

## TERMODINAMICA

La termodinamica è una parte della fisica che rientra nello studio della meccanica: studia il comportamento della materia, sia essa allo stato solido, liquido o gassoso. Noi ci occuperemo dei fluidi, ossia l'insieme dei liquidi e dei gas (anche se solidi e fluidi sono descrivibili in linea di principio con le stesse leggi fisico-matematiche). Una diversa definizione di fluido sarà data nel seguito del corso.

Più in particolare la Termodinamica è una parte della fisica in cui si studiano l'accumulazione, la produzione (anche negativa, cioè la distruzione) e lo scambio (o la trasmissione) delle diverse forme di energia. Come è ben noto l'energia totale di un sistema, che è la somma delle diverse forme di energia in gioco, non si produce (non si crea e non si distrugge). Limitatamente ai sistemi di nostro interesse l'energia si può accumulare sotto forma di energia interna (associata all'agitazione o attività molecolare microscopicamente, alla temperatura macroscopicamente), energia cinetica (legata al moto), energia potenziale gravitazionale (legata alla quota lungo la verticale locale), energia chimica (associata alla attività chimica).

La materia di cui ci occuperemo soddisfa il seguente **modello**:

- Il mezzo è **continuo**:
  1. Studieremo la materia da un punto di vista macroscopico, ossia in una scala in cui non sarà possibile individuare la singola particella, a prescindere cioè, dalla struttura molecolare della materia;
  2. Il libero cammino medio molecolare (la distanza tra le molecole) sarà molto piccolo rispetto alla dimensione tipica del mio oggetto;

Adotteremo dunque un approccio macroscopico, interessandoci a studiare non solo lo **stato** della materia ma anche le **trasformazioni** che avvengono con scambi di calore.

Ci occuperemo quindi di:

- Individuare lo stato del sistema;
- Studiare le trasformazioni del sistema.

Per quanto riguarda l'individuazione dello stato, viene difficile farlo durante una trasformazione, ma lo si può fare quando il sistema è in **equilibrio**. Il controllo di una trasformazione si può fare individuando lo stato iniziale e quello finale, oppure, se sono noti lo stato iniziale e la trasformazione, si può conoscere lo stato finale. Il primo scopo del corso è quello di studiare cosa s'intende per "individuare lo stato di un sistema" e quando ciò è possibile. Per meglio comprendere il concetto di stato può essere utile un esempio: lo stato di un punto materiale nello spazio è univocamente determinato da tre variabili (variabili lagrangiane).

Le variabili che individuano univocamente lo stato di un sistema sono dette **variabili di stato**. Un primo problema da affrontare sarebbe la conoscenza del numero minimo di variabili di stato indipendenti da conoscere affinché si possa individuare lo stato di un sistema.

Per quanto riguarda le trasformazioni un sistema può:

- **Interagire con l'ambiente**, tramite **scambi** di grandezze fisiche (come massa, quantità di moto, energia, ecc.);
- Dare luogo a trasformazioni interne, **generando** grandezze fisiche.

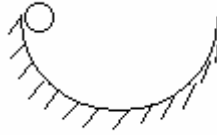
Mentre gli scambi si controllano sulla superficie del sistema, le generazioni o la distribuzione di una qualsiasi grandezza va controllata in ogni punto del sistema. Una trasformazione non è altro che l'insieme degli scambi e delle produzioni.

Il **lavoro** e il **calore** sono due modi per scambiare energia senza scambiare massa. Se tale scambio è guidato da una differenza di temperatura, si tratta di calore, altrimenti di lavoro. Il calore e il lavoro

cessano di esistere quando cessa lo scambio. Le **forme di energia** sono connesse alle modalità fisiche differenti con le quali l'energia viene immagazzinata nel sistema.

### Esempio di produzione

E' noto che l'energia totale si conserva. Supponiamo di avere una sfera libera di muoversi su una superficie concava



**Figura 1**

Le uniche forme di energia in gioco, se trascuriamo effetti dissipativi, sono l'energia potenziale gravitazionale  $mgh$  e l'energia cinetica  $\frac{1}{2}mV^2$ . Per il principio di conservazione dell'energia

$$E_{TOT} = \frac{1}{2}mV^2 + mgz = cost$$

In questo caso, la biglia non scambia energia con l'ambiente esterno ma è presente un continuo processo di produzione di energia cinetica e distruzione di energia potenziale e viceversa. Se portiamo in conto fenomeni di tipo dissipativo, come l'attrito, ad un certo punto la biglia si fermerà, l'energia cinetica sarà completamente distrutta e si sarà generata un'altra forma di energia, l'**energia interna** (in effetti il processo non è altro che la trasformazione di un tipo di energia in un altro). Entra qui in gioco la termodinamica, a biglia ferma la temperatura sarà aumentata. L'aumento di energia interna si traduce, a livello microscopico, in un aumento dell'agitazione molecolare, e a livello macroscopico un aumento della temperatura. Se indichiamo con 1 lo stato iniziale e con 2 quello finale, trascurando la trasmissione del calore verso la superficie solida e verso l'aria circostante, il principio di conservazione dell'energia può essere scritto come

$$\frac{1}{2}m_1V_1^2 + m_1gz_1 + U_1 = \frac{1}{2}m_2V_2^2 + m_2gz_2 + U_2 = U_2$$

dove per comodità (inessenziale) si è assunto  $z_2 = 0$ .

E' molto importante sottolineare il fatto che, mentre è possibile la trasformazione di energia potenziale in cinetica e viceversa, una volta che l'energia cinetica si è trasformata in energia interna non è sempre possibile in generale far avvenire la trasformazione inversa. Tale fenomeno è detto **unidirezionale**.

Per individuare lo stato del sistema ci possiamo servire di un **approccio assiomatico** dello studio della termodinamica.

- **PRIMO POSTULATO**

Lo stato di un sistema termodinamico in equilibrio è descrivibile per mezzo di un numero finito e piccolo di parametri. Un sistema è in **equilibrio termodinamico** se sono assenti interazioni con l'ambiente esterno e generazioni interne, ossia se sono identicamente nulli scambi e produzioni. Il numero di variabili che servono ad individuare lo stato di un sistema è chiamato numero di **gradi di libertà**. In realtà, tra tutte le grandezze fisiche in gioco, il numero di gradi di libertà misura il

numero di grandezze indipendenti. Un esempio di dipendenza tra grandezze termodinamiche ci è dato dall'equazione di stato dei gas perfetti:

$$pV = mRT$$

o equivalentemente

$$pv = RT$$

avendo indicato con  $R$  la costante del gas e con  $v$  il rapporto tra il volume e la massa (vedremo che tale rapporto si dice volume specifico).

Se indichiamo con  $\langle m \rangle$  la massa molecolare e con  $R_0$  la costante universale dei gas, la stessa equazione la si può scrivere nella forma

$$pV = m \frac{R_0}{\langle m \rangle} T \Leftrightarrow pV = nR_0T$$

Indicando, come di consueto, con  $n = \frac{m}{\langle m \rangle}$  il numero di moli del gas.

### • CLASSIFICAZIONE DELLE GRANDEZZE TERMODINAMICHE

**Grandezza estensiva:** grandezza che dipende linearmente dall'estensione del sistema, misurata in termini di massa o di volume, per essa vale la proprietà di additività. Esempi di grandezze estensive sono la massa, l'energia e la quantità di moto.

**Grandezza intensiva:** grandezza che non dipende dall'estensione del sistema. Per essa non vale la proprietà di additività. Esempi di grandezze intensive sono la pressione e la temperatura.

**Grandezza specifica:** grandezza estensiva per unità di estensione, ossia per unità di massa o di volume. Per esempio,  $\frac{1}{2} V^2$  è l'energia cinetica specifica per unità di massa. Mentre le grandezze estensive si indicano con la lettera maiuscola, quelle specifiche si indicano con quella minuscola.

1. **Grandezza specifica per unità di massa:**  $g = G / m$ .

2. **Grandezza specifica per unità di volume:**  $g^+ = G / V$ .

Una particolare grandezza specifica è la **densità**

$$\rho = m/V$$

o il suo reciproco, il **volume specifico**

$$v = V/m$$

La densità può essere uniforme o meno in un dato volume. Se  $\rho$  non è uniforme si può suddividere il volume  $V$  in esame in tanti sottovolumi o celle  $\Delta V$  e considerare  $\rho$  uniforme in  $\Delta V$ . In ogni cella  $i$ -ma troveremo quindi una massa  $\Delta m$  distribuita in modo uniforme e una densità

$$\rho_i = \frac{\Delta m}{\Delta V}$$

Se il problema necessita di una trattazione con un'accuratezza tale da ritenere inaccettabile l'ipotesi di  $\rho$  uniforme in  $\Delta V$ , possiamo far tendere  $\Delta V$  a zero

$$\lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta m}{\Delta V} = \rho_i$$

definendo quindi la densità come

$$\rho = \frac{dm}{dV}$$

essendo  $dV$  il volumetto infinitesimo e  $dm$  la massa elementare occupante tale volumetto. Per volumi finiti, nota la densità in ogni punto si può calcolare la massa totale  $m$

$$m = \int_V \rho dv$$

Avremo naturalmente  $m = \rho V$  se  $\rho$  è uniforme in tutto il volume  $V$ . Si può definire una densità media  $\bar{\rho}$  come

$$\bar{\rho} = \frac{1}{V} \int_V \rho dv$$

Infine si può dire che il legame tra grandezze specifiche per unità di volume e grandezze specifiche per unità di massa è

$$g^+ = \rho g$$

## • TENSORE DEL SECONDO ORDINE

Le grandezze fisiche possono essere di tipo scalare, vettoriale e tensoriale. Introduciamo il tensore con un esempio:

### Il tensore degli sforzi

Supponiamo di avere un mezzo continuo deformabile, soggetto a forze esterne. Sotto l'azione di tali forze il corpo si deformerà e nasceranno degli sforzi interni. L'equilibrio del corpo è garantito dalla presenza degli sforzi interni che tenderanno a bilanciare la sollecitazione esterna (ad esempio se ad una molla applichiamo una forza  $F$  essa reagisce con un'altra forza, la reazione elastica  $R = -k \Delta x$ , che all'equilibrio sarà proprio uguale a  $F$ ). Il mezzo in considerazione non deve essere necessariamente un solido, anche i fluidi reagiscono a sollecitazioni esterne che tendono a deformarli. Per individuare la natura della reazione del corpo in un punto  $P$  interno ad esso, effettuiamo un taglio attraverso un piano passante per lo stesso punto. Tale piano è univocamente determinato dal punto  $P$  e dal versore normale  $\underline{n}$ . Togliamo una delle due parti del volume e scegliamo il verso di  $\underline{n}$  orientato verso l'esterno. Perché il sistema rimanga in equilibrio, dovremo sostituire la parte mancante con l'azione che essa esercitava prima del taglio.

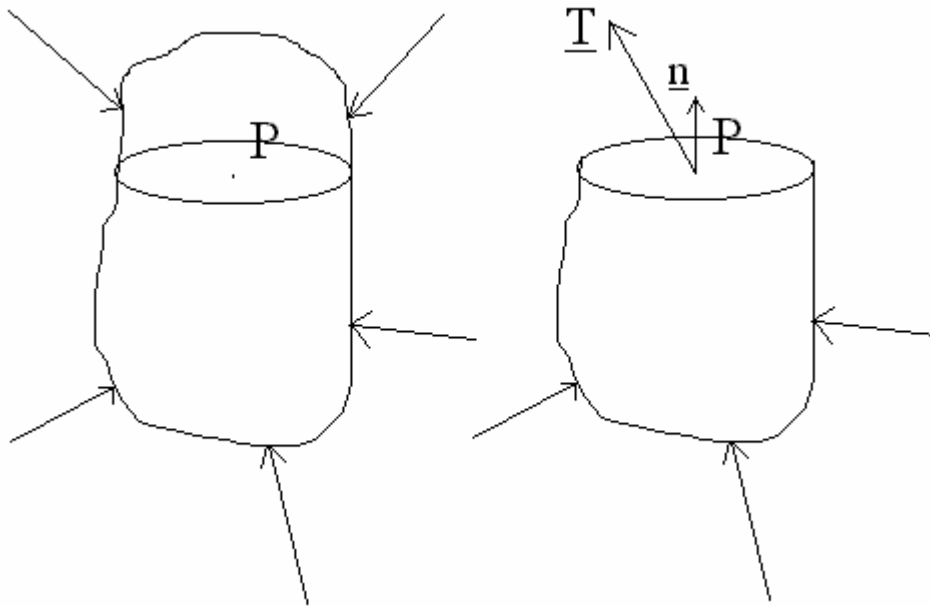


Figura 2

Tale azione è una forza  $\underline{T}$  applicata nel punto P e dipendente dal taglio che si effettua. Avremo:

$$\underline{T} = \underline{T}(P, \underline{n})$$

Per conoscere l'insieme delle tensioni  $\underline{T}$  in un punto P, dovremo stabilire un legame tra le possibili direzioni di  $\underline{n}$ , giacitura del piano per P, e le conseguenti direzioni di  $\underline{T}$ . Ciò si può fare definendo un ente al quale sono associate due direzioni, detto **tensore del secondo ordine**, univocamente determinato da nove scalari in una matrice 3x3. Questo problema sarà affrontato formalmente nel seguito del corso.

In questa sede richiamiamo brevemente il concetto di **diade**

La diade è un tensore del secondo ordine costruito a partire da due vettori.

Dati due vettori

$$\underline{a} = (a_1, a_2, a_3) \quad \underline{b} = (b_1, b_2, b_3)$$

il prodotto tensoriale  $\underline{a} \underline{b}$  è una diade

$$\underline{ab} = \begin{bmatrix} a_1 b_1 & a_1 b_2 & a_1 b_3 \\ a_2 b_1 & a_2 b_2 & a_2 b_3 \\ a_3 b_1 & a_3 b_2 & a_3 b_3 \end{bmatrix}$$

La diade ha una rappresentazione matriciale in cui il vettore  $\underline{a}$  individua la riga e il vettore  $\underline{b}$  la colonna. Se facciamo il prodotto scalare

$$\underline{a} \cdot (\underline{bc})$$

Il risultato è un vettore, ottenuto facendo il prodotto righe per colonne del vettore  $\underline{a}$  per la diade  $\underline{b} \underline{c}$ . Vale la relazione

$$\underline{a} \cdot (\underline{bc}) = (\underline{a} \cdot \underline{b}) \cdot \underline{c}$$

### • POSTULATO SULLA RELAZIONE FONDAMENTALE

Esiste una funzione **energia interna**  $U$  di grandezze estensive, la cui espressione è detta relazione fondamentale e le cui variabili naturali sono l'entropia, il volume e la massa

$$U = U(S, V, m)$$

Tale funzione descrive lo stato termodinamico di un sistema ad un solo componente in equilibrio. In questa trattazione supporremo l'assenza di reazioni chimiche e fenomeni di natura elettromagnetica. Lo stato sarà quindi completamente determinato a patto di conoscere i valori delle tre grandezze  $S$ ,  $V$  e  $m$ .

La funzione  $U$  dovrà soddisfare alcuni requisiti fondamentali affinché possa descrivere lo stato di un sistema.

#### Proprietà

- 1) Deve essere monotona crescente rispetto all'entropia

$$\frac{dU}{dS} \geq 0$$

- 2) Deve essere omogenea di grado uno.

Diamo la definizione e alcune proprietà delle funzioni omogenee. Una funzione  $f(x, y)$  si dice omogenea di grado  $\alpha$  se

$$f(t\bar{x}, t\bar{y}) = t^\alpha f(\bar{x}, \bar{y})$$

dove  $t$  è un numero reale. Ad esempio, la funzione

$$f(x, y) = x^2 + xy$$

è omogenea di grado due infatti

$$f(tx, ty) = t^2 x^2 + t^2 xy = t^2 (x^2 + xy) = t^2 f(x, y)$$

Valgono le proprietà :

- a) Se  $f$  è omogenea di grado  $\alpha$ , le sue derivate parziali sono omogenee di grado  $\alpha - 1$ .  
b) Per funzioni omogenee di grado  $\alpha$  vale la relazione di Eulero

$$\alpha f(x, y, z) = x \frac{\partial f}{\partial x} + y \frac{\partial f}{\partial y} + z \frac{\partial f}{\partial z}$$

- c) Per il differenziale di  $f$ , omogenea di grado  $\alpha$ , vale la relazione

$$(\alpha - 1)df = df_x x + df_y y + df_z z$$

Da queste proprietà discendono alcune importanti conseguenze.

### Conseguenze dell'omogeneità di U

Consideriamo la derivata di U rispetto all'entropia

$$\frac{\partial U}{\partial S} = \frac{\partial U}{\partial S}(ms, mv, m) = m^0 \frac{\partial U}{\partial S}(s, v) = \frac{\partial U}{\partial S}(s, v)$$

La funzione ottenuta derivando U sarà omogenea di grado zero.

Si nota che le derivate di U non dipendono da grandezze estensive ma da grandezze specifiche.

La **relazione di Eulero** si scrive come

$$U = S \frac{\partial U}{\partial S} + V \frac{\partial U}{\partial V} + m \frac{\partial U}{\partial m} = ST + V(-p) + m\mu$$

Essendo le derivate parziali di U

$$\frac{\partial U}{\partial S} = T \quad (\text{temperatura})$$

$$\frac{\partial U}{\partial V} = -p \quad (\text{opposto della pressione termodinamica})$$

$$\frac{\partial U}{\partial m} = \mu \quad (\text{potenziale elettrochimico})$$

T, p e  $\mu$  sono grandezze intensive. In termini specifici la relazione di Eulero si scrive

$$u = Ts - pv + \mu$$

Questa relazione non ha rilevanza operativa, come non ne ha la relazione fondamentale, ma individua le **coppie coniugate**: T S, -p V,  $\mu$  m, formate da un intensivo e un estensivo. E' evidente che ogni coppia ha le dimensioni di un'energia. Applicando la proprietà c) alla funzione U otteniamo la **relazione di Gibbs – Duhem**

$$SdT - Vdp + md\mu = 0$$

che in termini specifici diventa

$$sdT - vdp + d\mu = 0$$

Anche in questo caso la relazione non è utile ai fini operativi, ma serve a comprendere quanti sono i **gradi di libertà intensivi**, poiché quelli estensivi non sono sempre facilmente misurabili, essendo dipendenti dall'estensione del sistema. Le tre grandezze T p e  $\mu$  non sono indipendenti, essendo legate dalla relazione di Gibbs – Duhem, segue che i gradi di libertà intensivi di un sistema termodinamico ad un componente, in assenza di reazioni chimiche, sono due. Differenziando U, otteniamo la **relazione di Gibbs**

$$dU = TdS - pdV + \mu dm$$

che in termini specifici diventa

$$du = Tds - pdv$$

I **gradi di libertà specifici** sono due, infatti  $u = u(s, v)$ .

### • GAS PERFETTO E PIUCHEPERFETTO: EQUAZIONI DI STATO

La **prima equazione** deriva da osservazioni sperimentali (si può anche ricavare dalla teoria cinetica o dalla stessa relazione fondamentale). Partendo dalla **legge di Boyle**

$$pV = \text{cost}$$

secondo la quale pressione e volume sono inversamente proporzionali in un processo a temperatura costante, e dalla **legge di Gay – Lussac**

$$V/T = \text{cost}$$

secondo la quale in un processo a pressione costante volume e temperatura sono direttamente proporzionali, si giunge alla **legge di stato dei gas perfetti**

$$pV = mRT$$

o equivalentemente

$$pV = nR_0T$$

con  $R = R_0 / \langle m \rangle$ . Tale relazione coinvolge grandezze intensive e estensive, e vale nell'ipotesi che il volume occupato dalle molecole è trascurabile a tal punto da poter essere considerato praticamente nullo rispetto a quello dell'ambiente che contiene il gas (tale approssimazione è accettabile finché la densità è relativamente bassa e/o il volume è relativamente grande) e che la pressione, misura dei flussi diffusivi non dissipativi di quantità di moto, è relativamente bassa da poter considerare trascurabili le forze intermolecolari (esistono altri modelli per i gas, come quello di Van Der Waals, che tiene conto del volume proprio delle molecole e delle forze intermolecolari). Poiché il sistema è a due gradi intensivi di libertà ci serve una seconda equazione che nasce da considerazioni energetiche, in particolare da considerazioni sull'energia interna. Ci serviamo di un modello di gas secondo il quale ogni molecola può essere assimilata ad un corpo rigido, e supponiamo in questa sede che le molecole siano biatomiche (ciò va bene per l'aria). Se ad una molecola viene somministrata una quantità di energia, essa può assorbirla in cinque modi, essendo cinque i suoi gradi di libertà, tre traslatori e due rotatori. Se l'energia assorbita supera un certo valore compaiono altri due gradi di libertà, la distanza tra i due atomi non sarà più costante, si osserverà la nascita di fenomeni vibratorii che potranno portare anche alla dissociazione.

Introduciamo ora il **principio di equipartizione dell'energia**: ognuno dei gradi di libertà eccitati assorbe una quantità di energia pari a  $\frac{1}{2} RT$ , che è una frazione di energia interna per unità di massa. Avremo

$$u = \frac{1}{2} RT$$

se il grado di libertà è uno. Se la molecola è lineare e supponiamo che non ci siano vibrazioni e dissociazione, si avrà

$$u = \frac{5}{2} RT$$

Per **molecole monoatomiche**

$$u = \frac{3}{2} RT$$

L'energia assorbita dalle molecole, in ogni caso, sarà proporzionale alla temperatura secondo un fattore, che per molecole biatomiche, è proprio  $5/2 R$ . Tale fattore è detto **calore specifico a volume costante  $c_v$** . In generale vale

$$c_v = c_v(T)$$

In questo caso il gas viene detto **perfetto**, se invece

$$c_v = \text{cost}$$

il gas si dice **piuccheperfetto**.  $c_v$  è proprio l'energia che si deve somministrare per unità di massa, in un processo a volume costante, perché la temperatura aumenti di  $1^\circ\text{C}$ . Possiamo a questo punto scrivere l'altra **equazione di stato dei gas piuccheperfetti**

$$u = u_r + c_v T$$

dove abbiamo indicato con  $u_r$  una energia di riferimento (l'energia interna allo zero assoluto), che ha importanza irrilevante perché noi siamo in generale interessati, nei nostri problemi, solo alle variazioni di energia e non al suo valore in assoluto.

A questo punto, note le equazioni di stato si può ricavare la relazione fondamentale semplicemente integrando la relazione di Gibbs. Vedremo nel seguito che tale relazione di Gibbs può essere interpretata come una formulazione particolare del primo principio della termodinamica.

## • PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Il primo principio della termodinamica esprime, sotto certe condizioni, il generale principio di conservazione dell'energia. Sia  $L$  il lavoro, positivo se compiuto dal sistema e negativo se compiuto sul sistema e  $Q$  il calore, positivo se ceduto al sistema e negativo se ceduto dal sistema. E' noto che, per sistemi termodinamici semplici che non scambiano massa con l'ambiente (cioè chiusi), la conservazione dell'energia totale per unità di massa del sistema si scrive come

$$du = \delta Q - \delta L$$

avendo indicato con  $du$  il differenziale esatto della funzione energia interna  $u = u(s, v)$ , che dipende solo dallo stato del sistema, e con  $\delta Q$  e  $\delta L$  piccole quantità di calore e di lavoro scambiate dal sistema con l'ambiente esterno. Né  $Q$ , né  $L$  sono funzioni di stato, infatti in genere, non dipendono solo dagli stati iniziale e finale della trasformazione, ma dal "percorso" seguito dal sistema durante la trasformazione. Si ricorda che, invece, una variabile di stato è tale che la sua variazione tra uno stato finale e uno iniziale, è indipendente dal "percorso" seguito. Si sottolinea ancora che la relazione sopra scritta, nota anche come primo principio della termodinamica, vale per sistemi chiusi. Vediamo come la relazione di Gibbs

$$du = Tds - pdv$$

sia una formulazione particolare del primo principio. Consideriamo un sistema cilindro – pistone senza attrito contenente un gas

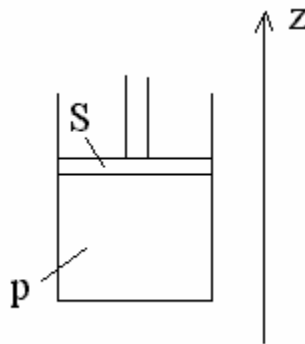


Figura 3

La pressione  $p$ , uniformemente distribuita, può compiere lavoro spostando il pistone. Se  $S$  è la superficie del pistone, supponendo che esso si sposti di una quantità  $\Delta z$ , il lavoro sarà

$$\Delta L = pS\Delta z = p\Delta V$$

Ciò vale nelle ipotesi in cui i fenomeni dissipativi saranno trascurabili, ovvero in assenza di attrito. In altri termini le uniche forze che compiono lavoro sono quelle esercitate dalla pressione termodinamica, la cui origine è legata all'agitazione molecolare e non è dissipativa. Il secondo termine della relazione di Gibbs rappresenta proprio il lavoro reversibile. Il segno meno indica che il lavoro è fatto dalla pressione del gas che sposta il pistone e quindi c'è dell'energia scambiata uscente dal sistema.

Per quanto riguarda il primo termine riferiamoci alla definizione di **entropia**  $S$ .

E' noto che la variazione di entropia può essere dovuta o a scambi con l'ambiente esterno  $\delta S_{est}$  o a produzioni interne  $\delta S_{int}$ . Per definizione, quando un sistema scambia energia nel modo calore, scambia anche entropia secondo la relazione

$$\delta S_{est} = \frac{\delta Q}{T}$$

avendo indicato con  $T$  la temperatura del sistema. Anche l'entropia  $S$  è una variabile di stato, e possiamo scrivere dualmente la relazione fondamentale in termini di  $S$ :

$$S = S(U, V, m)$$

Una importante relazione è quella che esprime la variazione dell'entropia attraverso il suo differenziale esatto, che generalmente è nota come secondo principio della termodinamica, e che può essere ricondotta, come si vedrà nel seguito, ad una particolare forma dell'equazione del bilancio dell'entropia

$$dS = \delta S_{est} + \delta S_{int}$$

dove  $\delta S_{int}$  è la variazione di entropia dovuta a produzioni interne al sistema. Tale termine è fisicamente legato agli effetti dissipativi (ad esempio gli attriti) e, allo scopo di esprimere il concetto della irreversibilità della trasformazione in presenza di dissipazione, per **postulato** si pone:

$$s = \delta S_{int} \geq 0$$

Per un sistema isolato, che non scambia quindi né energia, né massa con l'ambiente esterno, la variazione di entropia non è mai negativa. In altro modo, non può esistere una produzione negativa di entropia. Le trasformazioni con produzione di entropia sono dette **irreversibili**. Al contrario, una trasformazione è detta **reversibile**, se la produzione di entropia è identicamente nulla, in questo caso avremo

$$\delta Q = TdS$$

che è proprio il primo termine a secondo membro della relazione di Gibbs.

In conclusione si può dire che l'equazione di Gibbs non è altro che il primo principio della termodinamica (equazione di conservazione dell'energia totale per sistemi chiusi) nel caso in cui siano trascurabili effetti dissipativi. Questi concetti saranno formalizzati ulteriormente nel seguito nell'ambito delle equazioni del bilancio.

- **RELAZIONE FONDAMENTALE DALL'INTEGRAZIONE DELL'EQUAZIONE DI GIBBS**

Possiamo scrivere

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{p}{T} dv$$

integrando

$$\int ds = \int \frac{1}{T} du + \int \frac{p}{T} dv$$

usando le equazioni di stato

$$u = c_v T + u_r \Rightarrow \frac{1}{T} = \frac{c_v}{u - u_r}$$

$$pv = RT \Rightarrow \frac{p}{T} = \frac{R}{v}$$

si ottiene

$$\int ds = c_v \int \frac{d(u - u_r)}{u - u_r} + R \int \frac{dv}{v}$$

da cui

$$s - s_0 = c_v \ln \frac{u - u_r}{u_0 - u_r} + R \ln \frac{v}{v_0}$$

$$s = s_0 + \ln \left[ \left( \frac{u - u_r}{u_0 - u_r} \right)^{c_v} \left( \frac{v}{v_0} \right)^R \right]$$

Abbiamo così scritto una relazione che lega le tre variabili  $s$ ,  $u$  e  $v$  del tipo

$$s = s(u, v)$$

le cui derivate rispetto a  $u$  e  $v$  sono equazioni di stato. Questa funzione non è omogenea di grado uno, essendo in forma specifica. L'omogeneità della funzione è richiesta solo per relazioni fondamentali in forma estensiva.

### • CARATTERIZZAZIONI DELL'EQUILIBRIO TERMODINAMICO

Classicamente un sistema termodinamico si dice in equilibrio (termodinamico) se le grandezze che lo caratterizzano sono uniformi nello spazio e in ogni punto non variano nel tempo. L'equilibrio è una proprietà dello stato del sistema. In base ad un concetto generale della fisica quando c'è equilibrio c'è stazionarietà dell'energia, ossia  $dU = 0$ , dove la variazione (nulla) dell'energia va verificata per ogni spostamento (virtuale) del sistema dallo stato di equilibrio, che sia compatibile con i vincoli imposti al sistema. Nel caso di sistema termodinamico, dove lo stato è descritto in termini specifici dalla coppia  $(s, v)$ , gli spostamenti virtuali sono le possibili variazioni infinitesime di entropia e di volume specifico. L'equilibrio può essere stabile o instabile, ma in ogni caso un punto di equilibrio è un punto stazionario.

Consideriamo un sistema termodinamico in equilibrio e differenziamo la funzione energia interna specifica  $u = u(s, v)$

$$du = \frac{\partial u}{\partial s} ds + \frac{\partial u}{\partial v} dv = 0$$

Se c'è equilibrio nel punto  $(s_0, v_0)$ , vuol dire che per spostamenti infinitesimi di  $s$  e  $v$  si verifica

$$u(s_0, v_0) = u(s_0 + ds, v_0 + dv)$$

I **vincoli** sono degli impedimenti agli spostamenti delle variabili indipendenti durante la trasformazione che possono essere dati, ad esempio, da particolari proprietà della superficie di controllo del sistema che ne influenzano le trasformazioni.

In uno stato (di equilibrio per il sistema) si avrà **equilibrio stabile** se la funzione  $u$  ha un minimo ( $d^2u \geq 0$ ), **equilibrio instabile** se la funzione  $u$  ha un massimo ( $d^2u \leq 0$ ); vale il contrario per l'entropia.

- **PRINCIPI DI DERIVAZIONE: REGOLE DI STABILITA'**

Se il sistema è in equilibrio stabile valgono delle regole sulle derivate delle grandezze. Tali regole verranno in questa sede semplicemente enunciate; si fa menzione, peraltro, che le stesse possono essere formalmente ricavate imponendo la condizione di equilibrio stabile,  $d^2u \geq 0$ , dove, naturalmente, occorre esplicitare la espressione formale del differenziale secondo della funzione energia interna. Ricordiamo quali sono le coppie coniugate; dalla relazione di Eulero in termini specifici

$$u = Ts - pv + \mu$$

le coppie coniugate sono  $(T,s)$ ,  $(-p, v)$ ,

### prima regola

Si può considerare la derivata di una grandezza intensiva rispetto alla estensiva coniugata mantenendo costante l'estensiva o l'intensiva di un'altra coppia coniugata. Ad esempio:

$$T = T(s, v) \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial T}{\partial s} \quad \text{si può fare a } p \text{ o a } v \text{ costante}$$

$$p = p(s, v) \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial(-p)}{\partial v} \quad \text{si può fare a } T \text{ o a } s \text{ costante}$$

Queste derivate hanno la proprietà di essere maggiori o uguali a zero. Se manteniamo però costanti tutte e due le grandezze di una stessa coppia coniugata nulla si può dire sul segno.

$$\left. \frac{\partial T}{\partial s} \right|_v \geq 0; \quad \left. \frac{\partial T}{\partial s} \right|_p \geq 0; \quad \left. \frac{\partial(-p)}{\partial v} \right|_s \geq 0; \quad \left. \frac{\partial(-p)}{\partial v} \right|_T \geq 0.$$

### seconda regola

La derivata di un intensivo rispetto all'estensivo coniugato fatta mantenendo costante l'estensivo di un'altra coppia coniugata è maggiore di quella fatta mantenendo costante l'intensivo. Le due derivate sono uguali nel caso di equilibrio indifferente.

$$\left. \frac{\partial T}{\partial s} \right|_v \geq \left. \frac{\partial T}{\partial s} \right|_p; \quad \left. \frac{\partial(-p)}{\partial v} \right|_s \geq \left. \frac{\partial(-p)}{\partial v} \right|_T.$$

Ciò vuol dire che nel piano  $T - s$  (piano di Mollier) le isobare e le isocore hanno pendenza positiva e la pendenza dell'isocora è maggiore di quella dell'isobara (figura 4).

Nel piano  $p - v$  invece l'isoterma e l'isoentropica hanno pendenza negativa e l'isoentropica ha pendenza (in valore assoluto) maggiore (figura 5).

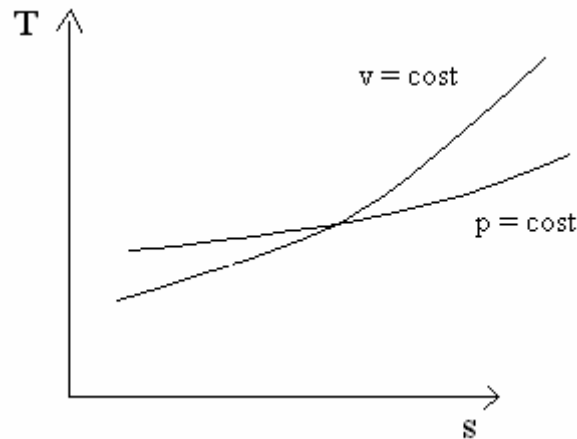


Figura 4

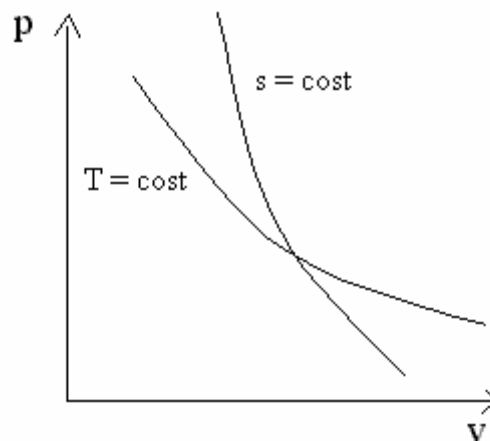


Figura 5

### Coefficienti di calore specifico

Abbiamo visto che, per il principio di equipartizione dell'energia, per una molecola biatomica vale

$$u = \frac{5}{2}RT + u_r$$

avendo chiamato calore specifico, a volume costante, il fattore  $\frac{5}{2}R$ , senza darne una definizione macroscopica.

Definizione di calore specifico: dato un sistema termodinamico di massa  $m$  in condizioni di equilibrio, se somministriamo ad esso una certa quantità di calore  $Q$ , la temperatura del sistema aumenta di una quantità proporzionale, la cui entità è funzione del materiale. Si dice calore specifico la quantità di calore da somministrare al sistema, per unità di massa, per ottenere un aumento di temperatura pari a 1 K. Se il processo avviene a volume costante il calore specifico si

dirà “a volume costante” ( $c_v$ ), se invece il processo avviene a pressione costante il calore specifico si dirà “a pressione costante” ( $c_p$ ). Il calore specifico a volume costante nel caso di un gas semplice a molecola lineare, seguendo il punto di vista microscopico può essere posto pari a :

$$c_v = \frac{5}{2}R$$

mentre da un punto di vista macroscopico secondo la definizione è

$$c_v = \left. \frac{Q}{m\Delta T} \right|_v.$$

Il coefficiente  $c_v$  dipende dal materiale. Possiamo trovare una relazione tra  $c_v$  e la relazione fondamentale energetica  $u=u(s,v)$ . In un processo **reversibile**

$$dS = \delta S_{est} = \frac{\delta Q}{T}$$

da cui

$$\delta Q = TdS ;$$

possiamo quindi scrivere l'espressione di  $c_v$

$$c_v = \left. \frac{TdS}{mdT} \right|_v = T \left. \frac{\partial s}{\partial T} \right|_v.$$

Quest'ultima disuguaglianza rappresenta la definizione termodinamica del calore specifico che è una proprietà della materia e il cui valore può essere determinato, in linea di principio, attraverso la relazione fondamentale (al pari di tutte le grandezze termodinamiche in condizioni di equilibrio).

Poiché  $\frac{\partial s}{\partial T} = \left( \frac{\partial T}{\partial s} \right)^{-1} \geq 0$ ,  $c_v$  è sempre una quantità positiva.

**A pressione costante**

$$c_p = \left. \frac{TdS}{mdT} \right|_p = T \left. \frac{\partial s}{\partial T} \right|_p \geq 0.$$

Possiamo dire inoltre che  $c_p \geq c_v$ , essendo  $\left. \frac{\partial T}{\partial s} \right|_v \geq \left. \frac{\partial T}{\partial s} \right|_p$  in caso di equilibrio stabile.

La relazione  $c_p \geq c_v$  è una delle proprietà fondamentali della termodinamica e vale, in particolare, per un gas piuccheperfetto che ha come equazioni di stato:

$$pv = RT ; \quad u = c_v T + u_r.$$

Per un gas piuccheperfetto si può verificare che vale la **relazione di Mayer**

$$c_p - c_v = R$$

da cui si ricava, per molecole lineari biatomiche,  $c_p = \frac{7}{2}R$ . Possiamo definire il rapporto  $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ , che per l'aria, composta da molecole lineari e biatomiche vale 1.4.

### Velocità del suono

Anche questa grandezza, come il calore specifico, è una proprietà termodinamica di equilibrio della materia. In condizioni di equilibrio stabile, possiamo richiamare le derivate di stabilità, in particolare la relazione

$$\left. \frac{\partial(-p)}{\partial v} \right|_s \geq \left. \frac{\partial(-p)}{\partial v} \right|_T.$$

Vedremo tra poco che in termodinamica la velocità del suono è espressa in termini di queste derivate.

La velocità del suono ha importanza rilevante da un punto di vista fisico perché rappresenta la velocità di propagazione dei piccoli disturbi di pressione. Essa può essere introdotta attraverso un semplice esempio fisico. Se ad un fluido in quiete si applica un piccolo impulso di pressione, il fluido si comprimerà localmente, ossia imprimendo una sovrappressione locale, in seno al fluido si verificherà una variazione di densità. Tale variazione di densità si propagherà all'interno del fluido più o meno come una compressione locale delle spire di una molla si propaga progressivamente a tutta la molla. Si può valutare il rapporto  $\frac{\Delta p}{\Delta \rho}$ , che ha le dimensioni fisiche di una velocità al quadrato. Tale velocità è in realtà una stima della velocità di propagazione dei piccoli disturbi di pressione. In una formulazione "locale" tale rapporto si può intendere come una derivata

$$a^2 = \frac{\partial p}{\partial \rho} \quad \text{dove } p = p(s, v) \text{ e } \rho = 1/v.$$

Ritornando alle derivate di stabilità, essendo

$$d\rho = -\frac{dv}{v^2}$$

si ottiene

$$a^2 = v^2 \left. \frac{\partial(-p)}{\partial v} \right|$$

dove sia matematicamente che fisicamente occorre stabilire quale sia la grandezza mantenuta costante nell'effettuare la derivazione parziale.

### Velocità del suono laplaciana e newtoniana

La velocità con cui viaggia un piccolo disturbo di pressione si chiama velocità del suono perché, come è noto, il suono nasce da un piccolo disturbo di pressione. Anticipiamo che per il modello termodinamico adottato, la definizione corretta di velocità del suono, cioè quella corrispondente alla

trasformazione termodinamica ad essa associata che rappresenta il migliore modello della realtà fisica, è

$$a_L^2 = v^2 \left. \frac{\partial(-p)}{\partial v} \right|_s$$

che viene detta **velocità (del suono) caratteristica di Laplace**. In effetti tale modello è in accordo con l'evidenza sperimentale che i piccoli disturbi di pressione si propagano in modo isoentropico, smentendo una teoria di Newton che aveva precedentemente ipotizzato che il processo avvenisse a temperatura costante. Si può, peraltro, definire quindi anche **una velocità caratteristica Newtoniana**

$$a_N^2 = v^2 \left. \frac{\partial(-p)}{\partial v} \right|_T$$

Si è trovato però sperimentalmente che questo non è un buon modello. La velocità del suono misurata sperimentalmente si avvicina molto di più a quella caratteristica Laplaciana, in particolare  $a_N$  risulta minore di  $a_L$ . Quest'ultima proprietà può essere facilmente verificata ricorrendo alle derivate di stabilità. Per un gas piuccheperfetto, ulteriormente si ha

$$a_L^2 = \gamma RT ; \quad a_N^2 = RT \quad \Rightarrow \quad \gamma = \frac{a_L^2}{a_N^2}.$$

## • POTENZIALI TERMODINAMICI

Abbiamo assunto come postulato in condizioni di equilibrio l'esistenza di una relazione fondamentale del tipo  $u=u(s,v)$ , cioè della energia interna che ha come variabili naturali l'entropia e il volume specifico. Tale formulazione dal punto di vista pratico può non risultare conveniente perché le grandezze estensive, al contrario di quelle intensive, non sempre sono facilmente misurabili. Ci si può chiedere se è possibile effettuare una trasformazione di variabili per cui la relazione fondamentale viene espressa in termini di alcune grandezze intensive (si osservi che le grandezze intensive sono le derivate parziali della relazione fondamentale). Naturalmente il problema dovrebbe essere posto in termini matematici e, in linea di principio occorre stabilire se e in quali circostanze la trasformazione è possibile. Senza addentrarci in tali verifiche affermiamo che essa è ammissibile e che tali funzioni (alternative alla relazione fondamentale energetica o entropica) si chiamano potenziali termodinamici e sono funzioni di stato. Le variabili indipendenti sono coppie indipendenti e sono dette variabili naturali di questi potenziali.

A partire dalla relazione energetica

$$\triangleright u = u(s, v) \quad \text{energia interna}$$

si possono introdurre i seguenti potenziali

- $\triangleright f = f(T, v) \quad \text{potenziale di Helmholtz}$
- $\triangleright h = h(s, p) \quad \text{entalpia termodinamica}$
- $\triangleright g = g(T, p) \quad \text{potenziale di Gibbs}$

che sono formalmente ricavabili dall'energia interna sostituendo di volta in volta una o entrambe le variabili specifiche  $s$  e  $v$  con le corrispondenti variabili intensive coniugate.

Di questi potenziali nell'ambito dei nostri scopi interessa determinare le relazioni di Eulero e di Gibbs.

### Relazioni di Eulero

Per trovare la relazione di Eulero relativa ad un certo potenziale bisogna prima individuare la coppia interessata allo scambio di variabili e portarla a primo membro.

Consideriamo ad esempio l'entalpia termodinamica  $h = h(s, p)$ . La coppia coniugata interessata allo scambio di variabili con l'energia interna è  $p, v$ , quindi

$$u = Ts - pv + \mu \quad \Rightarrow \quad u + pv = Ts + \mu$$

L'uguaglianza a primo membro rappresenta la definizione del potenziale definito come entalpia termodinamica. Per definizione, quindi,  $h = u + pv$ , mentre il secondo membro è **la relazione di Eulero** per l'entalpia, che diventa

$$h = Ts + \mu$$

Analogamente per la funzione di Helmholtz  $f = u - Ts$  avremo

$$f = -pv + \mu$$

Il potenziale di Gibbs, per definizione è  $g = u - Ts + pv$ , da cui segue

$$g = \mu$$

Cioè il potenziale di Gibbs coincide con il potenziale elettrochimico. Per quanto riguarda l'entalpia, nel caso di **gas piuccheperfetto** sussiste la seguente relazione

$$h = c_v T + RT = (c_v + R)T \quad \Rightarrow \quad h = c_p T$$

### Relazioni di Gibbs

Per l'energia interna vale

$$du = Tds - pdv$$

Individuata la coppia interessata alla trasformazione, scambiamo nel suo ambito la grandezza differenziata con quella non differenziata e cambiamo il segno davanti al loro prodotto. Otteniamo così

$$dh = Tds + vdp$$

$$df = -sdT - pdv$$

$$dg = vdp - sdT$$

E' chiaro che ciascun potenziale deve assurgere allo stesso ruolo di  $u(s,v)$ . E' appena il caso di notare che, essendo  $g \equiv \mu$ , la relazione di Gibbs del potenziale di Gibbs coincide con la relazione di Gibbs-Duhem.

### **Applicazione della relazione di Gibbs per l'entalpia**

Consideriamo una trasformazione isobara ad esempio applicata ad un gas in un sistema cilindro – pistone, al quale venga somministrato del calore. Il gas espanderà e si fermerà dopo aver raggiunto un nuovo stato di equilibrio.

$$dp = 0 \Rightarrow dh = Tds$$

Per trasformazioni reversibili  $Tds$  è l'energia scambiata nel modo calore

$$dh = \delta Q$$

dove  $Q$  è una energia per unità di massa. La variazione della funzione di stato  $\Delta h$  coincide con la quantità di calore scambiato in un processo reversibile a pressione costante:

$$c_p \Delta T = c_p (T_f - T_i) = Q$$

Conoscendo lo stato iniziale e il calore scambiato si può ricavare la temperatura finale

$$T_f = \frac{Q}{c_p} + T_i$$