambiente → $w < 0$**
- se w è lavoro compiuto **dall'ambiente sul sistema → $w > 0$**

Primo Principio della Termodinamica

L'energia può assumere varie forme (termica, chimica, elettrica, ecc.) e anche il lavoro può esplicarsi in modi diversi: *lavoro di espansione* (o *compressione*), *chimico*, *elettrico*, *ecc*.
L'espressione:

$$\boxed{\Delta U = q + w}$$

assume quindi un significato generale, la cui enunciazione costituisce il:

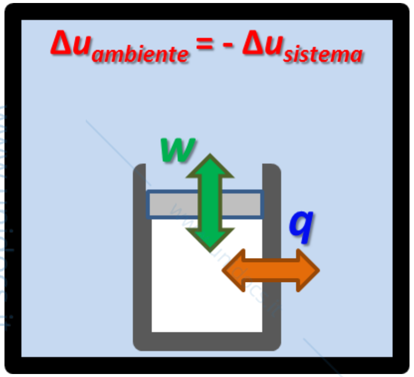
Primo Principio della Termodinamica

La variazione di energia interna di un sistema a seguito di una qualsiasi trasformazione eguaglia la somma (algebrica) del calore trasferito e del lavoro svolto

Da quanto detto risulta ovvio che:

- per un processo a V costante $\Delta U = q$
- per un processo adiabatico $\Delta U = w$
- Per un sistema all'equilibrio $\Delta U = 0$

Il Primo Principio e il Principio di Conservazione dell'Energia



Da quanto visto finora risulta evidente che ad ogni variazione di energia del *sistema* corrisponde una variazione uguale e contraria dell'energia dell'*ambiente*:

$$\Delta U_{ambiente} = - \Delta U_{sistema}$$

Se consideriamo l'insieme dei due come un *sistema isolato*, la variazione totale di energia risulta essere sempre nulla:

$$\Delta U_{tot} = \Delta U_{ambiente} + \Delta U_{sistema} = 0$$

Il Primo Principio della Termodinamica implica che l'energia di un sistema isolato sia costante.

In altri termini, il Primo Principio non è altro che l'enunciazione, in una forma particolarmente utile per le applicazioni pratiche, del ***Principio di Conservazione dell'Energia***.

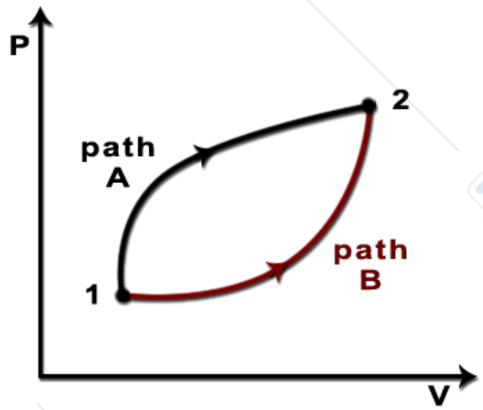
Alcuni spunti di riflessione:

- Il nostro *Universo*, per quello che ne sappiamo, è un sistema isolato: non c'è nulla al di fuori di esso e se qualcosa c'è (altri universi paralleli?) non sembrano esistere canali di comunicazione e/o di scambio. Per il Primo Principio l'energia del *nostro Universo* non è quindi cambiata dalla sua creazione ad oggi, e non cambierà fino alla sua fine (qualsiasi essa sarà).
- L'energia non si può né creare né consumare: si può solo trasformare (ad esempio da chimica ad elettrica) e/o trasferire (ad esempio come flusso di fotoni dal sole alla terra). Non c'è possibilità di '*scoprire*' nuove fonti energetiche! Al massimo possiamo sperare di trovare nuovi modi, più efficienti, per *trasformare* e *trasferire* l'energia.
- Posto che l'energia si conservi, il Primo Principio sembra non porre limiti ai cammini attraverso cui un sistema può evolvere: qualsiasi *trasformazione* potrebbe in teoria essere *spontanea* e *reversibile* (ad esempio una palla che cade da un tavolo potrebbe spontaneamente, senza "aiuto" esterno, rimbalzare reversibilmente, senza mai fermarsi, dal pavimento fino all'altezza del tavolo e viceversa...). Come vedremo, è il Secondo Principio ad imporre le condizioni per cui questo non si verifica.

Funzioni di Stato

Nell'enunciazione in forma matematica del primo principio, $\Delta U = q + w$, si è usata una lettera maiuscola per l'energia interna (U) e lettere minuscole per rappresentare il lavoro (w) e il calore (q).

Questa simbologia non è casuale: in termodinamica infatti l'uso della lettera maiuscola è riservato alle grandezze che, come l'energia interna, sono ***Funzioni di Stato***, ovvero ***grandezze la cui variazione dipende solo dallo stato iniziale e finale di una trasformazione e non dal cammino fisico attraverso cui questa si realizza***.



$\Delta X_{path\ A} = \Delta X_{path\ B}$?

Si: ***X*** è Funzione di Stato

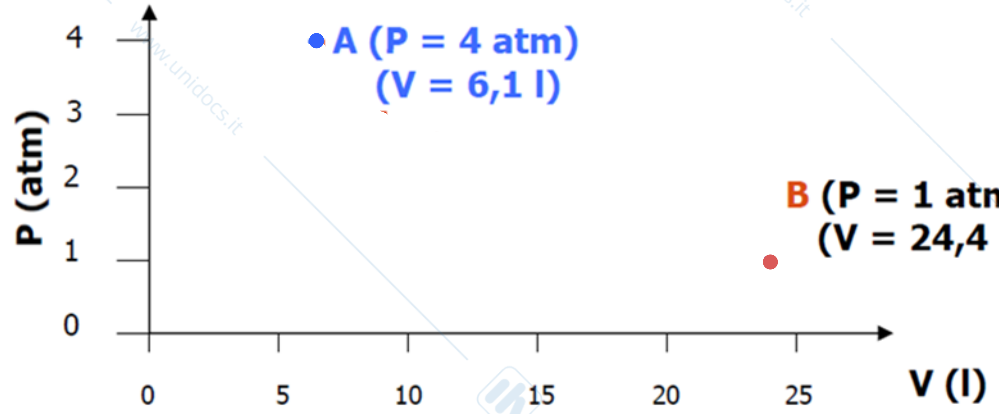
No: ***X*** non è Funzione di Stato

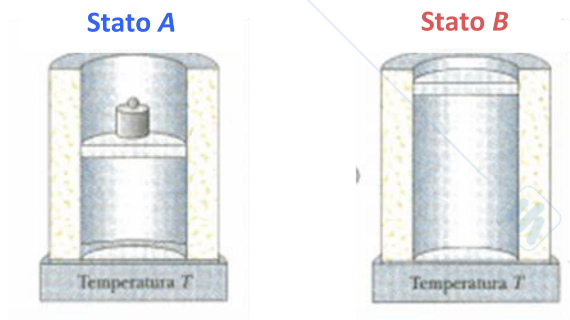
Verifichiamo ora con un semplice esempio che effettivamente:

- ***U è una Funzione di Stato*** (non dipende dal cammino della trasformazione)
- ***q e w non sono Funzioni di Stato*** (dipendono dal cammino della trasformazione)

Per farlo calcoliamo e confrontiamo i valori che le tre funzioni (U, q, w) assumono a seguito dell'espansione **isoterma** di un gas ideale realizzata attraverso cammini diversi.

Funzioni di Stato





Consideriamo una mole di un gas perfetto in uno stato iniziale a 4 atm e 298 K. Per la legge dei gas perfetti, il suo *V* sarà:

$$V = \frac{nRT}{P} = (0.08206\, l\ atm\ mol^{-1}\ K^{-1})\frac{298\ K}{4\ atm} = 6.1\ l$$

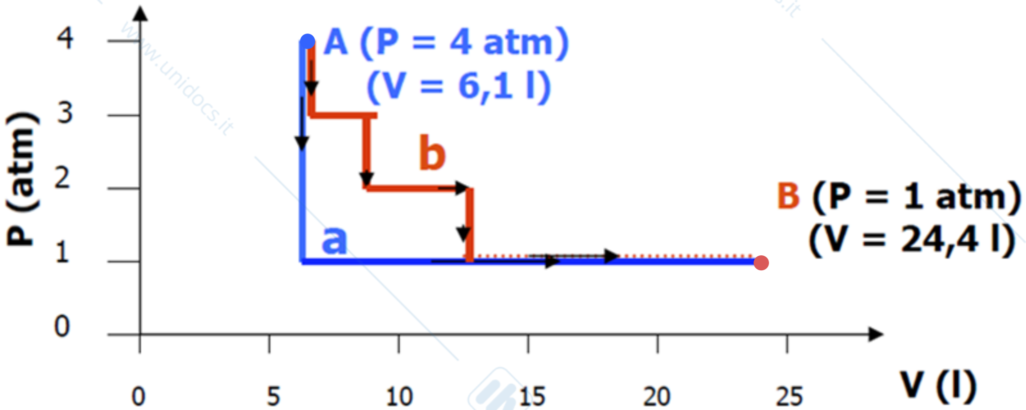
Immaginiamo che nello stato finale sia ancora a 298 K, ma ad 1 atm. Il *V* corrispondente a questo stato sarà (come ovvio. Perché):

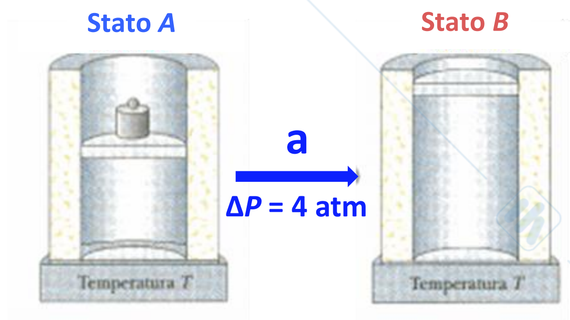
$$V = \frac{nRT}{P} = (0.08206\, l\ atm\ mol^{-1}\ K^{-1})\frac{298\ K}{1\ atm} = 24.4\ l$$

Possiamo immaginare di realizzare la trasformazione dallo stato iniziale A a quello finale B attraverso successioni diverse di riscaldamenti/raffreddamenti e/o compressioni/espansioni.

Funzioni di Stato

Scegliamo i due particolari percorsi A e B in figura, in cui la trasformazione è isoterma (a T costante) e realizzata attraverso brusche variazioni di pressione (ad esempio togliendo dei pesi che comprimono il gas agendo su un pistone mobile, come in figura).





Percorso A: Brusca riduzione di P da 4 a 1 atm → il gas risponde espandendosi da 6.1 a 24.4 l.

Il gas compie un lavoro pari a: $w = -P\Delta V = -(1\ atm)\frac{101{,}325\ Nm^{-2}}{1\ atm}(18.3\ l)\frac{10^{-3}\ m^3}{1\ l} = -1850\ J$

Per mantenere costante la T del gas, l'ambiente deve cedergli una corrispondente quantità di energia come calore: $q = +1850\ J$

Quindi, per il ***Percorso A***: $\boldsymbol{\Delta U = 0,\ \ q = +1850\ J,\ \ w = -1850\ J}$

Percorso B: Tre successive riduzione di P di 1 atm ciascuna → il gas reagisce con tre espansioni successive che lo portano rispettivamente a 8.1, 12.2 e 24.4 l (valori che si ricavano facilmente ricordando che in condizioni isoterme $PV = cost$).

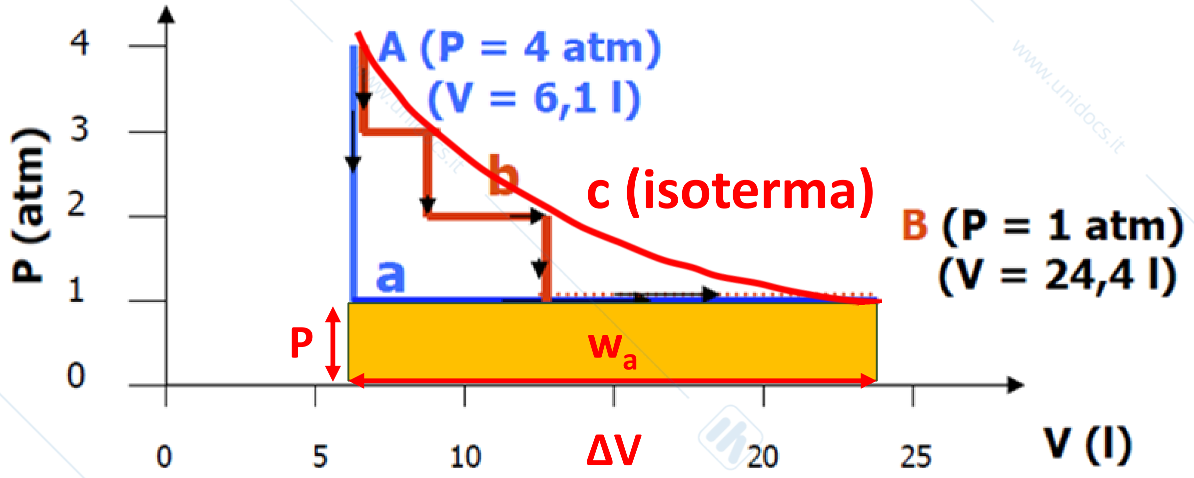
Il lavoro è ora: $w = -P\Delta V = -[(3\ atm)(2.0\ l) + (2\ atm)(4.1\ l) + (1\ atm)(12.2\ l)\frac{101{,}325\ Nm^{-2}}{1\ atm}\frac{10^{-3}\ m^3}{1\ l} = -2670\ J$

Per mantenere costante la T del gas, l'ambiente deve cedergli una corrispondente quantità di calore: $q = +2670\ J$

Quindi, per il ***Percorso B***: $\boldsymbol{\Delta U = 0,\ \ q = +2670\ J,\ \ w = -2670\ J}$

CVD la variazione di U è la stessa per i due cammini, e U è quindi una funzione di stato, mentre q e w sono significativamente diversi, e non sono quindi funzioni di stato.

Alcune importanti considerazioni: trasformazioni irreversibili

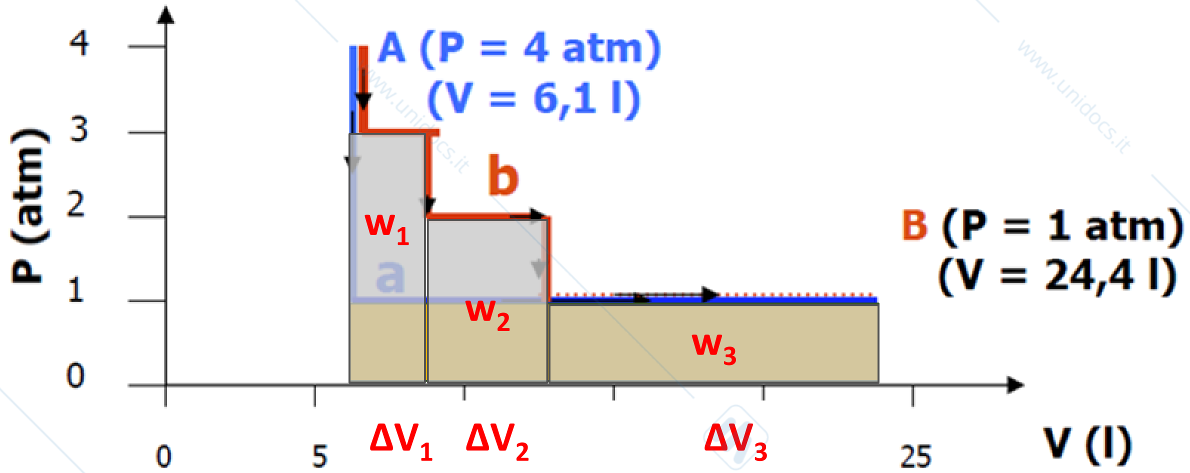


Consideriamo il cammino (a):

1. il lavoro del sistema dipende dal solo tratto orizzontale della "curva" che descrive la trasformazione (nel tratto verticale ΔV=0 e quindi $w = P\Delta V$=0!)
2. il prodotto $P\Delta V$, e quindi w, equivale all'area del rettangolo sotteso dal tratto orizzontale
3. i punti iniziale (A) e finale (B) della trasformazione corrispondono a stati di equilibrio del gas (appartengono ad una sua isoterma); non è così per il punto all'incrocio dei tratti verticale e orizzontale, che descrive uno stato in cui P e V non soddisfano la legge di Boyle → la **trasformazione** secondo il cammino (a) è ***di non equilibrio***
4. la **trasformazione** è anche ***irreversibile*** dal momento che una volta espanso, e si trova nelle condizioni descritte dal punto B, il gas non può ritornare <u>spontaneamente</u> alle condizioni del punto A (per comprimerlo è necessario intervenire dall'esterno compiendo lavoro)*

* Altri esempi di processi irreversibili sono la caduta di un grave, il trasferimento di calore da un corpo caldo ad uno freddo, la fusione del ghiaccio a 25 °C, il mescolamento di un mazzo di carte, la dissoluzione di un soluto in un solvente, ecc. In tutti questi casi, quella descritta possiamo individuare una direzione di 'naturale' o 'spontanea' evoluzione del sistema.

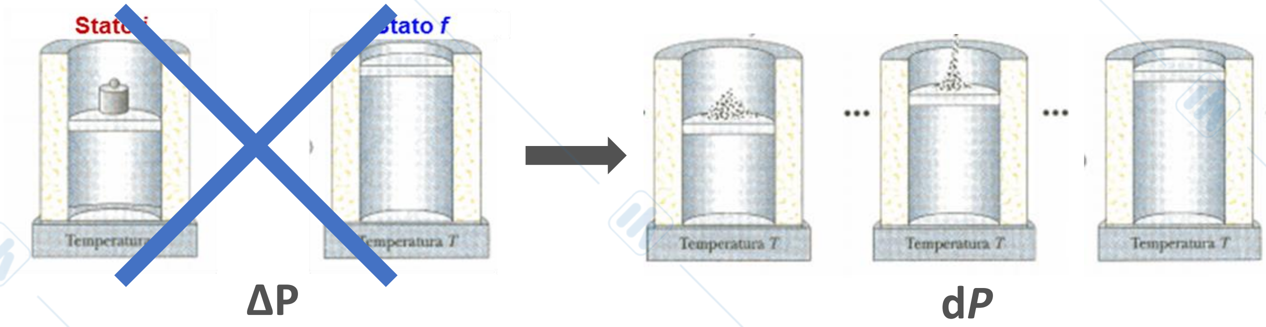
Alcune importanti considerazioni: trasformazioni irreversibili



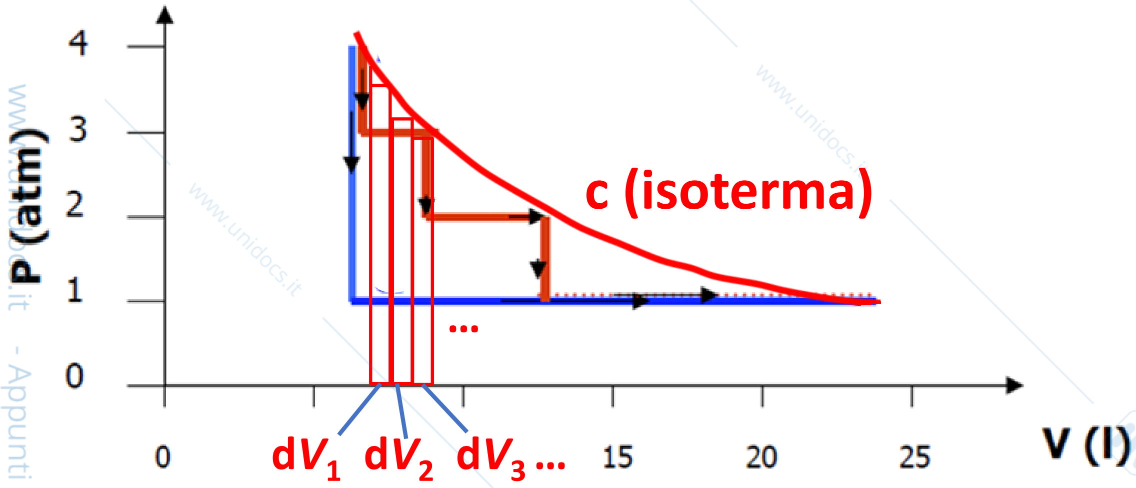
Consideriamo ora il cammino (b). Valgono le stesse considerazioni fatte per il percorso (a).
Il lavoro è in questo caso dato dalla somma delle aree dei tre rettangoli sottesi dai tre tratti orizzontali della curva: $\boldsymbol{w_b = w_1 + w_2 + w_3}$.
E' anche "graficamente" evidente che $\boldsymbol{w_b > w_a}$, il che dimostra ancora una volta che **il lavoro non è una funzione di stato**.

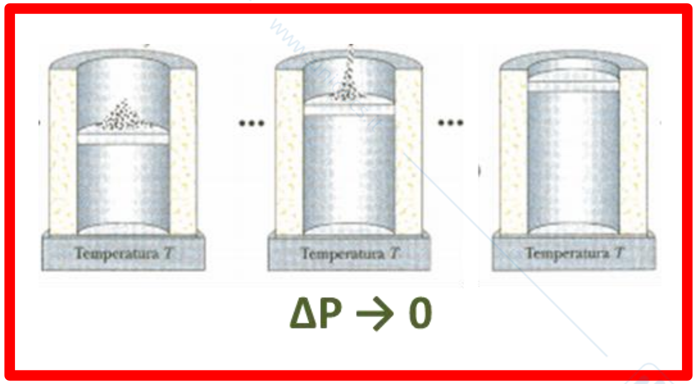
A questo punto viene spontaneo chiedersi:
cosa succede se le variazioni di P (ΔP), e in conseguenza le ΔV, diventano così piccole da tendere a zero (diventano cioè infinitesime, tanto da poter essere descritte matematicamente non come differenze finite, ma attraverso dei differenziali **d*P*** e **d*V***)? …

operativamente:



Alcune importanti considerazioni: trasformazioni reversibili

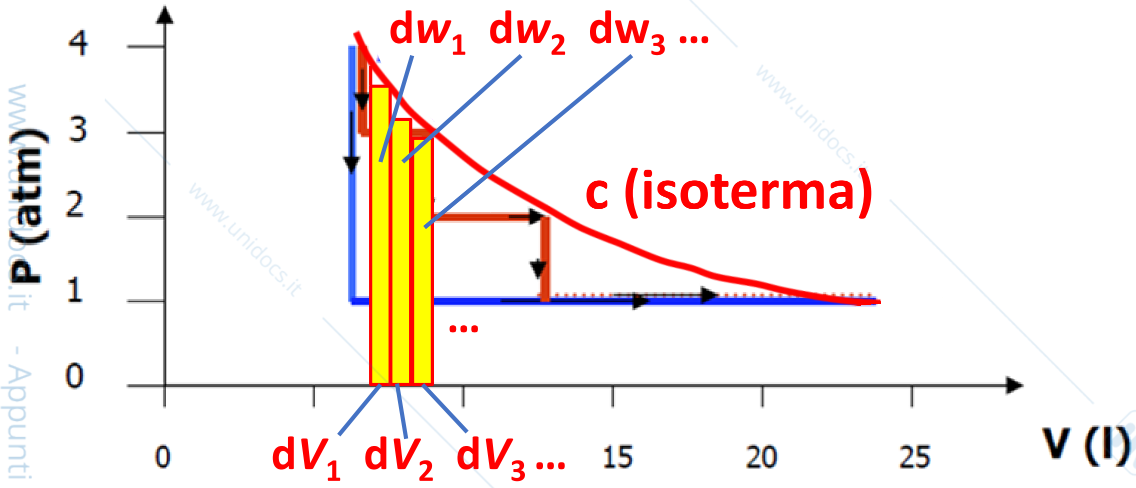


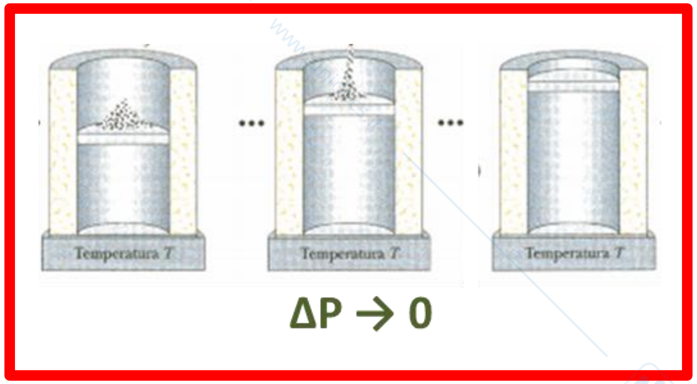


… appare evidente che i punti che rappresentano ciascuno stadio della trasformazione approssimano, fino a coincidere con essi, quelli dell'isoterma del gas. Come sappiamo l'isoterma descrive situazioni di equilibrio (valori di *P* e *V* che obbediscono alla legge di Boyle).
Se le variazioni delle variabili che descrivono la transizione del sistema sono infinitesime avremo quindi che:

1. nel corso della trasformazione dallo stato iniziale a quello finale il sistema può essere considerato, istante per istante, in equilibrio con l'ambiente. Questo significa che qualunque fluttuazione che lo allontanasse dall'equilibrio verrebbe spontaneamente annullata con l'immediato ritorno allo stato iniziale.
2. La trasformazione nel suo complesso può essere descritta attraverso una successione di stati di equilibrio.

In casi di questo tipo si parla di ***Trasformazione*** o ***Processo Reversibile***.

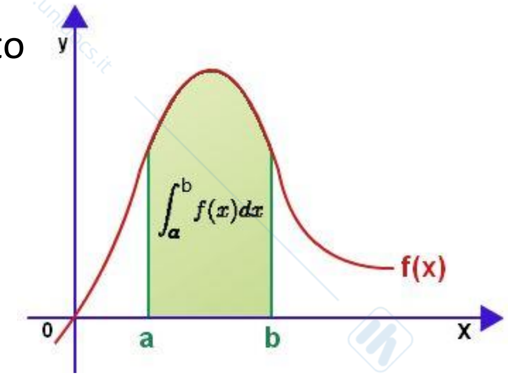




Il lavoro è quindi dato da una somma di termini infinitesimi, che dal punto di vista matematico non è nient'altro che l'integrale della funzione che descrive l'isoterma:

$$w_{rev} = dw_1 + dw_2 + dw_3 \ \dots = -PdV_1 - PdV_2 - PdV_3 \ \dots = -\int_i^f PdV$$

Com'è noto, l'integrale definito di una funzione, in questo caso $V \equiv V(P)_{n,T}$, è dato dall'area sottesa dalla curva che la rappresenta.



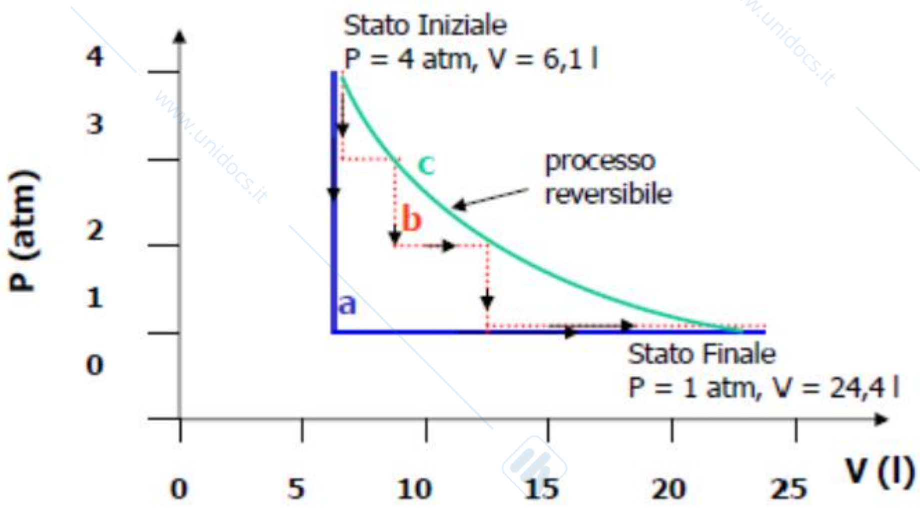
Poiché l'area sottesa dall'isoterma (che descrive un cammino reversibile è maggiore di quella associata a qualsiasi altra trasformazione (non reversibile), giungiamo alla conclusione (generalizzabile a qualsiasi tipo di trasformazione) che:

in una trasformazione il massimo lavoro si ottiene quando questa si realizza attraverso un percorso reversibile. In sintesi, vale sempre che: $w_{rev} > w_{irrev}$ e $w_{rev} = w_{max}$.

E' facile immaginare che la stessa cosa valga per il calore.

Lavoro massimo di una trasformazione

Il calcolo porta alla stessa conclusione:



Abbiamo già visto che per i due percorsi irreversibili A e B:

A. $\Delta U = 0$, $w = -1850$ J, $q = 1850$ J

B. $\Delta U = 0$, $w = -2670$ J, $q = 2670$ J

Quale sarà il lavoro lungo il percorso reversibile?

L'espansione che si realizza lungo gli stati di equilibrio rappresentati dai punti della curva *PV* è la somma di stadi infinitesimi per ciascuno dei quali il sistema compie un lavoro infinitesimo d*w* = -*P*d*V*. Il lavoro nel passaggio dallo stato iniziale a quello finale è quindi:

$$w = \int_{V_i}^{V_f} dw = \int_{V_i}^{V_f} -PdV = \int_{V_i}^{V_f} -\frac{nRT}{V}dV = -nRT\int_{V_i}^{V_f}\frac{1}{V}dV = -nRT\,[lnV]_{Vi}^{Vf} \quad = -nRT\ln\frac{V_f}{V_i}$$

ovvero:

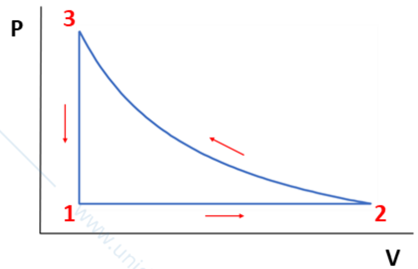
$$w = -(1\,mol)(8.314\,Jmol^{-1}K^{-1})(298\,K)ln4 = \mathbf{-3440\,J}$$

In un processo reversibile il sistema compie il massimo lavoro possibile e gli si può trasferire la massima quantità di calore.

Qualsiasi processo irreversibile comporta quantità di lavoro e calore minori.

Esercizi

1. Trasferendo calore ad un sistema, la sua energia interna aumenta di più se il processo avviene a: (i) volume costante, (ii) pressione costante, (iii) è lo stesso nei due casi.
2. Cosa possiamo dire a proposito del calore scambiato nella compressione reversibile di un gas ideale?
3. Come cambia l'energia interna di un sistema chiuso e indeformabile al cui interno venga bruciato del combustibile?
4. Cosa si può dire dell'energia interna di un sistema isolato?
5. 0,818 moli di un gas ideale a 25 °C e 1 atm occupano un volume di 2 l. Quanto calore e quanto lavoro implica la loro espansione isobara fino ad un volume di 8 l? Di quanto varia l'energia interna?
6. Qual è il lavoro svolto nella espansione isoterma e reversibile di 0.5 moli di un gas ideale da 10 a 20 l a 30°C?
7. 5 g di ghiaccio secco (CO_2 solida) vengono sigillati in un contenitore rigido dal volume di 30 ml. (a) Quale pressione si raggiunge nel contenitore se il giaccio secco sublima completamente? (b) Assumendo che la sublimazione avvenga anziché nel contenitore rigido in un cilindro munito di un pistone mobile, quale è il lavoro di espansione del gas a pressione atmosferica?
8. Una certa quantità di azoto che occupa un volume iniziale di 0.03 m^3 alla pressione di 1.4 bar viene sottoposta al ciclo di trasformazioni reversibili rappresentato in figura e costituito da: un'espansione isobara (tratto 1 → 2) che ne porta il volume a 0.10 m^3; una compressione isoterma (tratto 2 → 3) che ne ripota il volume al valore iniziale; una compressione isocora (tratto 3→ 1) che ne riporta la pressione al valore iniziale. A quanto ammonta il lavoro totale?



9. Due moli di gas di un gas perfetto occupano un volume di 4.00 l alla temperatura di 100 °C (stato *A*). Il gas viene sottoposto in condizioni reversibili ad un ciclo chiuso costituito da: a) un'espansione isoterma dallo stato *A* ad uno stato *B* in cui raggiunge un volume di 8.00 l; b) un stadio di raffreddamento a volume costante da *B* a *C* che ne abbassa la temperatura a 20 °C; c) una compressione isoterma da *C* a *D* che riporta il volume al valore iniziale; d) un riscaldamento in condizioni isocore da *D* a *A* che riporta la temperatura a 100 °C. Dopo aver schematicamente rappresentato il ciclo in un diagramma *PV*, si calcolino: (i) il lavoro totale e la variazione di energia interna del gas al termine del ciclo; (ii) il calore scambiato nel tratto *AB*; (iii) la variazione di energia interna nel tratto *DA* e (iv) la pressione massima raggiunta dal gas durante il ciclo.