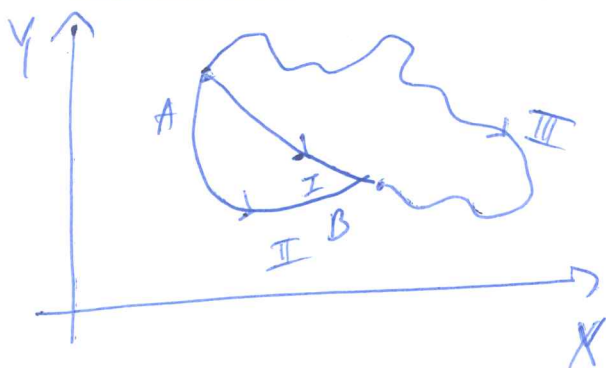


$W_{ad}$ : lavoro eseguito dal sistema termodinamico sull'ambiente andando da stato di equilibrio A a B

Empiricamente:

il lavoro eseguito dal sistema/sul sistema nel passare da uno stato di equilibrio a un altro è indipendente dalla specifica trasformazione, ma solo dagli stati iniziale e finale, se eseguito in condizioni adiabatiche



$$W_{ad,I} = W_{ad,II} = W_{ad,III}$$

### Energia interna

Analogamente al caso delle forze conservative in meccanica definiamo una nuova grandezza scalare funzione solo delle coordinate di partenza e arrivo tale che

$$U: \text{energia interna (senza significato meccanico)} \quad \boxed{\Delta U \equiv -W_{ad}} \quad [J]$$

segno "-": lavoro positivo eseguito dal sistema sull'ambiente  $\rightarrow \Delta U < 0$

U: funzione di stato (funzione delle coordinate termodinamiche degli stati di equilibrio)

Nota: U definito a meno di costante additiva arbitraria  $\rightarrow$  ci interessa solo  $\Delta U!$

# Calore

Se facciamo esperimenti simili al caso adiabatico ma permettendo contatto termico con l'esterno. Empiricamente:

$W_{A \rightarrow B}$  allora dipende dal tipo di trasformazione,  $\neq W_{ad}$ !

$Q$ : calore assorbito da sistema termodinamico nell'andare da A a B

$$\boxed{Q \equiv W - W_{ad}} \quad [J]$$

$$W > W_{ad}$$

$$Q > 0$$

assorbimento termico  
~~sistema ha assorbito calore~~

$$W < W_{ad}$$

$$Q < 0$$

cessione termica  
~~sistema ha ceduto calore~~

$Q$ : "energia scambiata termicamente"

Anche senza effettuare lavoro, il sistema può modificare la sua energia interna interagendo termicamente con il mondo esterno

Se  $W=0$

$$Q = -W_{ad} = \Delta U$$

$\rightarrow Q > 0$  assorbimento  $\rightarrow \Delta U > 0$

$\rightarrow Q < 0$  cessione  $\rightarrow \Delta U < 0$

Quindi calore = variazione di energia interna di sistema che non compie lavoro

Primo principio della termodinamica

valido per qualsiasi

Esiste una funzione di stato  $U$ , costante se il sistema è isolato:

$$\boxed{\Delta U = Q - W}$$

-termicamente ( $Q=0$ )

-dinamicamente ( $W=0$ )

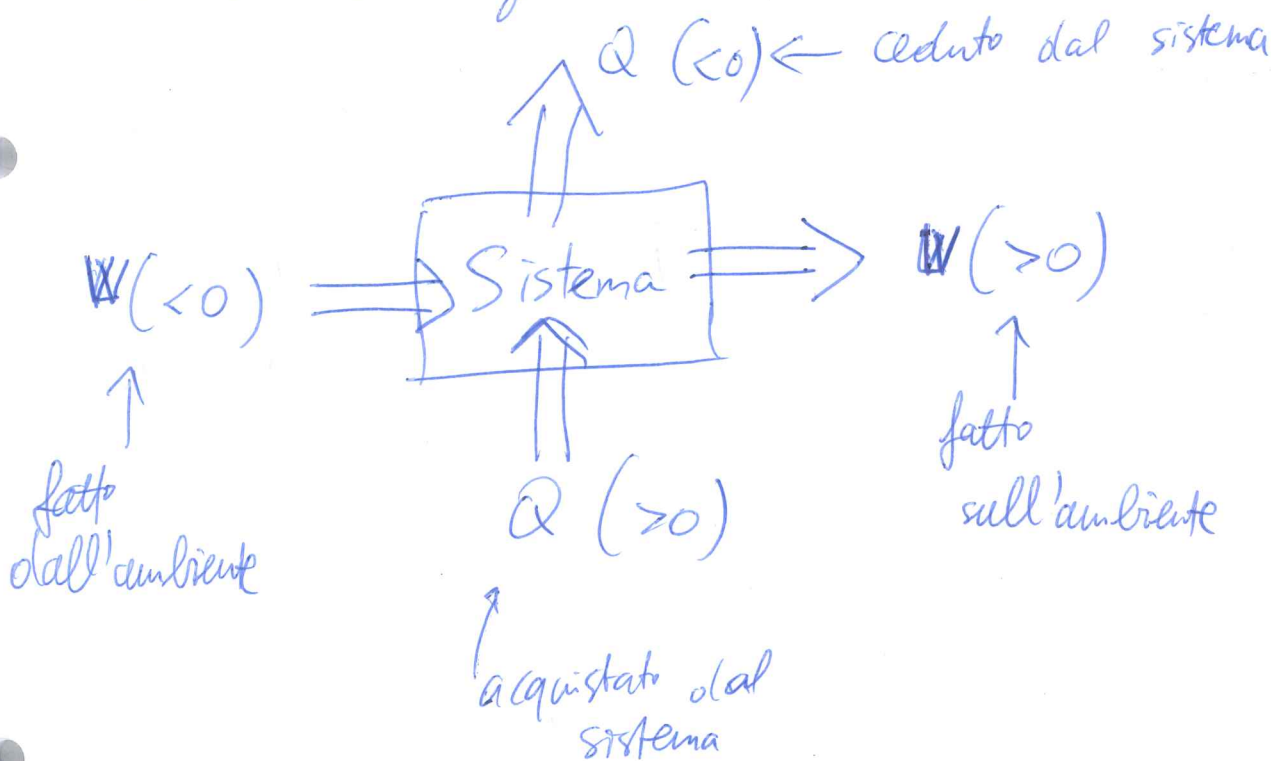
Nota:  $Q$  e  $W$  hanno solo senso in relazione a trasformazioni!  
 ↳ Non sono funzioni di stato

Infatti si parla di  $\Delta U$

Primo principio di fatto generalizza conservazione dell'energia  
 (applicabile ed es. ad attrito)

Conseguenza: moto perpetuo di prima specie vietato

Convenzione di segni



$$\Delta U = Q - W$$

Calore "rechio", caloria, capacità termica

Storicamente calore definito dal concetto di caloria

"Fluido" calorico (qualsiasi cosa fosse)

$$Q = C \Delta T$$

↑ causa
↙ capacità termica  
↑ effetto

caloria: quantità di calore necessaria a variare

di  $1^\circ\text{C}$  (da  $14.5^\circ\text{C}$  a  $15.5^\circ\text{C}$ ) 1g di  $\text{H}_2\text{O}$  a  $P=1\text{atm}$ .

$C \propto m, n$

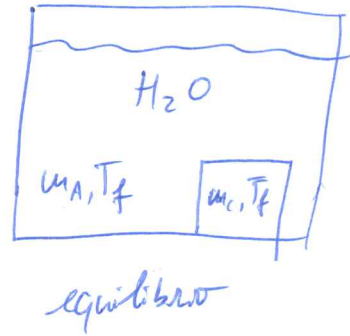
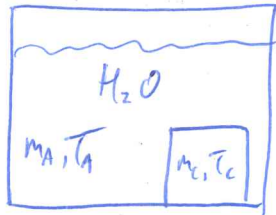
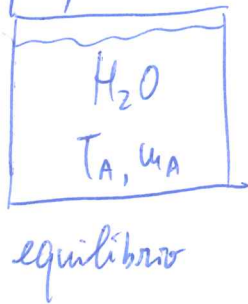
$$Q = C \Delta T = mc \Delta T$$

capacità termica →  $C = m c$  calore specifico

Calore specifico di  $H_2O$  a  $20.5^\circ C$  e 1 atm  $\approx 1$  per definizione

$$c = \frac{1 \text{ cal}}{g \cdot ^\circ C} = \frac{1 \text{ kcal}}{kg \cdot ^\circ C} = 1 \frac{\text{kcal}}{kg \cdot K}$$

Calorimetro: si può usare per misurare calori specifici  
(ad acqua)



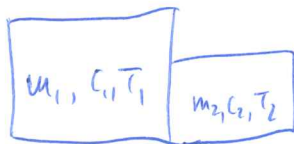
$$m_A c_A (T_f - T_A) = m_C c_C (T_f - T_C) \Rightarrow c_C = \frac{m_A c_A (T_f - T_A)}{m_C (T_f - T_C)}$$

$$|Q|_{H_2O \rightarrow C} = |Q|_{C \rightarrow H_2O}$$

$$\begin{matrix} \text{L} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{matrix} \rightarrow c = c_A \frac{m_A}{m_C} \frac{T_f - T_A}{T_C - T_f}$$

$T_C > T_A$

Temperatura di equilibrio finale:



$$m_1 c_1 (T_{eq} - T_1) = -m_2 c_2 (T_{eq} - T_2)$$

$$m_1 c_1 (T_{eq} - T_1) = m_2 c_2 (T_2 - T_{eq})$$

$$(m_1 c_1 + m_2 c_2) T_{eq} = m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2$$

$$\Rightarrow T_{eq} = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}$$

media pesata delle temperature individuali

"pesi" =  $m c$

Generalizzazione

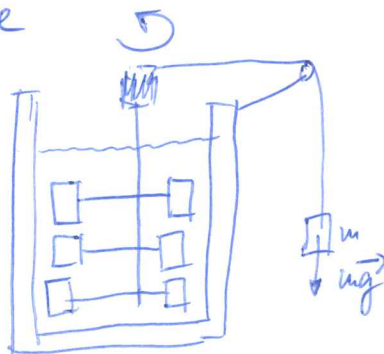
$$T_{eq} = \frac{\sum_i m_i c_i T_i}{\sum_j m_j c_j}$$

Con questa definizione si può verificare empiricamente che

- in trasformazioni termodinamiche tra stati di equilibrio  
l'energia  $Q-W$  non dipende dalla trasformazione ma solo  
dagli stati iniziale / finale  $\rightarrow \Delta U = Q - W$  ~~funzione di stato~~

Allora serve che  $[Q] = J \rightarrow$  equivalenza meccanica del calore

Esperimento di Joule



~~In assenza di lavoro~~  $1 \text{ cal} = 4.186 \text{ J}$

Definizione di caloria esiste ancora solo per motivi storici

- Esperimenti come quello di Joule escludono l'idea di fluido calorico, supportando l'idea che invece il lavoro e il calore sono due facce della stessa medaglia e possono essere usati per variare l'energia interna di un sistema

Primo principio in forma differenziale

Variazioni delle coordinate termodinamiche de facto infinitesime

$$\boxed{dU = \delta Q - \delta W}$$

$dU$  : differenziale esatto

$$dU = \sum_i \left. \frac{\partial U}{\partial x_i} \right|_{x_j = \text{const}} dx_i$$

- $\delta Q$  e  $\delta W$  però non sono differenziali esatti, semplicemente  $Q$  ed scambiati

Non sono variazioni di calore e lavoro (che non esistono)

## Sistemi idrostatici, gas perfetti

Sistema idrostatico: descritto solo da tre coordinate termodinamiche  $P, V, T$

~~Sistema~~ Sistema esercita solo forze di pressione (e occupa tutto  $V$  assegnato)

↓  
Lavoro possibile solo variando il volume a disposizione



$$F_i = PA_i$$

In seguito a variazione volume  $\rightarrow \delta W_i = F_i ds_i = PA_i ds_i = P dV_i$

$$\delta W = \sum_i \delta W_i = P \sum_i dV_i = P dV \rightarrow \delta W = P dV$$

Primo principio in forma differenziale per sistema idrostatico

$$\boxed{dU = \delta Q - P dV}$$

$P =$  pressione esterna = pressione interna all'equilibrio

Energia interna  $U = U(P, V, T)$

All'equilibrio  $P, V, T$  non indipendenti ma legati da equazione di stato

$$f(P, V, T) = 0$$

quindi  $U$  è funzione di una qualsiasi coppia di coordinate ( $P/V, P/T, V/T$ )

$$U = U(P, V) = U(P, T) = U(T, V)$$

↳ diversi modi di calcolare i differenziali esatti!