

Ci interesseranno ora di come un sistema (oggetto) di interesse (anche) termodinamico scambi energia - interagendo con altri sistemi, un « ambiente esterno ».

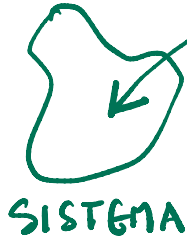
Utilizzando solamente interazioni di tipo "meccanico" [ quindi forse, eventualmente però anche di origine elettromagnetica ] il sistema in esame varierà la sua energia compiendo / subendo del lavoro.

Consideriamo anzitutto il caso di un corpo ISOLATO da un punto di vista termico che interagisce con l'ambiente esterno lavorando: chiamiamo questa modalità **LAVORO ADIABATICO**.

Si possono immaginare dei processi nei quali il sistema, sempre isolato termicamente dall'ambiente esterno, modifica il suo stato tramite esecuzione di lavoro adiabatico: per esempio dell'acqua in un contenitore isolato che viene riscaldata in vari modi passando dalla temperatura  $T_A$  alla temperatura  $T_B$  usando un mulinello, o una resistenza elettrica, o un pezzo di materiale radioattivo, o quello che si vuole.

In qualsiasi processo che porta l'acqua da  $T_A$  a  $T_B$  (cioè per uno dato  $\Delta T = T_B - T_A$ ) si osserva sperimentalmente che il lavoro adiabatico è sempre lo stesso a prescindere dal meccanismo che ha prodotto la (stessa) variazione dello stato del sistema: il lavoro adiabatico non dipende dalla trasformazione ma solo dagli stati iniziale e finale del processo.

Quindi si può inventare una « funzione di stato » la cui variazione tra A e B fornisce proprio il lavoro adiabatico fatto SUL SISTEMA (per convenzione):



$$W_{\text{ADIAB}}^{(\text{SUL SISTEMA})} = U(B) - U(A) = \Delta U_{AB}.$$

La funzione  $U$  è detta **ENERGIA INTERNA** del SISTEMA :

- si misura in joule (esprime un lavoro);
- è definita a meno di una costante additiva arbitraria;
- per il III principio della dinamica, il lavoro ("meccanico") fatto **SUL** sistema è uguale e opposto a quello fatto **DAL** sistema:
 
$$W^{(\text{SUL SISTEMA})} = -W^{(\text{DEL SISTEMA})} \equiv -W$$

(indichiamo per comodità con  $W$  il lavoro fatto **DAL** sistema)

$$\Rightarrow \Delta U = -W_{\text{ADIAB}} \quad (\text{qualunque trasformazione adiabatica})$$

Si può accennare a un'analogia con la meccanica dei campi di forze conservativi, per i quali si era introdotta l'energia potenziale associata tale che  $\Delta U = -W_{\text{CONS}}$ . Qui però l'analogia si ferma perché ora l'energia interna  $U$  tale che  $\Delta U = -W_{\text{ADIAB}}$  è un'altra cosa (contiene contributi "interni" al sistema che saranno anche di natura cinetica e non solo potenziale).

Consideriamo ora dei processi nei quali il sistema, oltre a poter interagire meccanicamente con l'ambiente, lo può fare anche «termicamente», ovvero non c'è più isolamento adiabatico e, per esempio, ci saranno contatti con corpi a temperatura diversa.

Si osserva in questi casi che il lavoro (non più adiabatico) per andare da  $A$  a  $B$  **DIPENDE IN GENERALE** dal **PROCESSO** e non solo dagli stati di partenza e di arrivo.

⇒ il lavoro non è, in una trasformazione generica, una funzione di stato - come non lo era peraltro in meccanica.

Questo implica che il contatto termico deve in qualche misura influire sul bilancio energetico del sistema. La "parte termica" di questo scambio energetico generale viene chiamata **CALORE Q** e si scrive (per definizione)

$$Q = W - W_{\text{ADIAS}}$$

dove  $W$  è il lavoro associato al processo  $A \rightarrow B$  e  $W_{\text{ADIAS}}$  è il lavoro adiabatico necessario per portare il sistema sempre da  $A$  a  $B$  ma senza contatto termico.

Si osservi che, se  $W = 0$  (non ci sono interazioni "non-termiche" cioè meccaniche o equivalenti), allora  $Q = -W_{\text{ADIAS}} = \Delta U$ : il calore rende comunque conto di una variazione di energia interna del sistema - anche se non ci sono forze meccaniche implicate.

Se  $Q > 0$  allora  $U$  aumenta (e, viceversa, se  $Q < 0 \Rightarrow U$  diminuisce): il calore qui misura la variazione di  $U$  per cause puramente termiche.

Notiamo che anche  $Q$  ha dimensioni di un lavoro/energia e si misurerà in joule nel S.I..

Inoltre, il segno di  $Q$  è determinato dal fatto che nel processo risulti un lavoro totale maggiore o minore del corrispondente lavoro adiabatico [ $Q \geq 0$  se  $W \geq W_{\text{ADIAS}}$ ].

Mettiamo assieme il lavoro (totale,  $W$ ), il calore (se il sistema non è isolato termicamente) e scriviamo complessivamente il bilancio energetico in questa forma:

$$Q = W - W_{\text{ADIAS}} = W + \Delta U \quad \Rightarrow$$

$$\Delta U = Q - W$$

Questa relazione va interpretata come bilancio energetico "inteso" del sistema in qualunque processo (anche se non quasi-statico) che vede esecuzione di lavoro (parte non-termica) e "scambio di calore", con ciò intendendo l'effetto del contatto termico fuori equilibrio, tipicamente causata da salti di temperatura.

Schematicamente



W è il lavoro FATTO dal sistema, ma  $\Delta U$  si determina SEMPRE a partire dal lavoro SUBITO,  $W^{EXT}$ . Per il III principio  $W = -W^{EXT}$ .

osservazione fondamentale: se nel processo il sistema non lavora né scambia energia termicamente, ovvero se il sistema è ISOLATO ( $W=0, Q=0$ )  $\Rightarrow \Delta U=0$ .

In una trasformazione di un sistema isolato l'energia interna che lo caratterizza NON cambia,  $U = \text{costante}$ .

Questo è la scrittura del PRIMO PRINCIPIO della termodinamica che, come si deduce, è un'estensione della legge di conservazione dell'energia meccanica giustificata nel caso di forze conservative in azione.

Un'altra osservazione fondamentale è che

$U$  è funzione di stato (sempre e comunque, per come è stata "scoperta" e definita)

$W$  e  $Q$  non lo sono in generale (sono "funzioni di processo", dipendono dal tipo di trasformazione considerata).

Conseguenza: si può parlare di energia interna di un corpo, oggetto, sistema (entro una costante additiva)

non ha senso parlare di « lavoro di un corpo » o « calore di un corpo ». Un corpo in una trasformazione - se è isolato - può compiere lavoro ( $W \neq 0$ ), "scambiare calore" ( $Q \neq 0$ ) di modo che  $W - Q$  NON varia (per PRINCIPIO)

$Q$  e  $W$  possono risultare indipendenti dal processo solo se:

- $W = 0$  (isolamento meccanico esterno)  $\Rightarrow Q = \Delta U$
- $Q = 0$  (isolamento termico esterno)  $\Rightarrow W = -\Delta U$

Anticipiamo che è possibile "costruire" e giustificare il I principio anche immaginando di misurare  $Q$  e  $W$  in vari esperimenti che conducono, a partire da uno stato iniziale, allo stesso stato finale, e di osservare che, per tutti questi processi, la quantità  $Q - W$  non cambia.

Un immaginario sistema che violasse questo bilancio energetico realizzerebbe la condizione nota come **MOTO PERPETUO (di I SPECIE)**.

Non si è mai visto (permetterebbe di far funzionare le macchine senza combustibile di qualsiasi genere).

L'idea di "CALORE" in realtà non nasce come termine necessario al bilancio energetico nel I principio ma come "sostanza" (fluido calorico) in grado di modificare la temperatura di un corpo. Ossia, è a causa di una differenza di temperatura che « c'è passaggio di calore ». Immagine efficace ma non corretta.

Ci sono molti nomi associati a questa parte di scienza: Torricelli, Laplace, Lavoisier, Rumford, Kelvin, Joule, Fourier...

In ogni caso, il « qualcosa » che può scaldare / raffreddare un corpo lo si chiama (va) calore - ma non è una cosa - è l'effetto di una differenza di temperatura. SE NON CI SONO ALTRE CAUSE di origine meccanica, chimica, elettrica, ...

La relazione causa effetto è (era) quindi di questa forma:

causa  $Q$   $\longrightarrow$  effetto  $\Delta T$   
(calorico / calore)

e si era scritto fin dall'inizio  $Q = C \Delta T$  dove la "costante" di proporzionalità causa-effetto  $C$  è la « capacità termica ».

Ha le dimensioni [energia / temperatura], nel SI si misura in J/K.

Si introduce anche il CALORE SPECIFICO (capacità termica per unità di massa  $\sigma$  di quantità di sostanza),

$$C = m \cdot c \quad (\text{oppure } n \cdot c), \quad c \text{ si misura in } \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \text{ o } \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$\Rightarrow Q = c \cdot m \Delta T \quad (\text{oppure } Q = c \cdot n \cdot \Delta T)$$

Questa scrittura funziona « abbastanza bene » ma è limitata a variazioni relativamente piccole di temperatura - in generale il calore specifico varia con la temperatura! Inoltre, nei passaggi di stato c'è apporto di energia ( $Q \neq 0$ ) senza però che la temperatura cambi ( $c = \infty$ ).

Di solito si preferisce definire formalmente il calore specifico in forma differenziale, per variazioni infinitesime di temperatura, tramite la

$$\delta Q = c \cdot m \, dT$$

[NB "δ" perché  $Q$  non è funzione di stato, come  $W$ : ci torniamo]

e quindi, per scambi termici finiti, integrando:

$$Q = \int_{T_i}^{T_f} c \cdot m \cdot dT$$

che dà  $Q = c \cdot m \cdot \Delta T$  solo se la capacità termica non dipende da  $T$ .

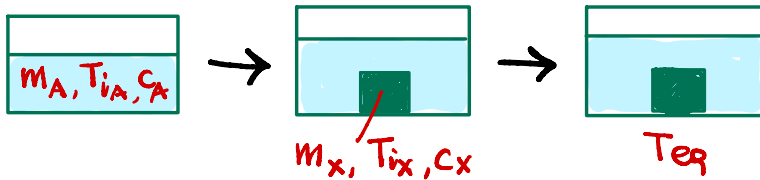
Queste relazioni sono il punto di partenza anche per una definizione « calorimetrica » dello scambio termico di energia, nella quale il "calore unitario" è introdotto a partire dalla variazione unitaria di temperatura ( $1^\circ\text{C} = 1\text{K}$ ) di una massa unitaria (non S.I., 1g) di acqua pura a  $14.5^\circ\text{C}$  alla pressione unitaria (non S.I., 1 atm) : in corrispondenza

$$Q \equiv 1 \text{ cal} = c_{\text{H}_2\text{O}} \times 1 \text{ g} \times 1 \text{ K}$$

$$\Rightarrow c_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot \text{K}} = 10^3 \frac{\text{cal}}{\text{kg} \cdot \text{K}} = 1 \frac{\text{kcal}}{\text{kg} \cdot \text{K}} = 1 \frac{\text{Cal}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

Chiaramente la caloria (anche se ancora usata - non in fisica) è un'unità energetica non SI e va convertita.

Prima però si può pensare a una procedura per la misura sperimentale del calore specifico di un corpo. Si usa il « calorimetro ad acqua ».

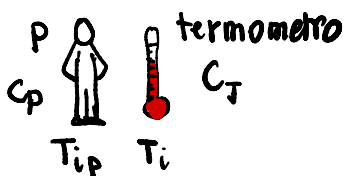


Si immerge in acqua a temperatura iniziale  $T_{iA}$  il corpo X a temperatura iniziale  $T_{iX}$  e si aspetta fino al raggiungimento dell'equilibrio.

bilancio termico:  $m_A c_A (T_{iA} - T_{eq}) = m_X c_X (T_{eq} - T_{iX}) \Rightarrow T_{eq} = \frac{m_X c_X T_{iX} + m_A c_A T_{iA}}{m_X c_X + m_A c_A}$

e  $c_X = c_A \frac{m_A}{m_X} \frac{T_{iA} - T_{eq}}{T_{eq} - T_{iX}}$  che fornisce, dalle misure di  $T_{iA}, T_{iX}, T_{eq}, m_A, m_X$  il valore di  $c_X$  in unità di  $c_A$  (che è  $1 \text{ cal} / \text{K} \cdot \text{g}$ )

Il bilancio energetico è anche utile per dimensionare un modello di « buon termometro » empirico, ovvero con basso disturbo sul dato:



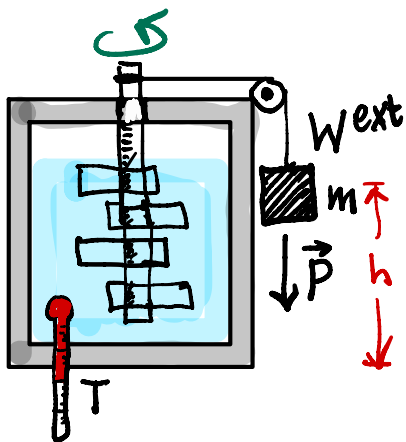
$$T_{eq} = \frac{c_P T_{ip} + c_T T_i}{c_P + c_T}$$

con  $C_P = m_P c_P, C_T = m_T c_T$  e  $m_P \gg m_T$   
 $\Rightarrow C_P \gg C_T \Rightarrow T_{eq} \approx T_{ip}$

cioè la bassa capacità termica del termometro evita che la temperatura  $T_{ip}$  della persona vari apprezzabilmente all'equilibrio.

Tomando ora al I principio, la questione della sua verifica in laboratorio può essere basata sulla misura diretta degli scambi termici ( $Q$  con  $W=0$ ) e meccanici ( $W$  con  $Q=0$ ) in una trasformazione che porta il sistema tra gli stessi stati di partenza e di arrivo. Con queste misure poi si può stabilire, entro la confidenza sperimentale, che la grandezza  $Q-W$  non varia anche se la trasformazione non è la stessa (sempre mantenendo gli stessi stati termodinamici d'inizio e fine).

Per fare questa cosa però bisogna rendere confrontabili i valori di  $Q$  e  $W$ : nel percorso storico,  $Q$  aveva giustificazione (e misura) calorimetrica - in calorie e  $W$  era puramente meccanico - in joule. Il confronto è reso possibile a partire dall'equivalenza di queste due modalità di scambio energetico realizzata con il famoso (e complesso) esperimento di Joule, nel quale una massa di acqua viene riscaldata di un dato ammontare utilizzando il movimento di pale immerse nel liquido racchiuse in un contenitore adiabatico: le pale ruotano trascinate da dei pesi esterni che cadono sotto l'azione della forza di gravità. Il mulinello quindi lavora ( $W_{ext}$ ) sul sistema:



$$W_{ext} = mgh > 0 \quad (\text{lavoro fatto dal peso})$$

$$\text{e } \Delta U = W_{ext} = -W = mgh \quad (Q=0, U \text{ aumenta})$$

Il  $\Delta T$  che si misura per l'acqua è tale che

$$\Delta T = \frac{\Delta U}{C \cdot M_{acqua}} = \frac{mgh}{C \cdot M_{acqua}}, \quad C = 1 \text{ cal/g} \cdot \text{K}$$

che permette di determinare sperimentalmente l'equivalente meccanico della calorie,  
 $1 \text{ cal} = 4.186 \text{ J}$ .