

Termodinamica
Prof. De Luca

Officin@studenti

VIA DIOCLEZIANO 454

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

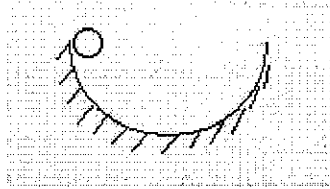


Figura 1

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

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

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 ρ non è uniforme si può suddividere il volume V in esame in tanti sottovolumi o celle ΔV e considerare ρ uniforme in ΔV . In ogni cella i -ma troveremo quindi una massa Δm 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 ρ uniforme in ΔV , possiamo far tendere ΔV 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

$$m = \int \rho dv$$

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

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

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.

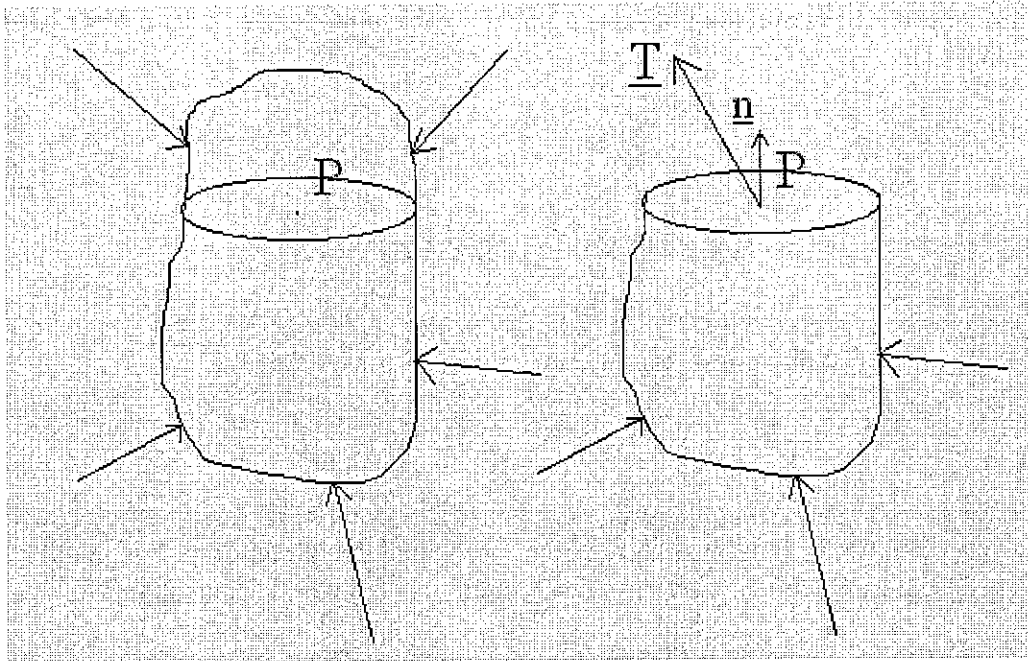


Figura 2

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

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

• 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 α 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 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

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

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 μ 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, μ 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 μ 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**

$$pV = cost$$

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

$$V/T = cost$$

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