

• **POSTULATO SULLA RELAZIONE FONDAMENTALE**

Se un sistema semplice monofase è in equilibrio termodinamico classico, si postula l'esistenza di una relazione funzionale che ne descrive lo stato, sia in termini di energia interna U che, dualmente, in termini di entropia S . Esiste, cioè, 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 (ovvero monofase) 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 .

Dualmente, si postula l'esistenza di una relazione fondamentale entropica

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

delle variabili indipendenti naturali U , V , M .

Affinché la relazione possa descrivere lo stato di un sistema, essa deve soddisfare alcuni requisiti fondamentali.

Proprietà

- 1) La funzione deve essere monotona crescente rispetto all'entropia

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

- 2) La funzione deve essere omogenea di grado uno.

Ricordiamo qui di seguito la definizione e alcune proprietà delle funzioni omogenee. Una funzione $f(x, y)$ si dice omogenea di grado α se

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

dove t è un numero reale e (\bar{x}, \bar{y}) rappresenta un generico punto del dominio di definizione. Ad esempio, la funzione

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

è omogenea di grado due, infatti

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

Osserviamo che la proprietà di omogeneità di grado 1 della relazione fondamentale esprime la semplice circostanza che la energia interna è una grandezza estensiva. Infatti :

$$U = U(M_s, M_v, M) = M^1 U(s, v) = u(s, v)$$

Valgono le ulteriori proprietà :

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

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

dove df_x , df_y , df_z rappresentano i differenziali delle tre funzioni derivate parziali della f .

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 relazione sopra riportata discende dalla proprietà che la funzione ottenuta derivando U rispetto all'entropia è omogenea di grado zero. In particolare, si osserva che il valore di tale funzione è lo stesso sia con riferimento a un sistema di massa generica M che ad un sistema di massa unitaria. Il suo valore è dunque indipendente dalla massa del sistema e perciò la funzione può definirsi rappresentativa di una grandezza intensiva.

Definiamo assiomaticamente le tre derivate parziali di U, tutte rappresentative di grandezze intensive.

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

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

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

La classica **relazione di Eulero** in questo caso assume la forma

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

dove T, p e μ sono, come detto, 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) , $(-p,V)$, (μ,M) , formate da una grandezza intensiva e una estensiva. 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**. Le tre grandezze T, p e μ non sono indipendenti, essendo le loro variazioni, valutate a partire da un certo stato noto, legate dalla relazione di Gibbs – Duhem. Ne consegue che i gradi di libertà intensivi di un sistema termodinamico ad un componente, in assenza di reazioni chimiche, sono due.

Differenziando U, otteniamo infine 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 $u = u(s, v)$.

- **DERIVAZIONE DELLA RELAZIONE FONDAMENTALE DI UN GAS PERFETTO A PARTIRE DALL'INTEGRAZIONE DELL'EQUAZIONE DI GIBBS**

Possiamo scrivere, in conveniente formulazione entropica,

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

Integrando tra uno stato di riferimento e lo stato generico

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

e 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, a loro volta, le equazioni di stato. Questa funzione non è omogenea di grado uno, essendo formulata direttamente in forma specifica. L'omogeneità della funzione è richiesta solo per relazioni fondamentali in forma estensiva.

Per ottenere la relazione fondamentale energetica di un gas perfetto basta esplicitare il legame funzionale di u in termini di v e s .

$$\frac{u - u_r}{u_0 - u_r} = e^{\frac{s - s_0}{c_v} \left(\frac{v_0}{v} \right)^{\gamma - 1}}$$

• CARATTERIZZAZIONI DELL'EQUILIBRIO TERMODINAMICO

Classicamente un sistema termodinamico si dice in equilibrio 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 in questo caso $dU = 0$, 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 nello stato (s_0, v_0) , vuol dire che per tutti gli spostamenti infinitesimi di s e v (compatibili con i vincoli) si verifica la stazionarietà di u

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

I **vincoli** sono degli impedimenti agli spostamenti delle variabili indipendenti durante la trasformazione, i quali possono essere costituiti, 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: DISEGUAGLIANZE DI STABILITÀ

Se il sistema è in equilibrio stabile è possibile ottenere delle disequaglianze che coinvolgono alcune derivate delle grandezze intensive e estensive in questione. In un certo ambito si dice che tali disequaglianze costituiscono le “regole di stabilità”. Queste 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 e studiare la disequaglianza precedentemente riportata secondo le regole delle disequaglianze delle forme quadratiche. Ricordiamo quali sono le coppie coniugate; dalla relazione di Eulero in termini specifici

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

si evince che 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:

$$T = T(s, v) \quad \Rightarrow \quad \left. \frac{\partial T}{\partial s} \right|_v \quad \text{si può fare a } p \text{ oppure a } v \text{ costante}$$

$$p = p(s, v) \quad \Rightarrow \quad \left. \frac{\partial(-p)}{\partial v} \right|_s \quad \text{si può fare a } T \text{ oppure a } s \text{ costante}$$

Queste derivate, per la prima regola, hanno la proprietà di essere maggiori o uguali a zero. Se mantenessimo però costanti tutte e due le grandezze di una stessa coppia coniugata nulla si potrebbe 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 parametro 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 $p - v$ l'isoterma e l'isoentropica hanno pendenza negativa e l'isoentropica ha pendenza (in valore assoluto) maggiore (figura 5).

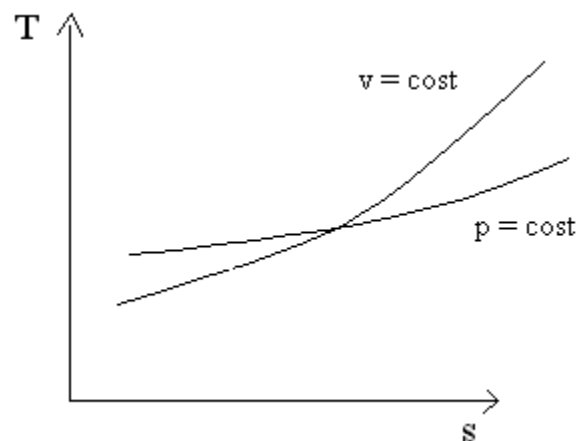


Figura 1

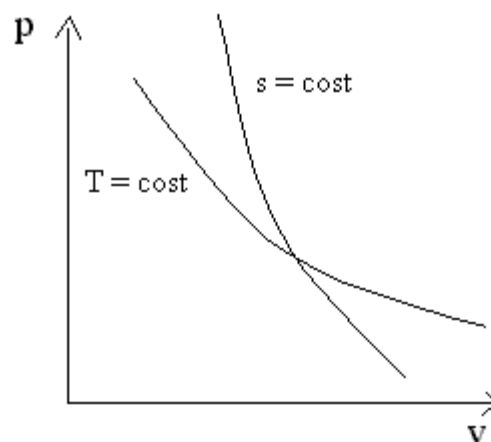


Figura 2

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 denominato, ovvero definito, calore specifico, a volume costante, la quantità $\frac{5}{2}R$.

Ricordiamo qui brevemente la definizione, ovvero il significato *sperimentale*, 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 è fornito dalla relazione:

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

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 e, inoltre, dipende dallo stato del sistema, nel senso che a partire da un certo stato, caratterizzato da una certa temperatura, il suo valore può dipendere dallo stato di partenza e dalla ampiezza dell'intervallo ΔT . Per determinare perciò il valore “puntuale” (cioè non medio) del coefficiente di calore specifico è conveniente fare riferimento a una piccola quantità di calore scambiato δQ e alla corrispondente variazione infinitesima di temperatura dT . In formula

$$c_v(T) = \left. \frac{\delta Q}{MdT} \right|_v$$

E' interessante generalizzare tale definizione, riconducendola a una relazione ottenibile dalla relazione fondamentale. Osserviamo in primo luogo che in un processo **reversibile**

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

da cui

$$\delta Q = TdS ;$$

possiamo riscrivere l'espressione di c_v come

$$c_v = \left. \frac{TdS}{MdT} \right|_v.$$

Quest'ultima relazione può a sua volta essere generalizzata in modo da non essere più considerata come collegata al processo definito dallo scambio di calore δQ , bensì alla proprietà di stato della materia, interpretando come derivata il rapporto delle quantità infinitesime di entropia e di temperatura, vale a dire:

$$c_v = \left. \frac{T\partial S}{\partial T} \right|_v$$

Ipotizzando che la funzione che relaziona l'entropia alla temperatura sia invertibile, si può infine scrivere

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

In definitiva, il calore specifico così definito risulta essere una proprietà di stato di equilibrio della materia, 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.

In un processo a pressione costante risulta analogamente

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

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.

Vale la pena di ricordare che tale diseuguaglianza è stata già ottenuta per altra via, ed è espressa intrinsecamente dalla relazione di **Mayer**

$$c_p - c_v = R$$

la quale, tuttavia, vale per i gas perfetti, mentre la diseuguaglianza sopra discussa è stata ottenuta come proprietà di un sistema in equilibrio termodinamico stabile.

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 (che supponiamo limitatamente a questo contesto 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 locale di densità. Tale variazione di densità si propaga all'interno del fluido più o meno come una zona di compressione locale delle spire di una molla si propaga progressivamente lungo la molla stessa. Si può valutare il rapporto $\frac{\Delta p}{\Delta \rho}$, che ha le dimensioni fisiche di una velocità al quadrato, valutato tra la

piccola variazione di pressione applicata e la variazione di densità (ovvero, di volume specifico) che ne consegue. Tale velocità rappresenta una stima della velocità di propagazione dei piccoli disturbi di pressione. In una formulazione "locale" tale rapporto può ricondursi a una derivata

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

In termini un poco più rigorosi si anticipa che nel corso di gasdinamica si mostrerà che per una propagazione unidimensionale (che è il caso dell'esempio prima richiamato) di una piccola compressione del fluido, detta $d\xi$ la deformazione unidimensionale locale del fluido (imposta nell'esempio dalla piccola compressione), il fronte di tale deformazione si propaga temporalmente nel mezzo secondo una traiettoria descritta dall'equazione

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} - \frac{\partial p}{\partial \rho} \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} = 0$$

dove x è la coordinata spaziale e t è il tempo, in cui la velocità al quadrato di propagazione del fronte di compressione è proprio $a^2 = \frac{\partial p}{\partial \rho}$.

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 definizione più 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, in contrapposizione al modello di propagazione isoterma, che prevede **una velocità caratteristica (Newtoniana)** definita come

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

Sebbene la propagazione isoterma corrisponda al processo fisico più intuitivo in prima battuta, si è trovato, però, che la stima fornita dal modello isoterma fornisce una discordanza rispetto al valore sperimentale di quasi il 30%. Per contro, la velocità del suono misurata sperimentalmente si avvicina molto di più a quella caratteristica Laplaciana, e, in particolare, a_N risulta minore di a_L . Quest'ultima proprietà può essere facilmente verificata ricorrendo alle derivate di stabilità che coinvolgono la coppia coniugata $(-p, v)$. Per un gas piuccheperfetto, ulteriormente si ha

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

In definitiva risulta che in generale che il rapporto delle due velocità del suono coincide con il rapporto dei due coefficienti di calore specifico.

• POTENZIALI TERMODINAMICI

Abbiamo assunto come postulato che, in condizioni di equilibrio, esiste una relazione fondamentale del tipo $u=u(s, v)$, cioè che l'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 (teoria della trasformazione di Legendre). Senza addentrarci in tali verifiche affermiamo che essa è ammissibile e che tali funzioni (alternative alla relazione fondamentale energetica o entropica) si definiscono **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

$$\triangleright f = f(T, v) \quad \text{potenziale di Helmholtz}$$

➤ $h = h(s, p)$ **entalpia termodinamica**

➤ $g = g(T, p)$ **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** abbiamo già visto che 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 le relazioni (di Gibbs) per i diversi potenziali termodinamici

$$dh = Tds + vdp$$

$$df = -sdT - pdv$$

$$dg = vdp - sdT$$

E' chiaro che ciascun potenziale deve assurgere allo stesso ruolo di $u(s, v)$. E', infine, 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.