

ossia, per la [3.7],

$$\Delta U_s + L_s = -(\Delta U_c + L_c) = -m(\Delta u_c + l_c).$$

E poiché, per la definizione [3.5], $\Delta U_s + L_s$ è la quantità di calore Q_s ricevuta dal sistema S , si ha

$$Q_s = -m(\Delta u_c + l_c). \quad [3.8]$$

Da ciò risulta evidente che la quantità di calore è proporzionale a m .

D'altra parte, in calorimetria, il fatto che m grammi di acqua calorimetrica siano stati scaldati da 14°C a 15°C significa che sono state date m calorie dal sistema al calorimetro; il che equivale a dire che il sistema ha ricevuto $-m$ calorie, ossia che Q_s , espresso in calorie, è uguale a $-m$. Vediamo inoltre, per confronto con la [3.8], che la quantità di calore definita dalla [3.5] risulta proporzionale alla quantità di calore espressa in calorie, e la costante di proporzionalità è $(\Delta u_c + l_c)$.

Nella [3.5] il calore viene ad essere misurato in unità di energia (erg). Il rapporto costante fra erg e caloria è stato misurato da molti ricercatori, i quali hanno trovato che

$$1 \text{ cal} = 4,185 \cdot 10^7 \text{ erg}. \quad [3.9]$$

Nel seguito le quantità di calore, in generale, saranno espresse in unità di energia.

L'equazione [3.5], che è una precisa formulazione dell'equivalenza tra calore e lavoro, esprime il primo principio della termodinamica.

4. APPLICAZIONE DEL PRIMO PRINCIPIO A SISTEMI RAPPRESENTABILI SU UN DIAGRAMMA (V, p)

Applichiamo ora il primo principio della termodinamica a un sistema, come un fluido omogeneo, i cui stati si possano definire mediante due qualsiasi delle tre variabili

V, p e T . Una qualunque funzione dello stato del sistema, come ad esempio la sua energia, sarà allora una funzione delle due variabili che si sono scelte per rappresentare lo stato.

Per evitare confusioni riguardo alle variabili indipendenti quando vi sono delle derivate parziali, racchiuderemo in parentesi il simbolo di derivata parziale e porremo a piede della parentesi stessa quella variabile che si deve mantenere costante nella derivazione parziale. Per esempio, $(\partial U / \partial T)_V$ indica la derivata di U rispetto a T a V costante, quando T e V sono le variabili indipendenti. Si deve stare attenti al fatto che l'espressione precedente è, in generale, differente da $(\partial U / \partial T)_p$, perché nel primo caso si è tenuto costante il volume, nel secondo la pressione. ^①

Consideriamo ora una trasformazione infinitesima del nostro sistema, una trasformazione, cioè, per la quale le variabili indipendenti variano solo di quantità infinitesime. Appliciamo a questa trasformazione il primo principio della termodinamica nella forma [3.5]. Invece di $\Delta U, L$ e Q , dobbiamo ora scrivere dU, dL e dQ , conformemente al fatto che stiamo qui considerando quantità infinitesime. Otteniamo allora

$$dU + dL = dQ. \quad [4.1]$$

E poiché per il nostro sistema dL è dato dalla [1.3], si ha

$$dU + p dV = dQ. \quad [4.2]$$

Se scegliamo T e V come variabili indipendenti, U diventa una funzione di queste variabili; si ha allora

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV,$$

e la [4.2] diventa

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV = dQ. \quad [4.3]$$

^① D'altronde si ha che $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial U}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial T} + \frac{\partial U}{\partial T}$ mentre $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial U}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial T} + \frac{\partial U}{\partial T}$