

➤ **Forme di energia**

energia accumulata

energia interna , energia esterna

energia in transito

calore , lavoro

➤ **Calore**

definizione operativa, capacità termica, calori specifici

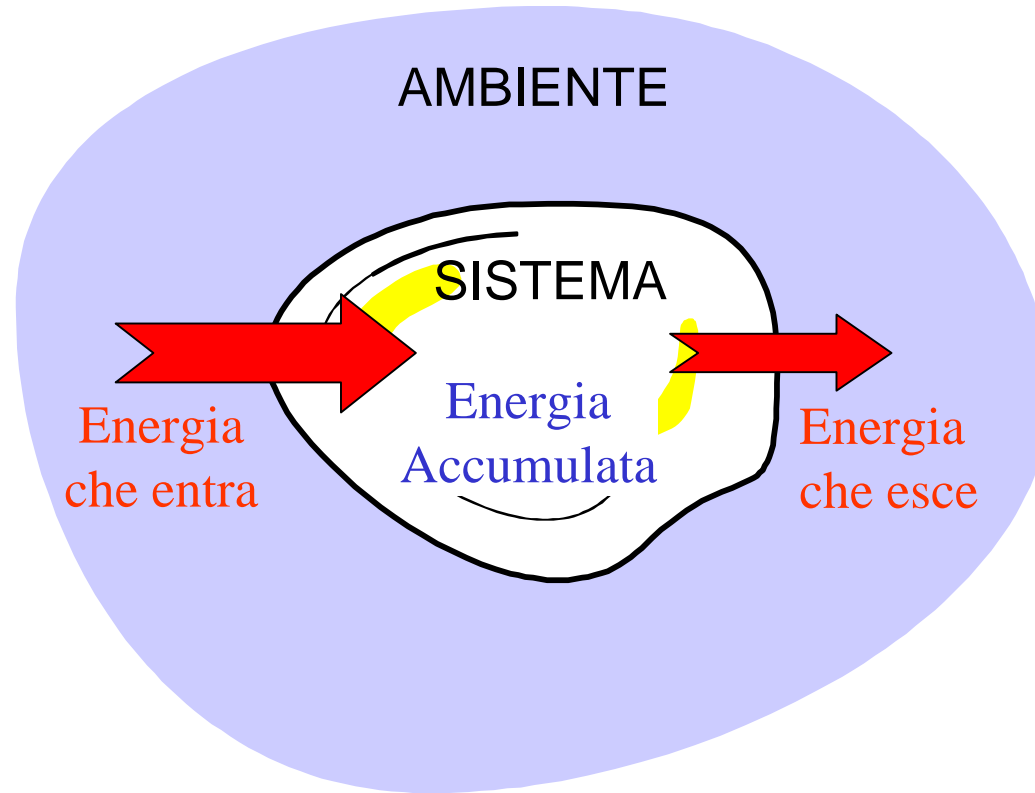
➤ **Lavoro**

lavoro di configurazione, lavoro dissipativo

➤ **Equivalenza Calore - Lavoro**

➤ **Primo principio della termodinamica**

Forme di energia



Energia accumulata = energia immagazzinata dal sistema

$$\Delta \text{Energia accumulata} = \text{Energia in ingresso} - \text{Energia in uscita}$$

Energia accumulata = Energia esterna + Energia interna

Energia esterna

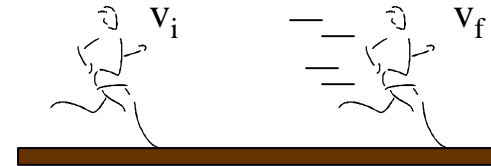
Forme di energia di solito indipendenti dalla T e descritte da parametri misurati rispetto ad un riferimento esterno al sistema.

La termodinamica tratta **variazioni** di energia accumulata dal sistema e non valori assoluti di energia

Energia cinetica

$$\Delta E_k = \frac{m}{2} (v_f^2 - v_i^2)$$

Energia accumulata da un corpo la cui velocità passa da v_i a v_f



Energia potenziale

$$\Delta E_k = mg(h_2 - h_1)$$

Energia potenziale gravitazionale accumulata da un corpo la cui quota passa da dal valore iniziale h_i al valore finale h_f



Altre forme di energia potenziale: elastica, elettrostatica, magnetica,...

Energia interna

energia immagazzinata dalle particelle costituenti il corpo. Questa forma di energia può essere influenzata direttamente da un trasferimento di calore.

L'energia interna può essere accumulata come energia cinetica molecolare, energia vibrazionale delle molecole, energia di legame tra atomi....

Indicatori macroscopici di variazioni di energia interna

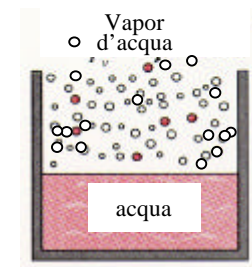
Variazioni di temperatura



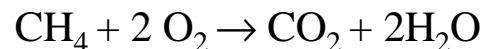
Un corpo caldo ha più energia accumulata di uno freddo

Variazioni di fase

Il vapore a 100 °C ha più energia accumulata dell'acqua alla stessa temperatura



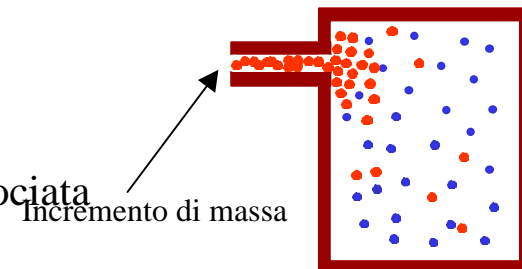
Variazioni di composizione

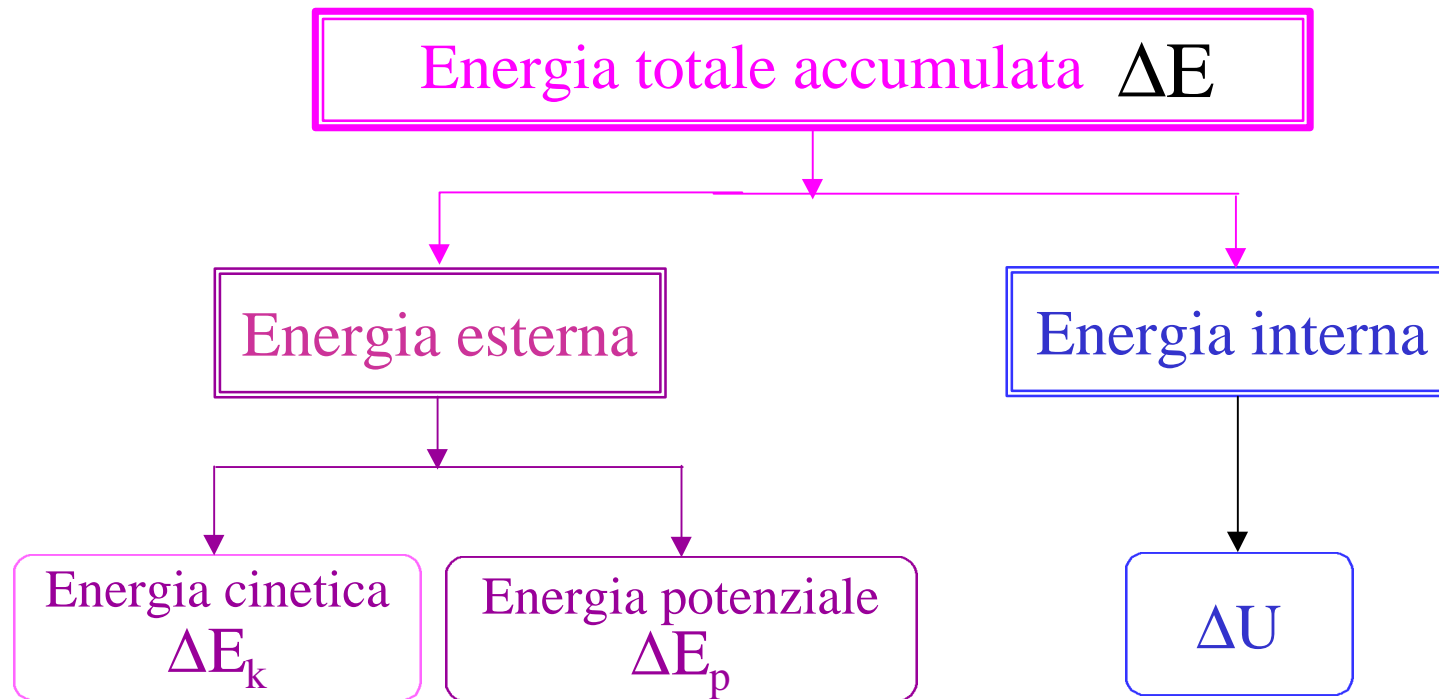


A temperatura ambiente i reagenti di questa reazione hanno più energia interna dei loro prodotti alla stessa temperatura

Variazioni di massa

Un sistema la cui massa aumenta, accumula l'energia interna associata all'incremento di massa.

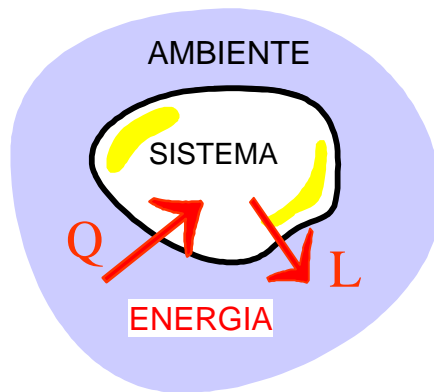




$$\Delta E = \Delta U + \Delta E_k + \Delta E_p$$

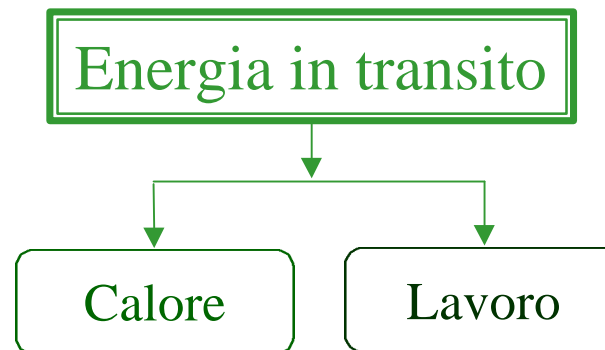
Energia in transito

Certe forme di energia **non** possono essere immagazzinate come tali in un sistema, esse esistono solo *in transito* fra sistema ed ambiente



Energia accumulata = Energia associata a materia

Energia in transito = Energia non associata a trasferimento di materia



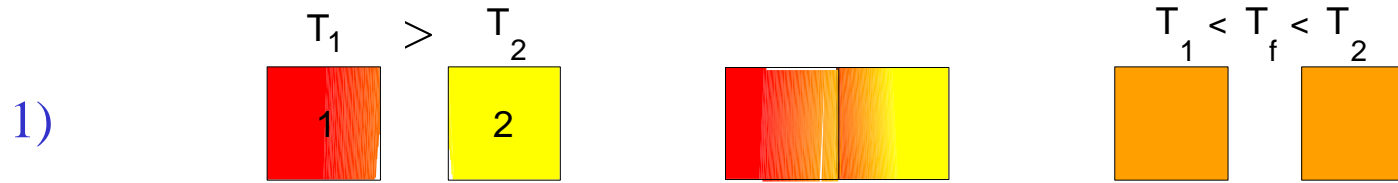
Ogni transito implica l'attraversamento di un confine, nel caso di L e Q esso è costituito dalla superficie di contorno del sistema

Calore e lavoro sono le sole forme di energia che un sistema può scambiare con l'ambiente senza trasferimento di materia.

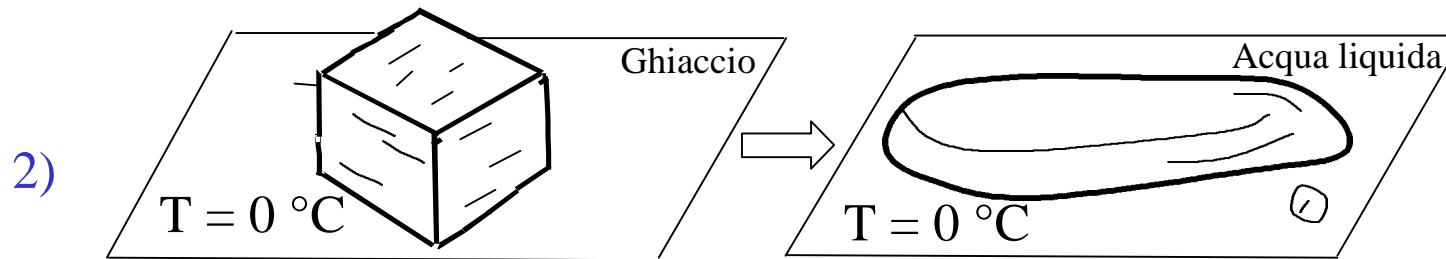
La radiazione è anch'essa una forma di energia in transito

C'è un qualcosa che scorre....

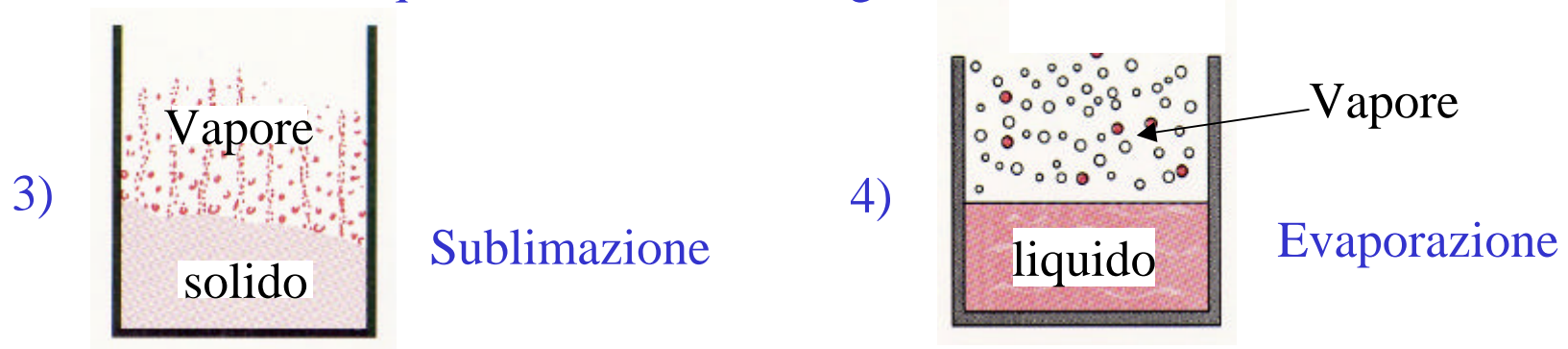
In ciascuno di questi 4 processi c'è un qualcosa che scorre...



Corpo caldo a contatto con un corpo freddo



Liquefazione: cubetto di ghiaccio che fonde



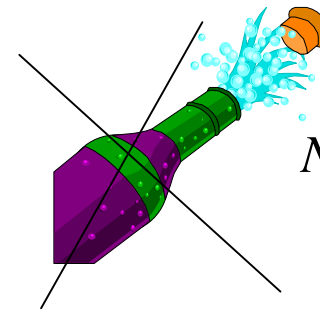
*..... quel qualcosa è denominato **calore**...*

Calore

Il calore è quel tipo di energia che viene scambiata fra corpi in contatto a temperatura diversa o in transizioni di fase.

Il calore trasferito ad un sistema, attraversata la superficie di contorno che separa il sistema dall'ambiente, si trasforma in energia accumulata.

Un sistema non accumula calore
ma accumula energia interna!



*Non contiene
calore!*

Quantità di calore = Energia trasferita da un corpo più caldo ad uno più freddo a seguito della differenza di temperatura senza che, necessariamente sia fatto del lavoro.

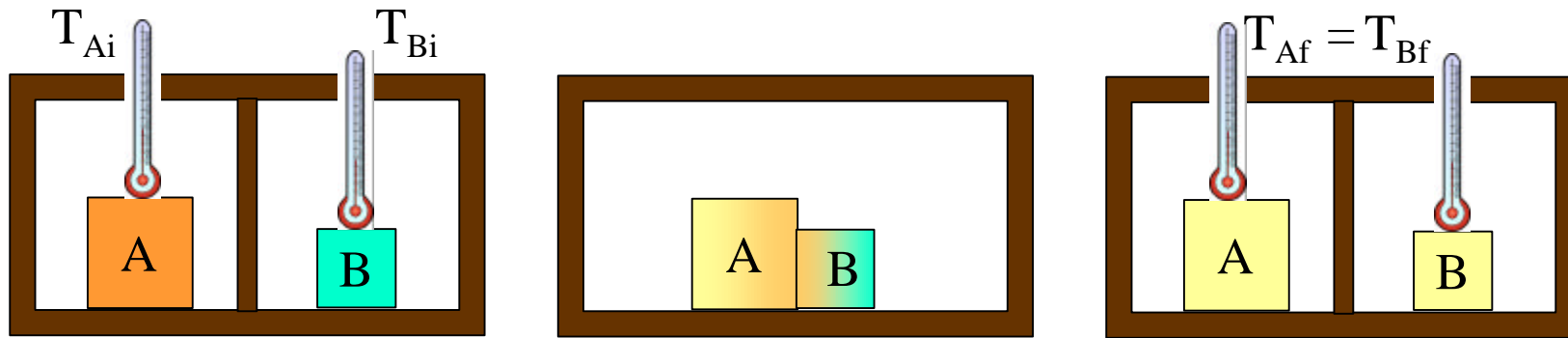
Esistono tre modi di trasferimento del calore:

Conduzione

Convezione

Irraggiamento

Definizione operativa del calore



$T_{Ai} \neq T'_{Ai} \neq T''_{Ai} \neq \dots$; $T_{Bi} \neq T'_{Bi} \neq T''_{Bi} \neq \dots$ ← Temp. iniziali dei due corpi (non molto diverse tra loro).
 Se $T_{Ai} > T_{Bi}$; $T_{Ai} > T_{Af} = T_{Bf}$; $T_{Bf} > T_{Bi}$

$$\frac{|T_{Af} - T_{Ai}|}{T_{Bf} - T_{Bi}} = \frac{|T'_{Af} - T'_{Ai}|}{T'_{Bf} - T'_{Bi}} = \frac{|T''_{Af} - T''_{Ai}|}{T''_{Bf} - T''_{Bi}} = K_{AB}$$

K_{AB} è indipendente da T_{Ai} e T_{Bi} →

K_{AB} dipende da una grandezza caratteristica dei corpi detta capacità termica, se C_A è quella del corpo A e C_B quella di B: $K_{AB} = \frac{C_B}{C_A}$

$$|C_A (T_{Af} - T_{Ai})| = |C_B (T_{Bf} - T_{Bi})| \quad |Q_A| = |Q_B|$$

$$|C_A (T_{Af} - T_{Ai})| = |C_B (T_{Bf} - T_{Bi})| \quad |Q_A| = |Q_B|$$

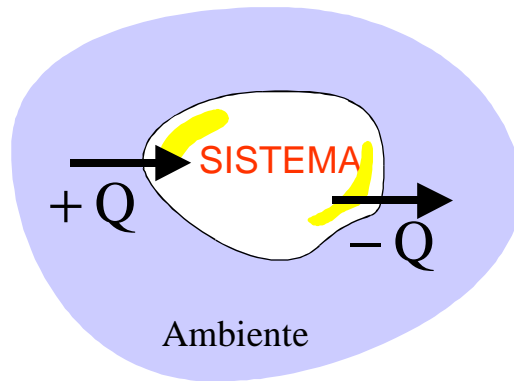
$$Q_A = C_A (T_{Af} - T_{Ai})$$

$$Q_B = C_B (T_{Bf} - T_{Bi})$$

$$-Q_A = Q_B$$

(se $T_{Ai} > T_{Bi}$)

In generale $Q > 0$ se la temperatura finale del sistema è maggiore di quella iniziale.

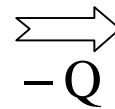
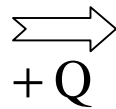


$$Q = C (T_f - T_i)$$

C = Capacità termica del sistema

$T_f - T_i$ = variazione di temperatura del sistema

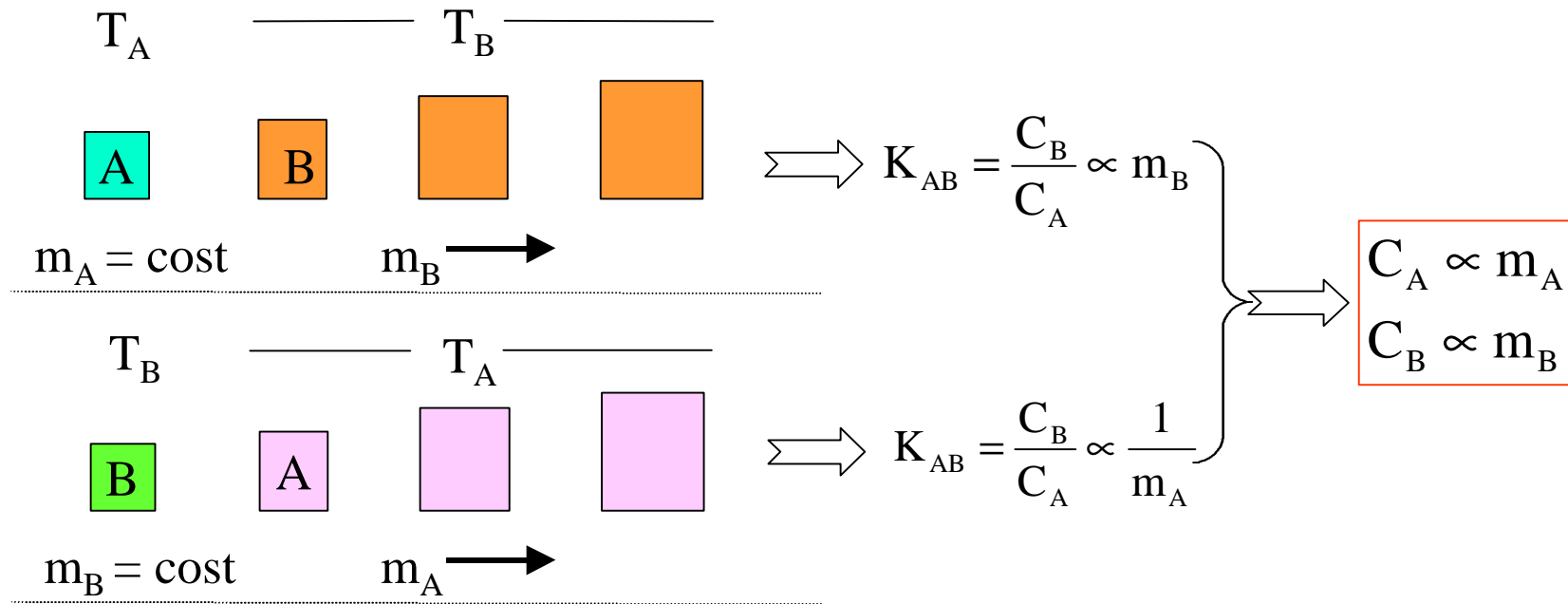
Analogia :



(Sistema \equiv Conto Corrente)

Approccio quantitativo al calore

Dipendenza della capacità termica dalla massa m dei corpi



UNITÀ DI CALORE

Sostanza campione A : Acqua , $c_A = \frac{C_A}{m_A} = 1 \frac{\text{cal}}{\text{g}}$ $c_A =$ Calore specifico dell'acqua

$Q_A = c_A (T_f - T_i) = 1 \text{ cal}$ per $T_f = 15.5 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_i = 14.5 \text{ }^\circ\text{C}$ e per $P = 1 \text{ atm}$.

$C \equiv C_B = K_{AB} \cdot C_A = K_{AB} \cdot m_A \cdot c_A$, K_{AB} si determina sperimentalmente, $C = m \cdot c$

$$\Rightarrow \boxed{Q = m \cdot c \cdot (T_f - T_i)} \quad (\text{Cal})$$

Approccio quantitativo al calore

Capacità termica

La capacità termica definita attraverso la relazione $Q = C(T_f - T_i)$

$$C = \frac{Q}{T_f - T_i} = \frac{Q}{\Delta T} \quad C \equiv \bar{C}$$

di fatto è una capacità termica media relativa all'intervallo di temperatura ΔT , ed il suo valore dipende, oltre che da ΔT , anche dalla temperatura del sistema.

La *vera* capacità termica, a qualsiasi temperatura viene definita come:

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\partial Q}{dT} \quad (\text{Cal}/^\circ\text{C})$$

$\partial Q/dT$ non rappresenta la derivata di Q rispetto a T perché Q non è una proprietà del sistema e non è funzione di T !

∂Q = piccola quantità di calore scambiata dal sistema in conseguenza della variazione infinitesima di temperatura dT

Un processo non è completamente definito dalla differenza di T fra lo stato iniziale e finale; per un dato dT si ha che, a seconda del processo

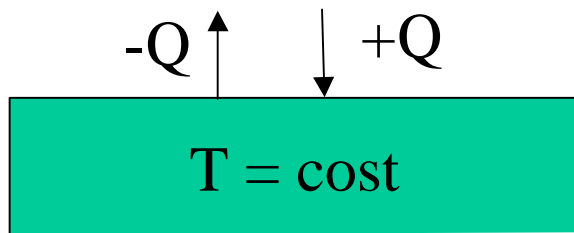
$$\partial Q >= < 0 \quad \longrightarrow \quad -\infty < C < \infty$$

Riserva di calore

$$Q = C (T_f - T_i)$$

Più grande è la capacità termica di un sistema e minore è la sua variazione di temperatura per un dato flusso di calore.

Riserva di calore = sistema a capacità termica infinitamente alta



La T di una riserva di calore non cambia per quanto grande possa essere il flusso di calore Q in uscita o in entrata.

Riserva di calore, sorgente ideale di calore e termostato sono sinonimi

Il concetto di Riserva di calore è un'astrazione utilissima dal punto di vista teorico.

Esempi di sistemi che possono ritenersi con buona approssimazione delle riserve di calore: l'atmosfera, un lago, l'oceano,...

Calore specifico

La capacità termica è una quantità caratteristica di un dato sistema.

Calore specifico = Capacità termica per unità di quantità di materia

$$c = \frac{C}{m} \quad (\text{Cal/g}) \text{ Capacità termica per unità di massa (m = massa del sistema)}$$

$$c = \frac{C}{n} \quad (\text{Cal/g}) \text{ Capacità termica per unità di mole (n = numero di moli)}$$

$c = \text{calore specifico molare}$

Il calore specifico c è una quantità caratteristica del materiale

c , al pari di C , dipende anche dal particolare tipo di processo che il sistema subisce.

Processi in cui il sistema è soggetto a pressione esterna idrostatica costante:

c_p calore specifico a pressione costante

Processi in cui il volume del sistema non cambia:

c_v calore specifico a volume costante

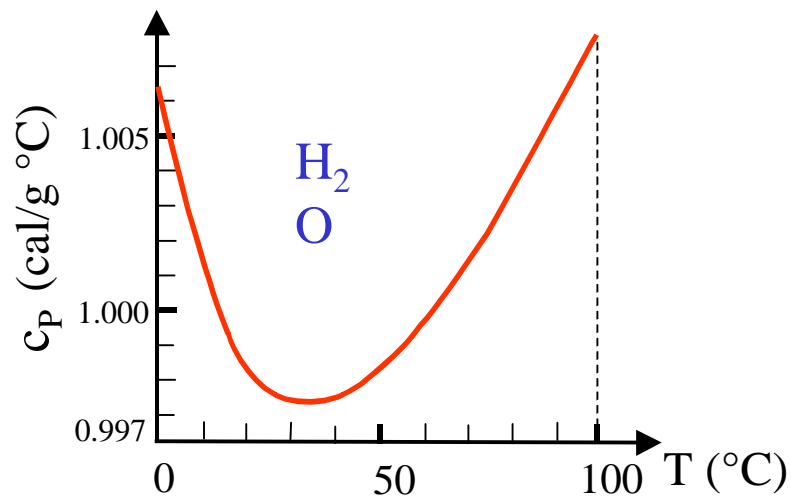
Calore specifico

Elemento	Al	Ar	Cl ₂	Cu	F ₂	Au	He	H ₂	I ₂
c_p	0.215	0.124	0.114	0.092	0.197	0.031	1.24	3.41	0.112

Elemento	Fe	Pb	Li	Hg	Ni	N ₂	O ₂	Ag	Na
c_p	0.106	0.034	0.84	0.033	0.106	0.249	0.219	0.056	0.293

Calore specifico di alcune sostanze espresso in Cal/g °C, a 25 °C e 1 atm

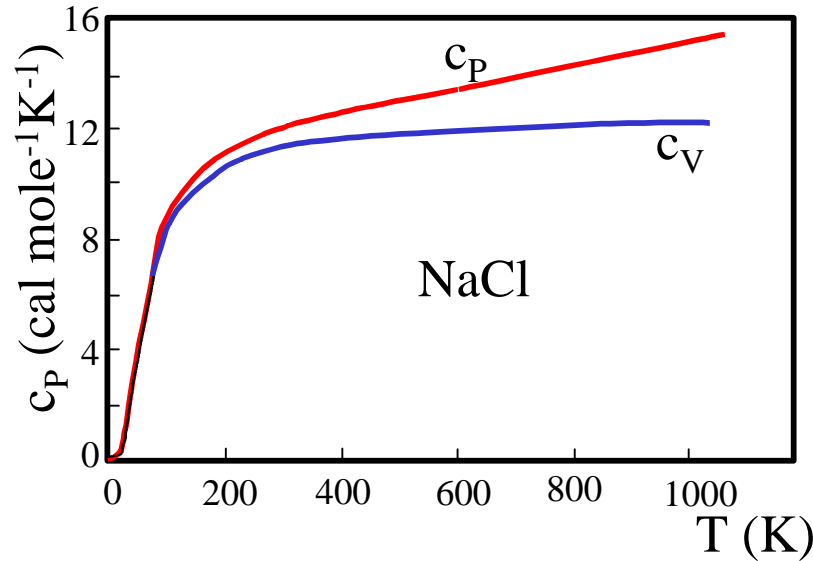
Il calore specifico dell'acqua, 1 Cal/g °C a 14.5 °C e 1 atm, è superiore a quello della maggior parte delle altre sostanze.



I mari e dei laghi, a causa dell'alta capacità termica dell'acqua, stabilizzano la temperatura dell'ambiente.

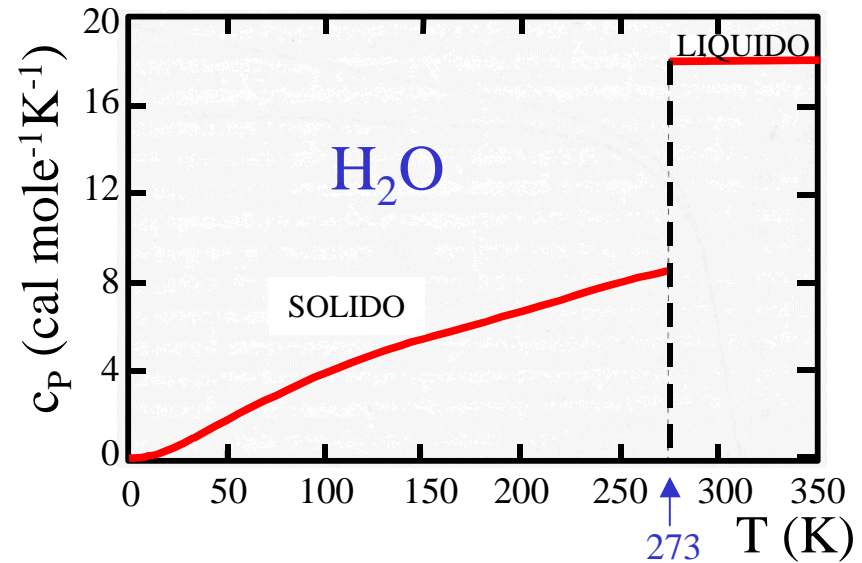


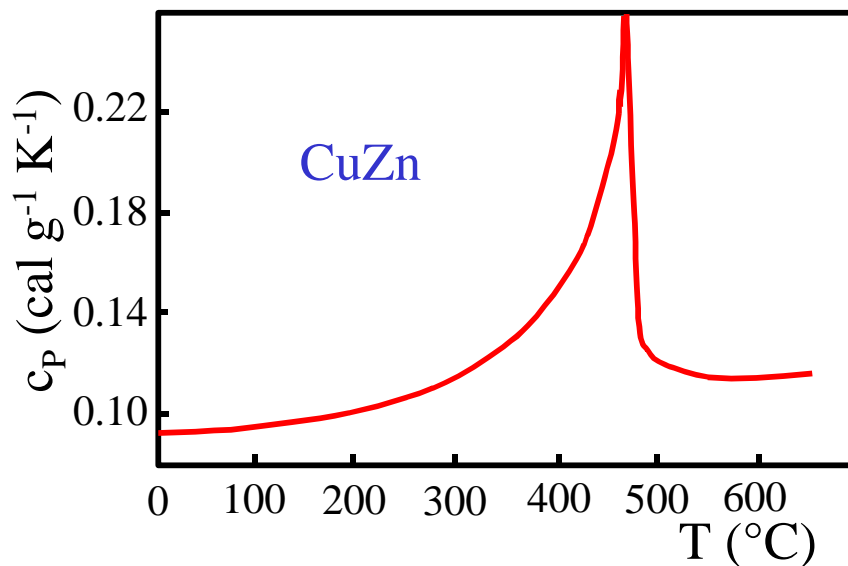
Calori specifici di alcune sostanze



Calore specifico molare del cloruro di sodio al variare della temperatura

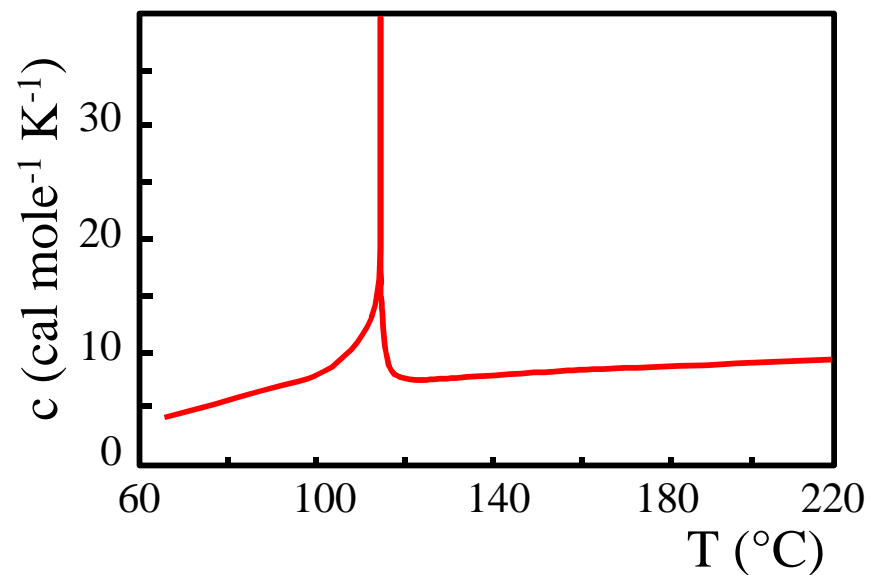
Calore specifico a pressione costante, c_p , dell'acqua al variare della temperatura

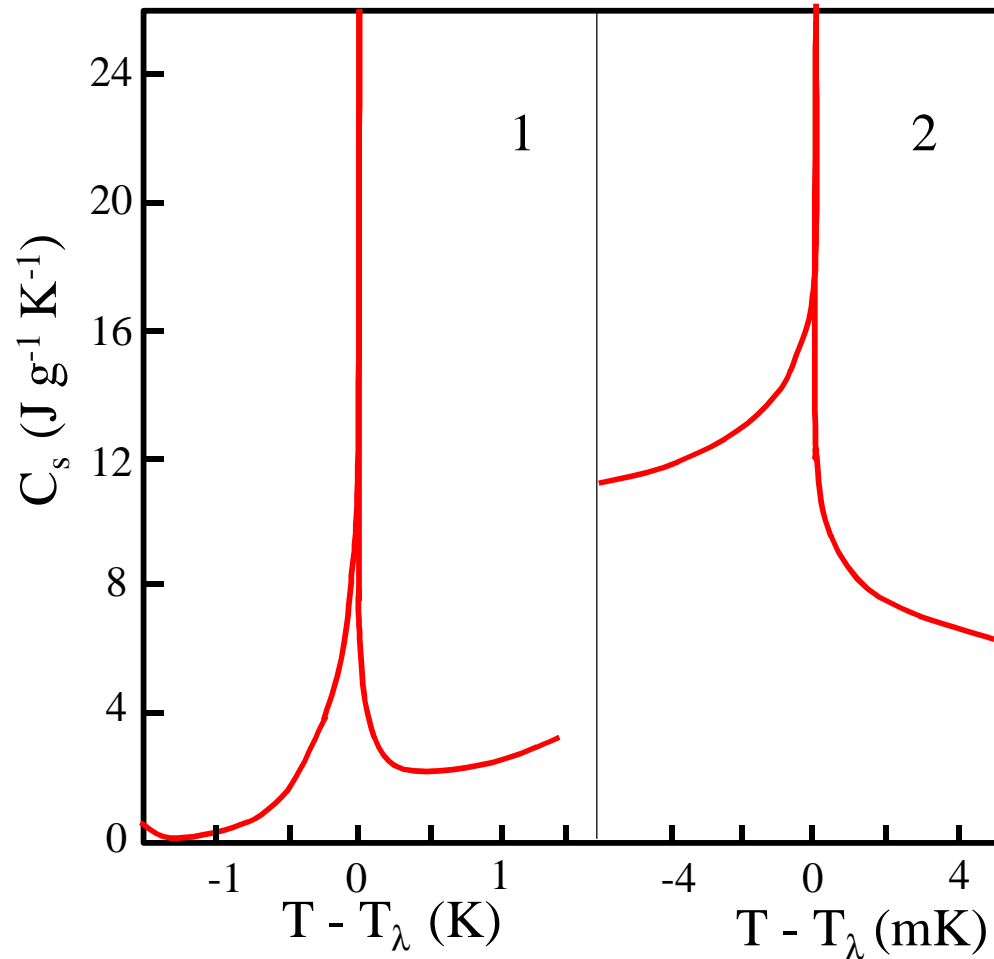




Calore specifico a pressione costante del CuZn. Il picco attorno a 460 °C indica la transizione dalla struttura ordinata a quella disordinata

Calore molare dell'ossido di manganese in funzione della temperatura. Il picco anomalo è dovuto alla transizione antiferromagnetica-paramagnetica

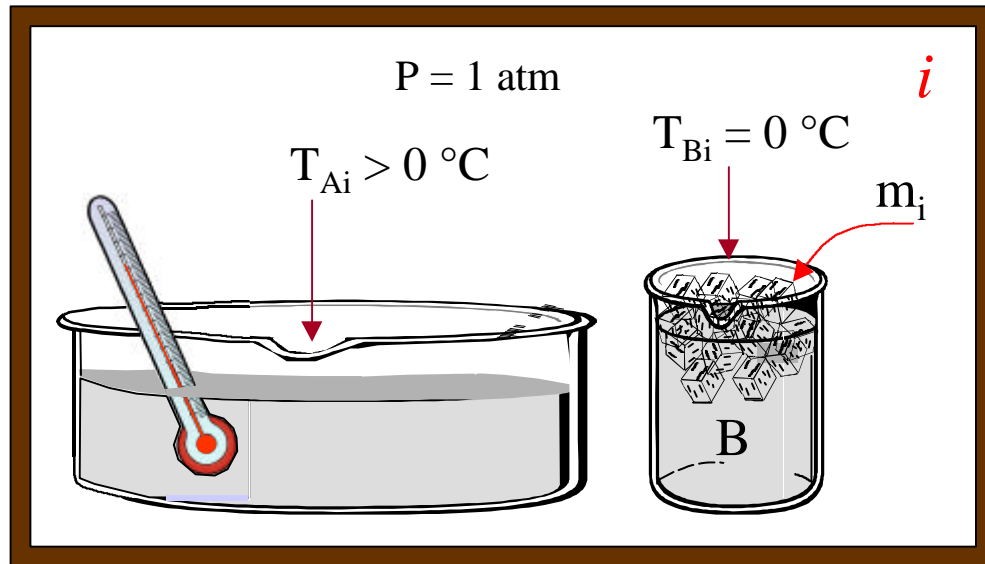




Calore specifico dell'elio lungo la linea di saturazione. I dati sono espressi in funzione della differenza fra la temperatura di misura T e quella di transizione T_λ sotto la quale l'elio diventa superfluido.

In fig. 2 la scala della temperatura è espansa di circa 5000 volte rispetto a quella della fig. 1; si osservi l'estrema acutezza del picco del calore specifico a $T_\lambda = 2.172 \text{ K}$.

Calore associato a cambiamenti di fase



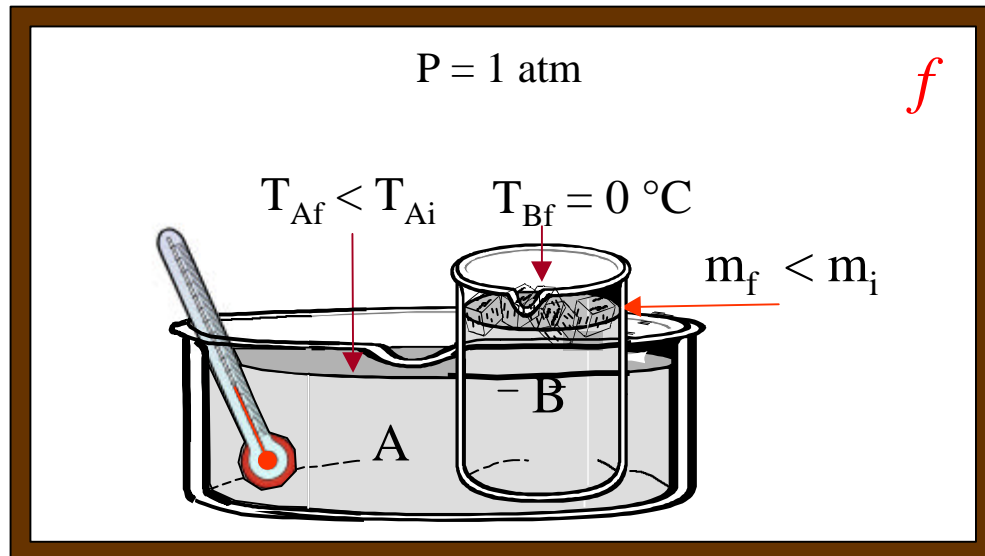
$i \rightarrow f$

La T del sistema A diminuisce e quella di B resta uguale a zero mentre del ghiaccio fonde. Del calore scorre dal A a B.

$$Q_A = C_A (T_{Af} - T_{ai})$$

$$T_{Af} < T_{Ai} \Rightarrow Q_A < 0$$

Il sistema B assorbe calore senza che la sua T cambi, purché in esso rimanga del ghiaccio.



Il calore $Q_B = |Q_A|$ assorbito da B è proporzionale alla quantità di ghiaccio fuso $\Delta m = m_i - m_f$; esso vale:

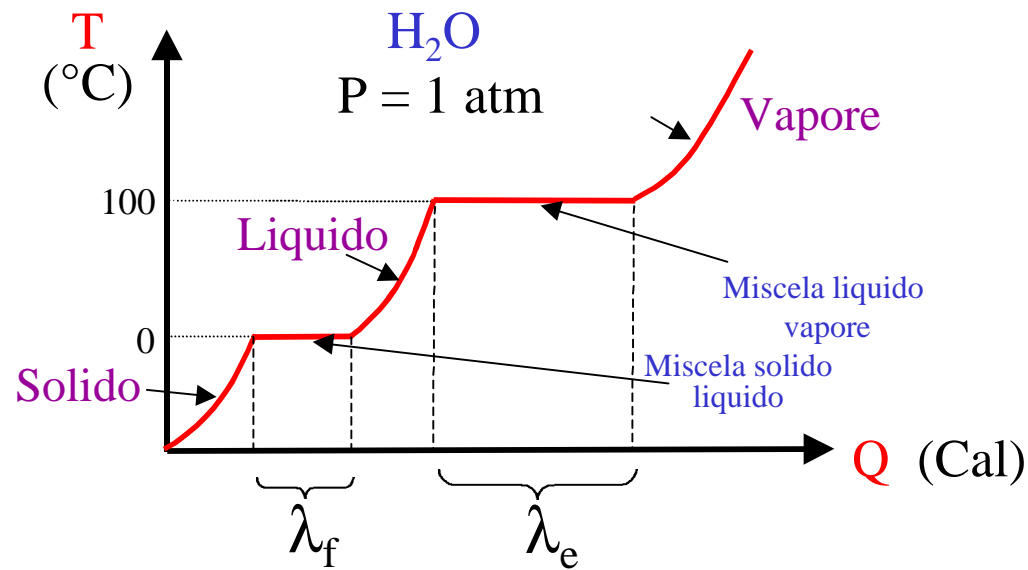
$$Q_B = \lambda \cdot \Delta m$$

Dove λ è il calore latente di fusione del ghiaccio (g/cm^3).

Calore latente

Per produrre una transizione di fase è necessario del calore.

La quantità di calore dipende dalla sostanza, dalla pressione e dal tipo di transizione di fase. Esso è detto calore latente perché non si manifesta attraverso variazioni di T



λ_f Calore latente di fusione

Quantità di calore necessaria a fondere 1 g di ghiaccio

$$\lambda_f = 80 \text{ cal/g}$$

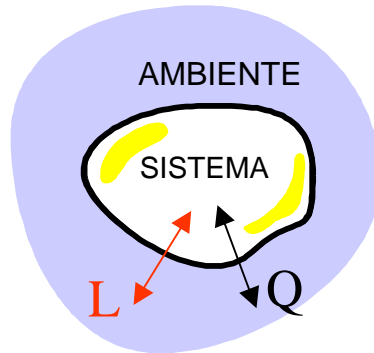
λ_e Calore latente di evaporazione

Quantità di calore necessaria a evaporare 1 g di acqua

$$\lambda_e = 540 \text{ cal/g}$$

Per una massa m il calore di fusione è $Q_f = m \lambda_f$ e quello di evaporazione $Q_e = m \lambda_e$.

Lavoro



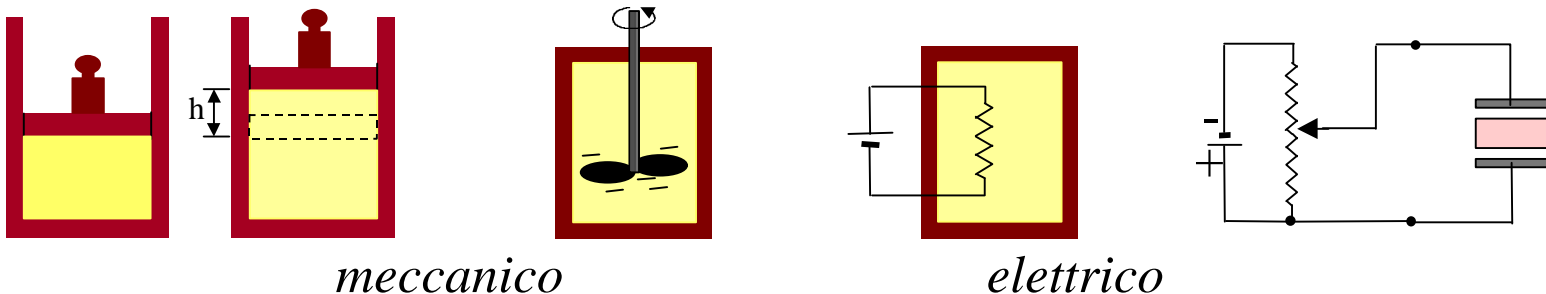
Il lavoro, come il calore, è un altro modo di trasmissione di energia fra sistema ed ambiente.

Il lavoro è l'energia trasferita dall'ambiente al sistema (o viceversa) a seguito di una modifica della configurazione, o della forma del sistema, causata da forze agenti sul sistema.

Si dice che un sistema esegue un lavoro positivo sull'ambiente tutte le volte che l'unico effetto esterno al sistema è riducibile al sollevamento di un peso

In qualsiasi trasformazione termodinamica in cui viene eseguito un lavoro, questo, in ultima analisi, può essere ricondotto all'azione di una qualche forza. E' però conveniente esprimere il lavoro in funzione delle variabili termodinamiche del sistema.

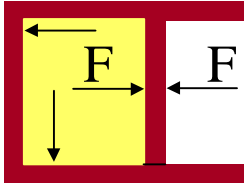
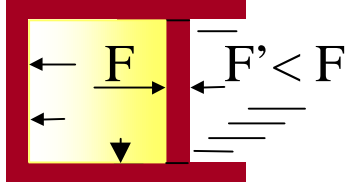
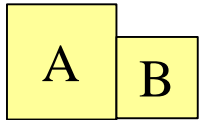
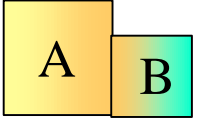
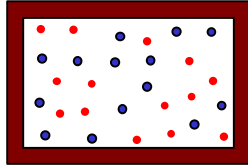
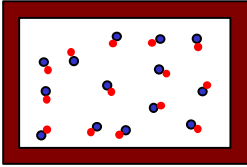
Alcuni tipi di lavoro



Equilibrio termodinamico

Un sistema si dice in equilibrio termodinamico se i suoi parametri termodinamici non cambiano nel tempo.

Affinché un sistema sia in equilibrio termodinamico è necessario che siano verificate simultaneamente le seguenti condizioni:

<i>Equilibrio termodinamico</i>	<i>Equilibrio</i>	<i>Non Equilibrio</i>
<p>Equilibrio meccanico La forza esercitata dal sistema è la stessa in tutti i punti del sistema ed è equilibrata dalle forze esterne esercitate dall'ambiente.</p>		
<p>Equilibrio termico La temperatura del sistema è la stessa in tutti i punti del sistema (A) ed è uguale a quella dell'ambiente (B).</p>	<p style="text-align: center;">$T_A = T_B$</p> 	
<p>Equilibrio chimico Struttura, composizione chimica e massa del sistema non cambiano.</p>		

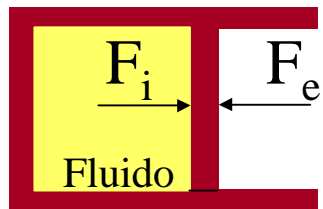
Lavoro associato a variazioni di volume

Un processo termodinamico in cui si verificano cambiamenti infinitesimi delle proprietà macroscopiche viene detto infinitesimo.

In una trasformazione infinitesima la forza esercitata dal sistema differisce da quella esterna, esercitata dall'ambiente, di una quantità infinitesima.

Una trasformazione infinitesima è costituita da stati di quasi equilibrio.

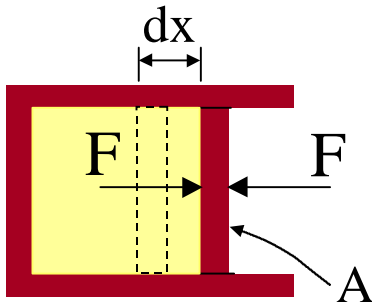
Una trasformazione finita, costituita da una successione di trasformazioni infinitesime viene detta quasi statica.



$$F_i \cong F_e = F$$

$F = P A$ dove P è la pressione ed A l'area della superficie del pistone.

$$\delta L = F dx = P A dx = P dV$$



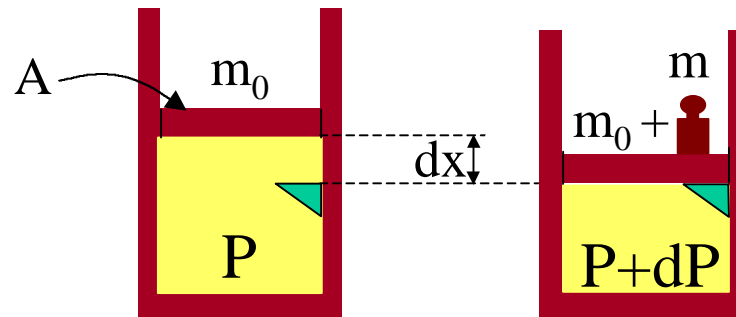
$$\delta L = P dV$$

$$L = \int_{V_i}^{V_f} P dV$$

L lavoro eseguito dal sistema sull'ambiente quando il suo volume cambia dal valore iniziale V_i a quello finale V_f .

In una trasformazione quasistatica $L_{if} = - L_{fi}$

Esempio di una trasformazione quasi statica per cui $\delta L = PdV$

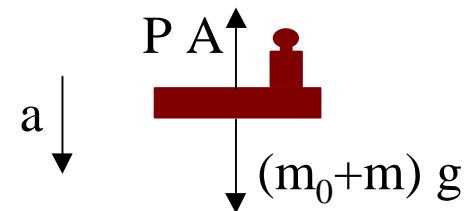


(a) situazione iniziale: $P = \frac{m_0 g}{A}$

(b) Energia meccanica ricevuta dal gas: $\delta L = (m + m_0) g - \frac{1}{2} (m + m_0) v^2$

Calcolo dell'accelerazione del pistone:

$$a = g - \frac{P A}{(m + m_0)}$$



Velocità del pistone al termine della caduta:

$$v^2 = 2 a dx$$

Sostituendo a e v^2 in δL si trova che $\delta L = P A dx = P dV$ e non dipende da m .

Possiamo esprimere il lavoro ricevuto dal sistema come $\delta L = P dV$ purché la pressione P del sistema resti ben definita.

Calcoliamo, più in generale, il lavoro infinitesimo δL eseguito da un sistema idrostatico delimitato da una superficie di contorno di forma qualsiasi.

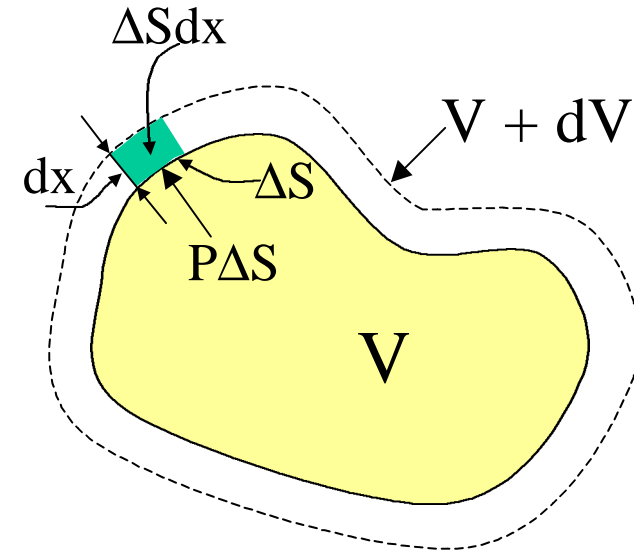
Indicando con:

F = la forza esercitata dal fluido sul generico elemento di superficie ΔS

ΔS = area dell'elemento di superficie

P = $F/\Delta S$ pressione esercitata dal fluido sulla superficie di contorno

dx = spostamento infinitesimo della superficie di contorno del sistema in direzione ortogonale all'elemento di superficie ΔS .

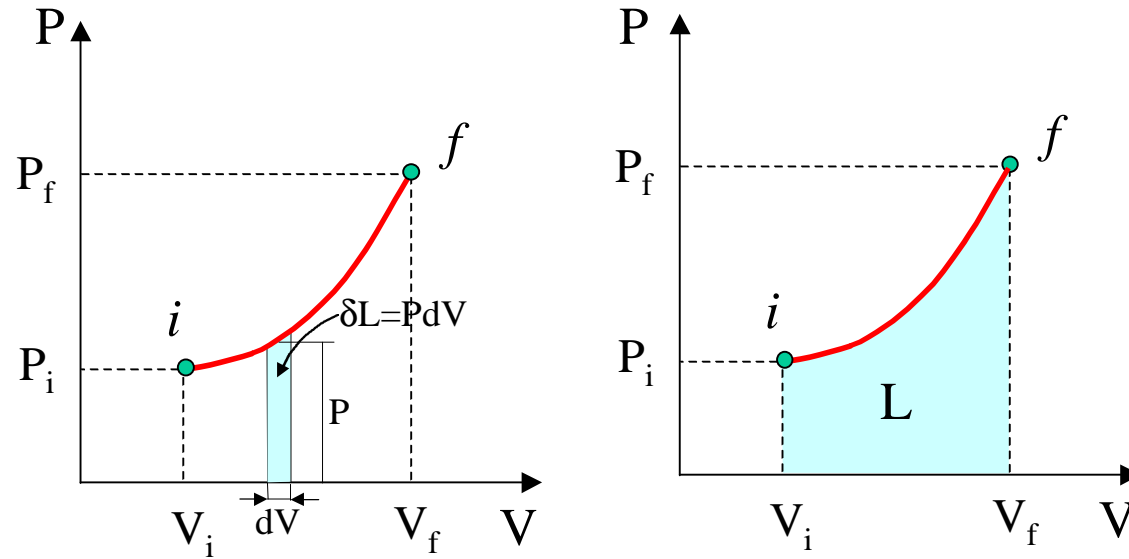


$$\delta L = \sum F dx = \sum P \Delta S dx = P \sum \Delta S dx = P dV$$

Per una trasformazione quasistatica finita che porta il sistema dal volume iniziale V_i al volume finale V_f . Il lavoro totale è:

$$L = \int_{V_i}^{V_f} \delta V = \int_{V_i}^{V_f} P dV$$

Diagrammi P-V

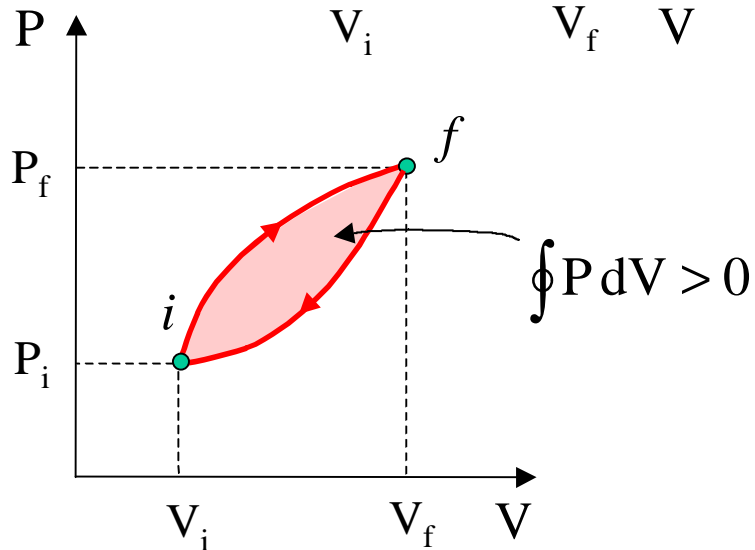
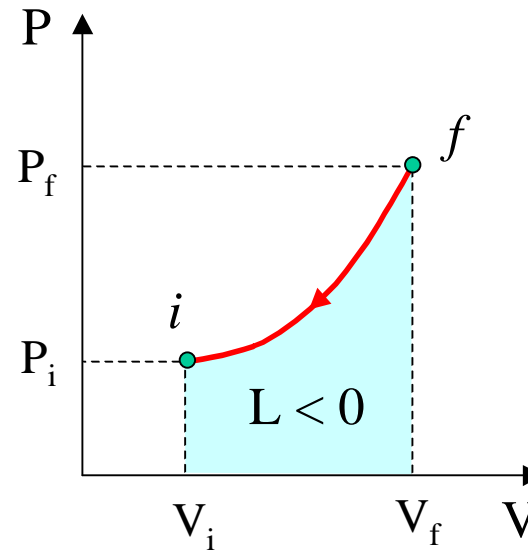
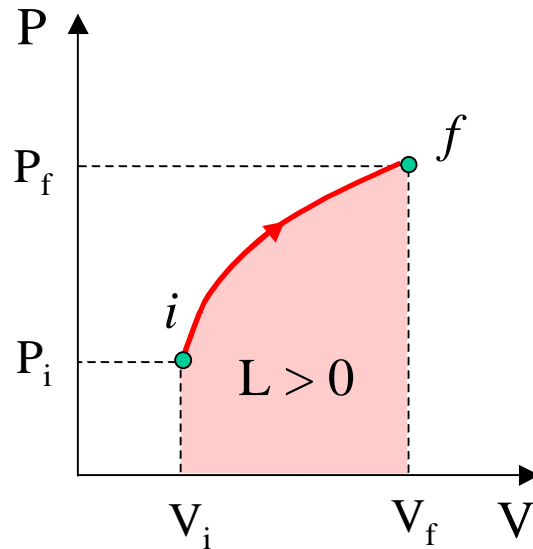


$$L = \int_{V_i}^{V_f} P dV$$

lavoro

Segno del Lavoro

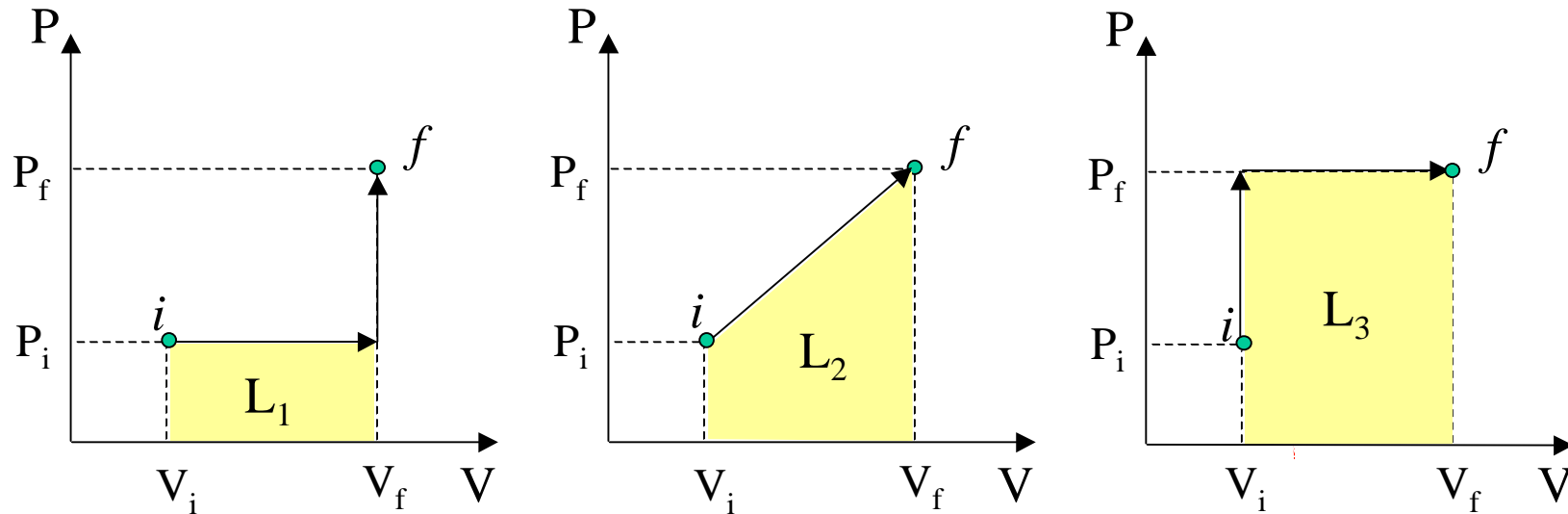
$$\delta L = P dV \quad \text{se } dV > 0 \quad \delta L > 0, \quad \text{se } dV < 0 \quad \delta L < 0$$



Il lavoro ricevuto dal sistema nel corso di un ciclo è uguale all'area del ciclo.

Esso è positivo se il ciclo viene percorso in senso orario e negativo se in senso antiorario.

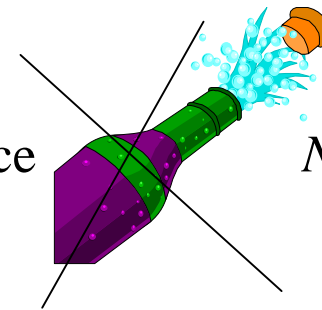
Il lavoro dipende dal percorso della trasformazione



$$L_1 < L_2 < L_3$$

Il lavoro compiuto da un sistema dipende non solo dagli stati iniziali e finale ma anche dal percorso della trasformazione.

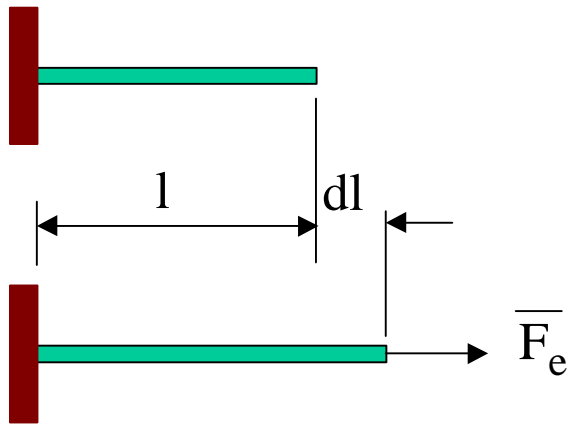
In una trasformazione quasistatica l'integrale $L = \int_{V_i}^{V_f} P dV$ può essere calcolato solo se si conosce la dipendenza di P da V, $P = P(V)$.



*Non contiene
Lavoro!*

lavoro

Lavoro di deformazione di un filo



Lavoro meccanico eseguito da una forza esterna F_e per allungare un filo di un tratto dl :

$$\delta L_e = \overline{F_e} \cdot \overline{dl} = F_e \cdot dl$$

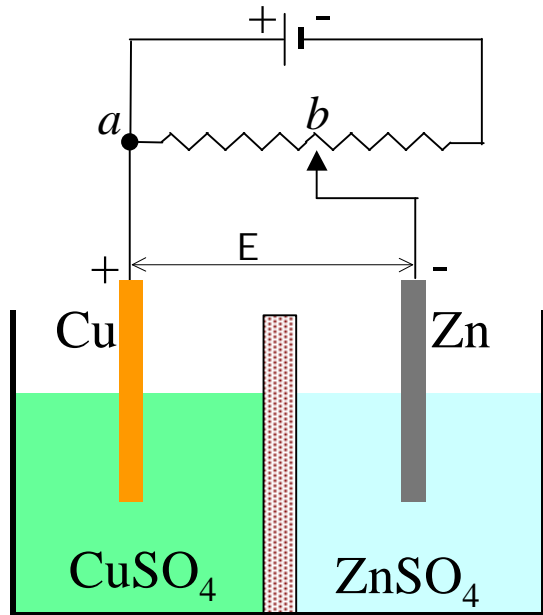
Se il processo è reversibile, il filo è soggetto ad una tensione uguale e contraria alla forza esterna F_e ed il lavoro è dato da:

$$\delta L = - F_e \cdot dl$$

Per una variazione finita di L da L_i ad L_f :

$$L = \int_{l_i}^{l_f} F_e dl$$

Lavoro prodotto da una cella elettrolitica



Una cella elettrolitica è un sistema in grado di compiere lavoro elettrico verso l'ambiente.

E forza elettromotrice della cella reversibile
 dq carica elettrica ceduta o assorbita dalla cella
 $i = dq/dt$ corrente elettrica

$V_{ab} = ddp$ esterna

Se $V_{ab} = E$, $dq = 0$. Se V leggermente è minore di E , una carica dq scorre dalla cella al circuito esterno ($dq < 0$) sino ad annullare tale differenza; la cella compie lavoro verso l'ambiente:

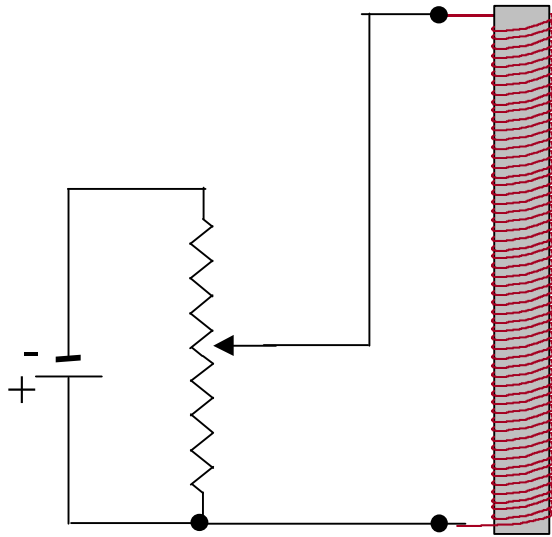
$$\delta L = -E \cdot dq$$

In termodinamica chimica i segni di E e q sono scelti in modo che $\delta L > 0$ se la cella esegue un lavoro verso l'esterno.

Se la carica della cella varia di una quantità finita da q_i a q_f :

$$L = - \int_{q_i}^{q_f} E \, dq = - \int_{q_i}^{q_f} E \, i \, dt$$

Lavoro di magnetizzazione di un solido magnetico



Solenoido lungo e sottile di lunghezza L e sezione di area A

N numero di spire

B induzione prodotta dalla corrente che circola nell'avvolgimento

dB = variazione di B prodotta da una variazione della corrente i in un tempo dt

$dq = i dt$ carica fornita dalla batteria

$E = -N A \frac{dB}{dt}$ fem indotta nel filo a causa di una variazione di corrente

$\delta L = -E \cdot dq$ Lavoro eseguito dalla batteria per mantenere il passaggio di corrente

$$\delta L = E dq = -N A \frac{dB}{dt} dq = -N A i dB$$

Altre forme di lavoro

H intensità magnetica prodotta dalla corrente i

$$H = \frac{4\pi Ni}{L} = \frac{4\pi N Ai}{AL} = \frac{4\pi N Ai}{V}$$

V è il volume del nucleo magnetico. Sostituendo N Ai in δL , si trova:

$$\delta L = -\frac{V}{4\pi} H dB$$

Esprimendo B in termini dell'intensità magnetica

H e del vettore di magnetizzazione M del nucleo magnetico: $B = H + 4\pi \frac{M}{V}$

si ha:
$$\delta L = -\frac{V}{4\pi} H dH - H dM$$

dove: $\delta L = -\frac{V}{4\pi} H dH$ è il lavoro per aumentare il campo magnetico nel vuoto di dH

$\delta L = -H \cdot dM$ lavoro di magnetizzazione del nucleo

Per una variazione finita della magnetizzazione da M_i ad M_f
$$L = \int_{M_i}^{M_f} H dM$$

Altre forme di lavoro

Lavoro di configurazione

Sistema	Forza generalizzata	Spostamento generalizzato	Lavoro
Idrostatico	F	V	PdV
Filo	F _e	l	-F _{edl}
Cella reversibile	E	q	-E dq
Materiale magnetico	H	M	-HdM
Pellicola sottile	T	A	T dA
Materiale dielettrico	E	P	EdP
.....	X _i	x _i	X _i d x _i

Grandezze estensive ↑
Grandezze intensive ↑

Nel caso in cui si coinvolta più di una coppia di variabili, il lavoro è dato da:

$$\delta L = X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + \dots = \sum X_i dx_i$$

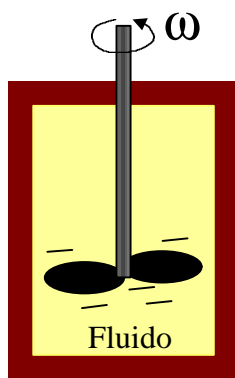
Si dice che le **grandezze estensive** determinano un **configurazione**.

$\sum X_i dx_i$ è detto **Lavoro di Configurazione**.

È possibile che si verifichi una variazione di configurazione senza lavoro: es. Espansione libera.

Altre forme di lavoro

Lavoro dissipativo



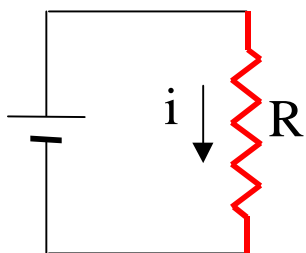
$\tau(t)$ Coppia esercitata sull'asse del frullatore

$\omega(t)$ velocità angolare di rotazione dell'asse del frullatore

$t_f - t_i$ durata dell'agitazione del fluido

$$L = \int_{t_i}^{t_f} \tau(t) \omega(t) dt$$

Indipendentemente dalla direzione di rotazione il lavoro è sempre negativo cioè è sempre eseguito sul sistema.



R resistenza elettrica (sistema)

i corrente elettrica

$$L = \int_{t_i}^{t_f} i^2 R dt$$

Indipendentemente dalla direzione della corrente il lavoro è sempre negativo cioè è sempre eseguito sul sistema.

A differenza del lavoro di configurazione, il lavoro dissipativo non può essere espresso in termini di una variazione di una qualche proprietà del sistema su cui il lavoro viene eseguito.

Lavoro di configurazione, lavoro dissipativo e reversibilità

Il lavoro di configurazione può essere sia subito che eseguito dal sistema

Il lavoro dissipativo viene solo subito dal sistema

Lavoro totale = lavoro di configurazione + lavoro dissipativo

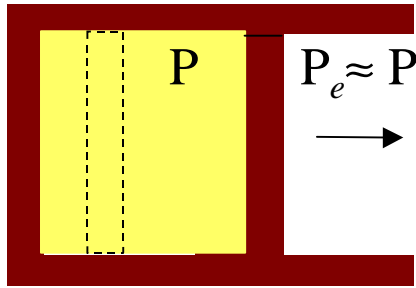
REVERSIBILITÀ

Condizioni necessarie e sufficienti affinché un processo si reversibile

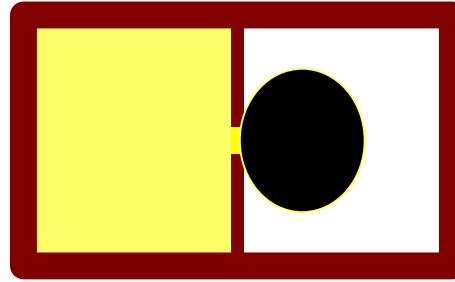
- a) Il processo è quasistatico
- b) Il lavoro dissipativo è nullo

In un processo reversibile il lavoro totale è solo lavoro di configurazione.

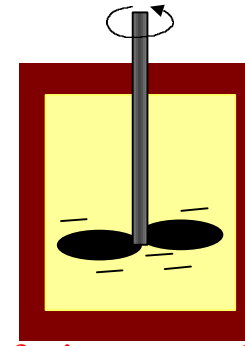
Lavoro adiabatico



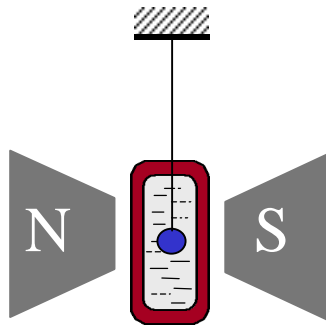
Espansione
adiabatica reversibile



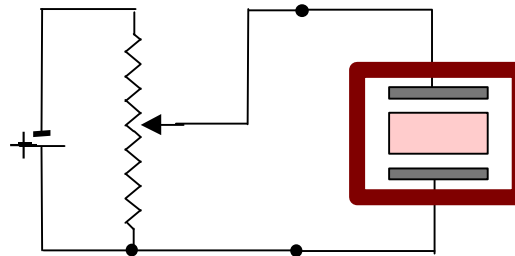
Espansione
adiabatica libera



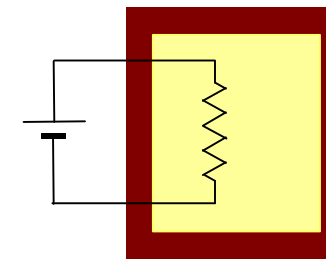
Trasferimento adiabatico
irreversibile di energia
meccanica



Lavoro di
magnetizzazione di
un materiale paramagnetico



Lavoro di
polarizzazione
di un dielettrico



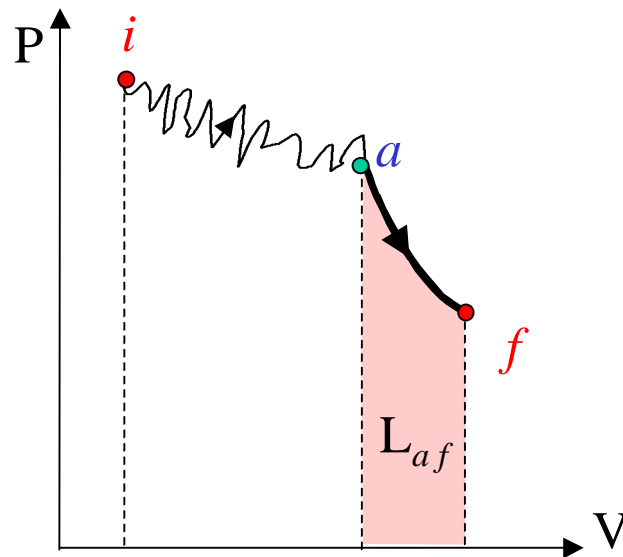
Trasferimento adiabatico
di energia elettrica



Parete adiabatica

Lavoro adiabatico

Consideriamo un sistema **termicamente isolato** che passi da uno stato iniziale i ad uno stato finale f seguendo differenti cammini. Il sistema può subire processi adiabatici reversibili e irreversibili, come pure può assorbire lavoro dissipativo dall'esterno. Esempi:

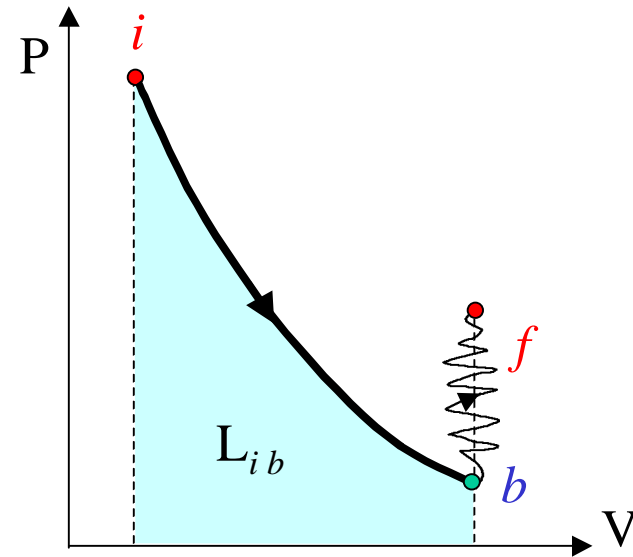


primo caso

i - a espansione libera $L_{i a} = 0$

a - f espansione adiabatica reversibile $L_{a f} > 0$

$$L_{i a f} = L_{a f}$$



secondo caso

i - b adiabatica reversibile $L_{i b} > 0$

b - f riscaldamento isocoro irreversibile
(eseguito tramite una resistenza elettrica o un frullatore) $L_{b f} < 0$

$$L_{i b f} = L_{b f} - L_{b f}$$

Sperimentalmente si verifica che:

$$L_{i a f} = L_{i b f}$$

In generale: quali che siano le trasformazioni adiabatiche reversibili e irreversibili che portino il sistema da un generico stato i ad uno stato altrettanto generico f , sperimentalmente si verifica che:

L_{if} è indipendente dal cammino del processo

È questo un risultato empirico di notevole portata che, in termini più precisi viene enunciato così:

Il lavoro totale è lo stesso per tutti i processi adiabatici fra due stati di equilibrio, per i quali l'energia cinetica e potenziale non cambia.

Questo risultato corrisponde al primo principio della termodinamica .

Energia interna

Se il lavoro speso per portare adiabaticamente un sistema termodinamico da uno stato di equilibrio iniziale ad uno finale è lo stesso per tutti i percorsi che collegano i due stati, vuol dire che:

esiste una funzione, U , delle coordinate termodinamiche del sistema il cui valore nello stato finale meno il valore nello stato iniziale è uguale al lavoro adiabatico compiuto.

$$-L_{if} = U_f - U_i$$

(nei processi adiabatici)

Una tale funzione prende il nome di **Energia Interna** del sistema e costituisce una proprietà del sistema.

Analogie: Energia potenziale meccanica, potenziale elettrico.

Per trasformazioni infinitesime: $-dL_{if} = dU$.

dU è un differenziale esatto n quanto U dipende dallo stato del sistema.

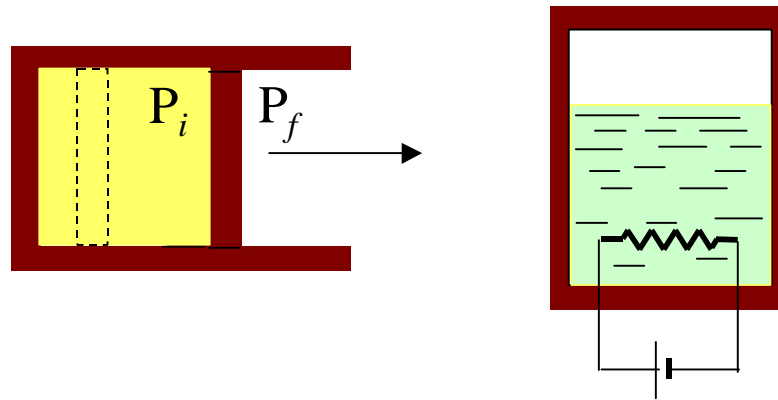
Per trasformazioni finite:

$$L_{if} = -\int_i^f dU = U_i - U_f$$

Formulazione analitica del primo principio della termodinamica

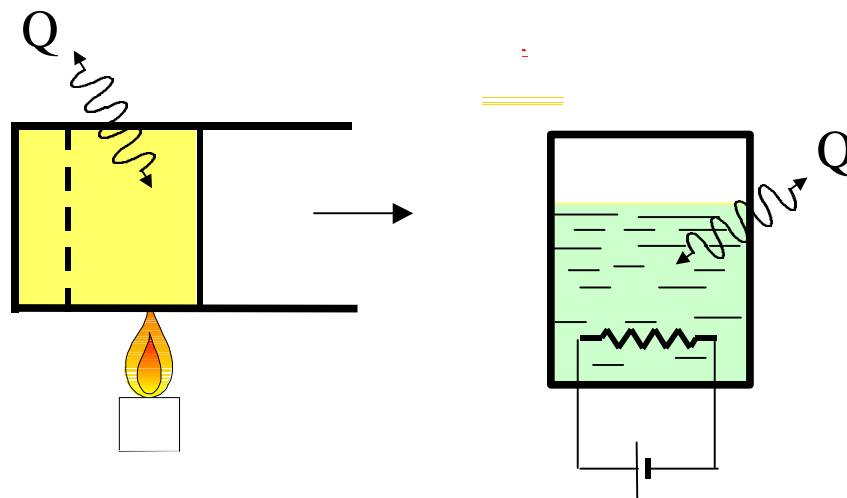
Trasformazioni del sistema da uno stato i ad uno stato f

A) **Adiabatiche**



$$L_{if\ ad.} = U_i - U_f$$

B) **Non
adiabatiche**



$$L_{if\ non\ ad.} \neq L_{if\ ad.}$$

Primo principio

In un processo non adiabatico, cioè in un processo in cui il sistema interagisce termicamente con l'ambiente, si verifica che:

$$L_{if \text{ non ad.}} \neq L_{if \text{ ad.}}$$

e del calore scorre tra il sistema e l'ambiente.

La differenza fra il lavoro non adiabatico, $L = L_{if \text{ non ad.}}$, tra gli stati i ed f ed il lavoro adiabatico, $L_{if \text{ ad.}}$, eseguito tra gli stessi stati, si definisce flusso di calore Q :

$$Q = L - L_{if \text{ ad.}}$$

A seconda del processo, il lavoro non adiabatico, L , può essere maggiore, minore o uguale al lavoro adiabatico; in quest'ultimo caso il processo è adiabatico ($Q = 0$).

Sostituendo $-L_{if \text{ ad.}} = U_f - U_i$ nella relazione precedente, si ricava:

$$U_f - U_i = Q - L$$

In un qualsiasi processo in cui l'energia cinetica e potenziale di un sistema non cambiano, l'aumento di energia interna del sistema è uguale al flusso di calore ricevuto dal sistema meno il lavoro da esso eseguito.

Di fatto l'equazione precedente altro non è che la definizione di flusso di calore, in quanto, l'enunciato vero della prima legge consiste con l'affermazione che: *in un qualsiasi processo adiabatico fra due stati in cui l'energia cinetica e potenziale non cambia il lavoro adiabatico è indipendente dal cammino percorso.*

Per piccoli flussi di calore e lavoro, la variazione di energia interna del sistema è:

$$dU = \delta Q - \delta L$$

Nel caso di una trasformazione quasistatiche di un sistema idrostatico il lavoro è esprimibile in termini delle coordinate termodinamiche P e V ed è dato da $\delta L = P dV$, per cui:

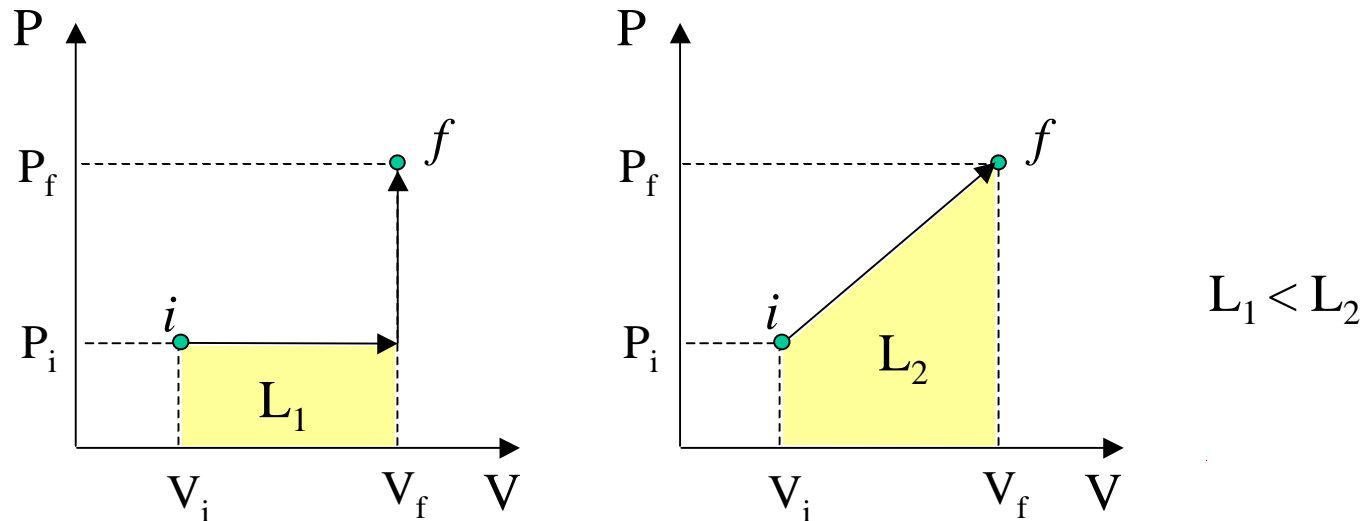
$$dU = \delta Q - P dV$$

In generale nei processi reversibili in cui il sistema esegue vari lavori di configurazione X dx:

$$dU = \delta Q - \Sigma X dx$$

Il calore dipende dal cammino percorso

Come il lavoro anche il calore dipende dal cammino percorso tra lo stato iniziale e finale di una trasformazione. Esempio:



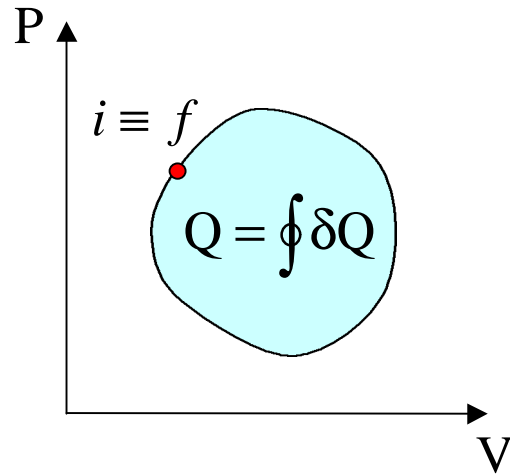
$$1) \quad U_f - U_i = Q_1 - L_1$$

$$2) \quad U_f - U_i = Q_2 - L_2 \quad \Rightarrow$$

$$Q_1 - L_1 = Q_2 - L_2; \quad L_1 \neq L_2 \quad \Rightarrow \quad Q_1 \neq Q_2$$

Quindi anche il calore non è una proprietà del sistema ma è unzione del cammino seguito nel processo.

Calore scambiato nei processi ciclici

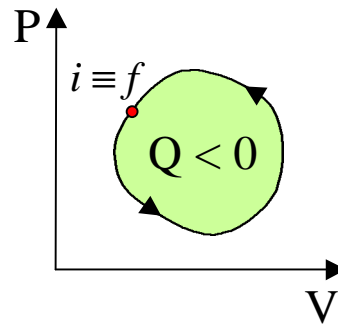
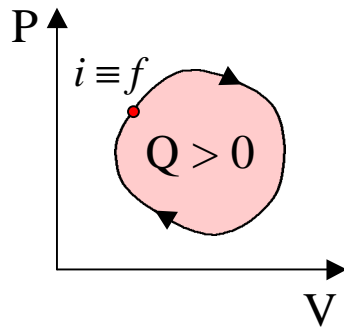


$$U_f - U_i = Q - L$$

In un processo ciclico, stato iniziale e finale coincidono. La variazione di energia interna $\Delta U = U_f - U_i = 0$ è nulla in quanto U è funzione di stato.

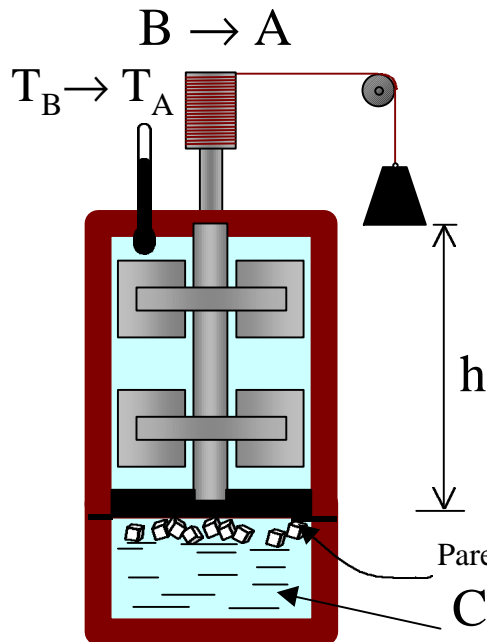
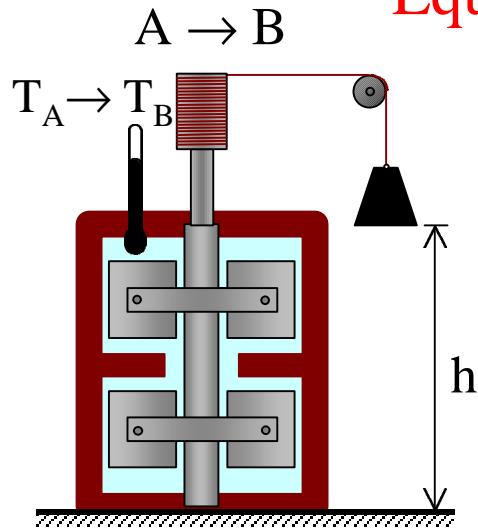
$$Q = L$$

Il flusso di calore tra sistema e ambiente in un processo ciclico è uguale all'area del ciclo.



. Il flusso di calore è positivo se il ciclo viene percorso in senso orario e negativo se in senso antiorario

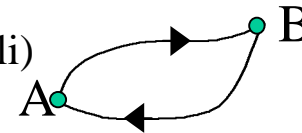
Equivalente meccanico del calore



Sistema: fluido

Contenitore: Isolante e a pareti rigide

Processi: $A \rightarrow B \rightarrow A$ (irreversibili)



Trasformazione $A \rightarrow B$

Il peso cade e si sposta di una lunghezza h . Esso esercita un lavoro dissipativo L sul sistema quantificabile in termini dello spostamento h ($L < 0$; $Q = 0$).

La temperatura del fluido cresce dal valore iniziale T_A al valore finale T_B . La sua energia interna cresce.

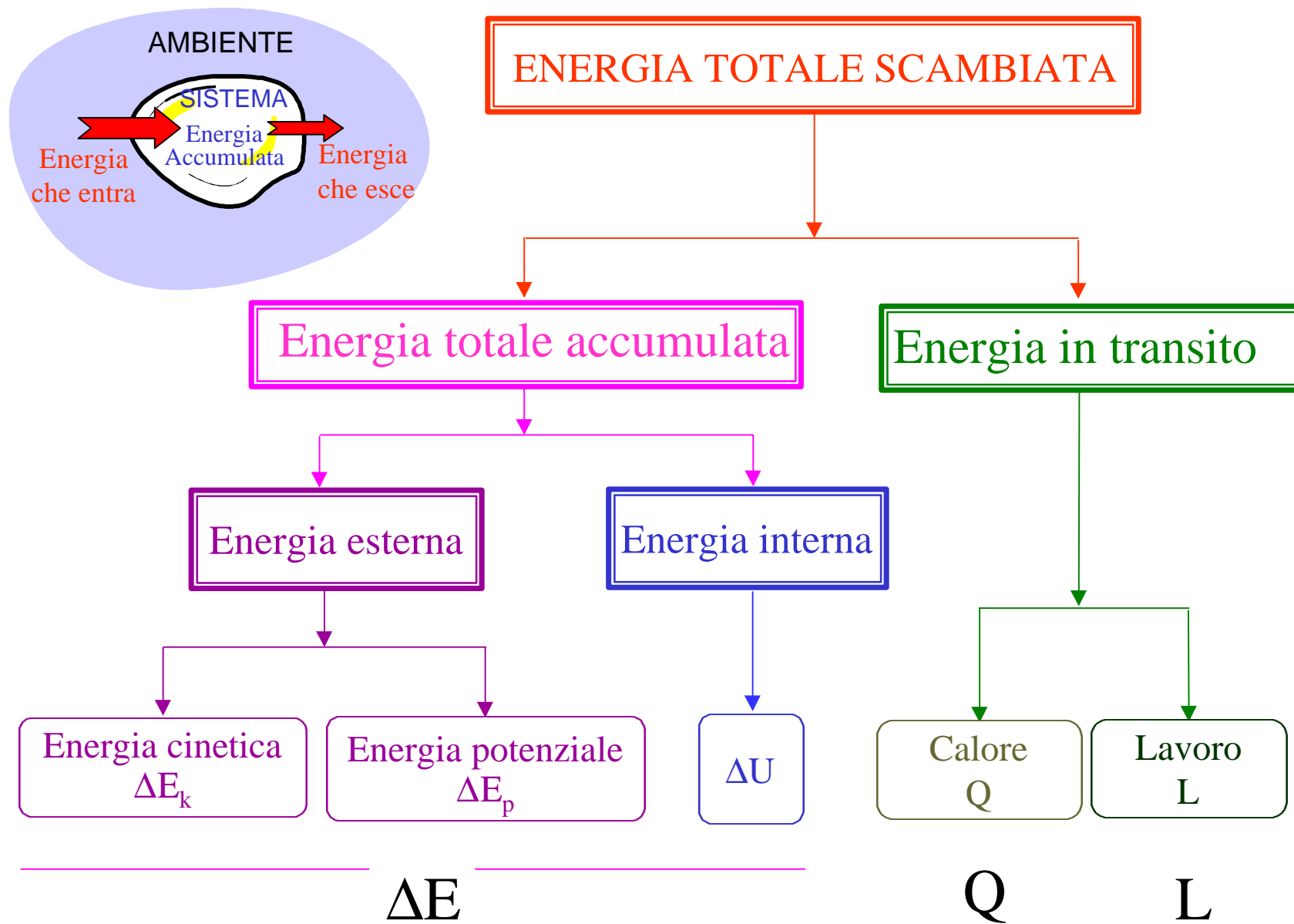
Trasformazione $B \rightarrow A$

Il fluido viene messo a contatto con un'acqua ghiacciata di un calorimetro sino a che la sua temperatura torna al valore iniziale T_A .

Il fluido cede una quantità di calore Q ($Q < 0$; $L = 0$).

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

$$J = 4.1855 \text{ J/cal}$$



Forma generale del primo principio

Forma generale della prima legge della termodinamica

La formulazione analitica del primo principio finora discussa, cioè,

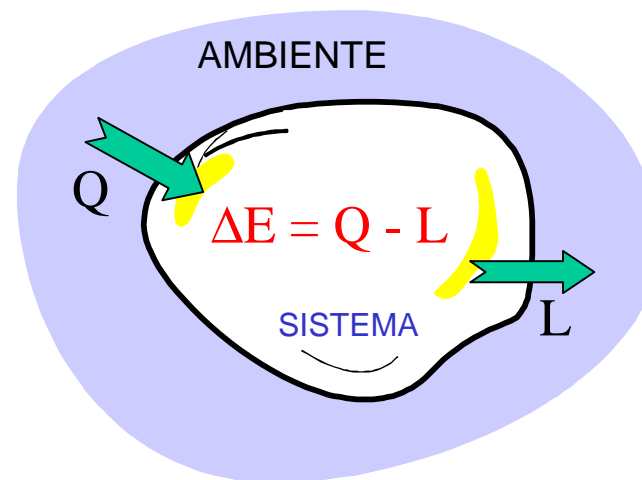
$$\Delta U = Q - L$$

viene detta *ristretta* in quanto non considera eventuali variazioni di energia cinetica E_k e potenziale E_p del sistema fra stato iniziale e finale di una processo.

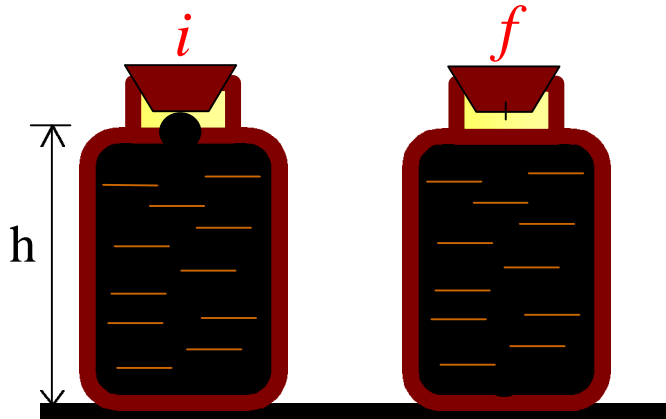
La formulazione *generale* del primo principio tiene conto di queste forme di energia; essa stabilisce che:

$$\Delta E = Q - L$$

dove $\Delta E = \Delta U + \Delta E_k + \Delta E_p$



Esempio:



Sistema: liquido viscoso + biglia

Superficie di contorno: Parete isolante del contenitore

Processo: la biglia, inizialmente attaccata al tappo (stato *i*), con un piccolo dispendio di energia viene fatta staccare. Essa cade lentamente sul fondo dove si ferma, (stato *f*).

Processo adiabatico $\Rightarrow Q = 0$

Lavoro eseguito sull'ambiente: $L = 0 \Rightarrow$

$$\Delta E = Q - L = 0,$$

$\Delta E = E_f - E_i = 0 \Rightarrow E_f = E_i$; l'energia accumulata dal sistema si conserva. Un termometro immerso nell'olio misurerebbe un leggero incremento della temperatura. Anche la temperatura della palla aumenta. Ricordando che $\Delta E = \Delta U + \Delta E_k + \Delta E_p = 0$; poiché $\Delta E_k = 0$, e $\Delta E_p = E_{pf} - E_{pi} = 0 - mgh = -mgh$, sostituendo si ha $0 = \Delta U - mgh$, per cui:

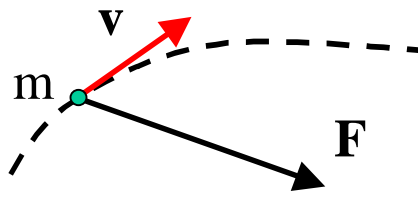
$$\Delta U > 0$$

L'energia potenziale della biglia è convertita in energia interna del sistema.

Fondamenti dinamici della prima legge della termodinamica

Qualunque cosa accada nel mondo, in ultima analisi può sempre essere ridotta ad uno scambio di energia o di quantità di moto fra particelle.

Particella singola

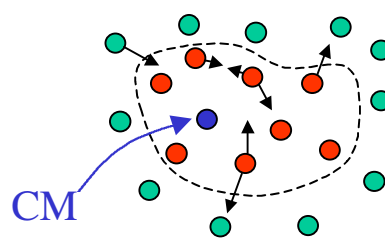


$$E_k = \frac{1}{2}mv^2$$

$$L = \int \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r}$$

$$\Delta E_k = L$$

Molte particelle



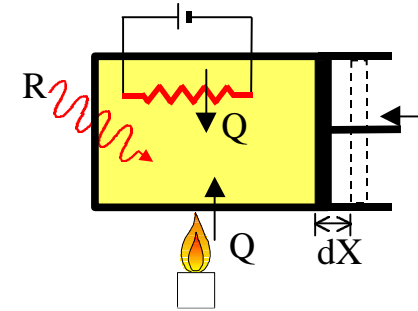
$$U = \sum_i E_k(i) + \sum_{i,j} E_p(i,j) + \sum_i E_{part}(i)$$

$$L_{est} = \sum_i \int \mathbf{F}_{i,est} \cdot d\mathbf{r}_i$$

$$\Delta U = L_{est}$$

$E_{part}(i)$ = Energia interna alla particella (molecole, ioni, atomi, nuclei); Energia rotazionale, vibrazionale, elettronica, di legame molecolare, ...

Moltissime particelle



U è la stessa che per molte particelle

$$L_{est} = Q + R + L$$

$$L = \sum_i \int \mathbf{F}_{i,est} \cdot d\mathbf{r}_i \rightarrow \sum_n F_n dX$$

$$Q = \sum_i \Delta E_k(i)$$

$$R = \sum_i h\nu_i$$

$$\Delta U = Q + R + L$$

$$L_{\text{est}} = Q + R + L \quad \Delta U = L_{\text{est}} \quad \Delta U = Q + R + L$$

Prima legge della termodinamica (in forma ridotta) in cui viene esplicitata la radiazione, terza forma di energia in transito.

L_{est} include tutte le forme di scambi di energia fra sistema e ambiente.

Q è l'energia trasferita attraverso la superficie di contorno del sistema mediante urti elastici e anelastici fra molecole del corpo e dell'ambiente quando le energie molecolari del corpo e dell'ambiente sono diverse.

$$Q = \sum_i \Delta E_k(i)$$

Il trasferimento di calore è un effetto di frontiera.

R è l'energia radiante scambiata tra il sistema ed il suo ambiente mediante emissione o assorbimento di fotoni dalle particelle del sistema. Questi fenomeni elementari comportano la variazione dell'energia interna del sistema.

Il processo di irraggiamento può coinvolgere l'intero sistema.

La prima legge della termodinamica è una regola che consente di valutare in termini di parametri macroscopici le variazioni di energia interna di un sistema in un processo, senza tenere conto in maniera esplicita della sua struttura interna.