

Memorie della termodinamica

Il primo principio della termodinamica, visto come legge di bilancio energetico, parte dall'energia interna U di un sistema, la cui variazione dU è in generale scrivibile come

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

(con μ potenziale chimico e N numero mole; se ci sono più componenti scriviamo $\sum_i \mu_i dN_i$, ma la sostanza è la stessa)

e allora per un sistema termostato isolato, che non scambia altro che calore ($dV=0$, $dN=0$)

$$\delta Q = dU = TdS$$

$$\Rightarrow dS = \delta Q/T$$

sia la trasformazione reversibile o meno.

È utile osservare di U che essa è funzione

di S, V, N , tutte grandezze estensive ed è essa stessa estensiva, vale a dire

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda \cdot U(S, V, N) \quad \forall \lambda \in \mathbb{R}^+$$

ovvero U è una funzione omogenea di grado 1. Per le funzioni omogenee di grado n si ha $f(\lambda x) = \lambda^n f(x)$, o anche, data $f(x_1, \dots, x_m)$

$$\sum_{i=1}^m x_i \frac{\partial}{\partial x_i} f(x_1, \dots, x_m) = n f(x_1, \dots, x_m)$$

teorema o relazione di Eulero

che, applicato a $U(S, V, N)$ dà

$$U(S, V, N) = \frac{\partial U}{\partial S} S + \frac{\partial U}{\partial V} V + \frac{\partial U}{\partial N} N$$

Da $dU = TdS - pdV + \mu dN$ si ottengono le equazioni di stato

$$T = \frac{\partial U}{\partial S}; \quad p = -\frac{\partial U}{\partial V}; \quad \mu = \frac{\partial U}{\partial N}$$

e per confronto con la rel. di Eulero si ha

In questo caso abbiamo alle leggi della termodinamica!



Lo dice anche Homer Simpson. La questione è chiusa.

$$U(S, V, N) = TS - pV + \mu N$$

[Nota: nel seguito l'energia libera per unità di massa sarà chiamata $\varepsilon \equiv U/M$]

L'energia interna è il primo dei **POTENZIALI TERMODINAMICI (Dahem)** o **FUNZIONI FONDAMENTALI (Gibbs)**, ed è l'energia complessiva di un sistema di costituenti microscopici, data dall'insieme di forze conservative tra questi. I pot. termodinamici permettono di descrivere lo stato termodinamico di un sistema, e si ricavano tutti da U tramite trasformazioni di Legendre.

Potenziale di Helmholtz (o energia libera di Helmholtz) F

F dà una misura del lavoro estraibile da un sistema chiuso a T, V costanti (vedi sotto).

Si ottiene come trasformazione di Legendre di U rispetto a S :

$$F \equiv U - TS = \frac{\partial U}{\partial S} S = U - TS$$

e si ha, da $U(S, V, N)$, una funzione $F = F(U/S \rightarrow T, V, N)$

$$\text{Inoltre } \underline{F} = U - TS = TS - pV + \mu N - TS = \underline{-pV + \mu N}$$

$$\underline{dF} = dU - TdS - SdT = TdS - pdV + \mu dN - TdS - SdT = \underline{-SdT - pdV + \mu dN}$$

Possiamo dunque dimostrare l'affermazione iniziale. Prendiamo un sistema S formato da costituenti in contatto termico con una termocistola R a temperatura T^R (reservoir infinito di calore), il lavoro massimo estraibile dal sistema è

$$dL^{\max} = -dF^S$$

$$\text{Infatti } dL = -dU^S - dU^R = -dU^S - T^R dS^R$$

↑
R termocistola

Poiché il sistema non scambia calore con l'esterno, l'entropia non decresce:

$$dS^S + dS^R \geq 0 \Rightarrow -dS^R \leq dS^S$$

$$\Rightarrow dL = -dU^S - T^R dS^R \leq -dU^S + T^R dS^S = -d(U^S - T^R S^S) = -d(U^S - T^S S^S)$$

$$\text{cioè } dL \leq -dF^S$$

$$T^R = T^S \text{ (contatto termico)}$$

il cui massimo appunto è $dL^{\max} = -dF^S$ (caso di trasformazione reversibile)

Osservazioni: * ne consegue che lo stato di equilibrio del sistema termocistolato è quello che minimizza l'energia libera di Helmholtz.

(in equilibrio è minima U , $\Rightarrow dU = dU^S + dU^R = 0 \Rightarrow dF = 0$, F stazionario)

* F (come tutti i pot. termodinamici) è definito all'equilibrio - altrimenti si deve supporre un insieme di sottosistemi in equilibrio e isotermi;

* esempio di lavoro - en. libera è il lavoro molare di estrazione di un metallo, che è pari alla variazione di F in una mole di e^- nel passare dal metallo all'esterno.

Entalpia H

H è una misura del lavoro estraibile da un sistema chiuso a p costante.

Si ottiene come trasformazione di Legendre di U rispetto a V :

$$H \equiv U - \frac{\partial U}{\partial V} V = U + pV \quad \text{e} \rightarrow \text{da } U(S, V, N) \rightarrow H(S, p, N)$$

$$\text{Inoltre } H = U + pV = TS - pV + \mu N + pV = TS + \mu N$$

$$dH = dU + p dV + V dp = T dS - p dV + \mu dN + p dV + V dp = T dS + V dp + \mu dN$$

Se il sistema è chiuso (non scambia massa) e mantenuto a p costante

$$dH = T dS = \delta Q_{rev} \quad \text{il calore assorbito in transf. reversibile è pari alla variazione di H}$$

Nota: è questo il caso delle trasformazioni di fase a T costante; infatti p è costante, i potenziali chimici sono uguali*, e il numero di moli (la massa) nel complesso è conservato ($dN^{(1)} + dN^{(2)} = 0$) $\Rightarrow V dp + \sum \mu^{(i)} dN^{(i)} = 0$

da cui vediamo che il calore latente di trasformazione è la differenza di entalpia per unità di massa tra le fasi.

Similmente al caso dell'energia libera, si può dimostrare che preso un sistema chiuso S di costituenti mantenuti a p costante da un reservoir di pressione a $p = p^R$, il lavoro massimo estraibile da S è

$$dL^{max} = -dH^S$$

e lo stato di equilibrio di un sistema mantenuto a p costante di un reservoir di pressione è quello che minimizza l'entalpia.

* = ce lo dice Josiah Willard Gibbs alla pagina seguente

[Nota: Landau chiama $w \equiv H/M$ entalpia per unità di massa]
 $w = \epsilon + p v = \epsilon + p/p$; $v \equiv V/M$ volume specifico = $1/\rho$

Potenziale di Gibbs (o energia libera di Gibbs) G

G dà una misura del lavoro estraibile da un sistema χ a T, p costanti,

Si ottiene come trasformazione di Legendre di U rispetto a S e V :

$$G \equiv U - \frac{\partial U}{\partial S} S - \frac{\partial U}{\partial V} V = U - TS + pV \quad \text{e} \Rightarrow \text{da } U(S, V, N) \rightarrow G\left(\frac{\partial U}{\partial S} \rightarrow T, \frac{\partial U}{\partial V} \rightarrow p, N\right)$$

Inoltre $G = U - TS + pV = TS - pV + \mu N - TS + pV = \mu N = H - TS + pV$

($\mu = G/N$ pot. di Gibbs molare coincide con pot. chimico)

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp = TdS - pdV + \mu dN - TdS - SdT + pdV + Vdp = -SdT + Vdp + \mu dN$$

Si può dimostrare che preso un sistema chiuso S i cui costituenti sono mantenuti a T e p costanti da reservoir di temperatura (termostato) a T^R e di pressione a p^R ,

il lavoro massimo estraibile da S è

$$dL \leq -dG$$

e lo stato di equilibrio di un sistema a T e p costanti grazie a reservoir ideali di T, p è quello che minimizza il potenziale di Gibbs.

Nota: dato un sistema a due fasi in equilibrio, se una tra p e T è

fissata lo è anche l'altra e $\mu^{(1)} = \mu^{(2)}$.

Già perché $G = \mu^{(1)} N^{(1)} + \mu^{(2)} N^{(2)}$

e $dG = \mu^{(1)} dN^{(1)} + \mu^{(2)} dN^{(2)}$

ma la massa complessiva non varia $\Rightarrow N^{(1)} + N^{(2)} = \text{cost.}$

$$\Rightarrow dG = \mu^{(1)} dN^{(1)} - \mu^{(2)} dN^{(1)} = (\mu^{(1)} - \mu^{(2)}) dN^{(1)}$$

Equilibrio $\Leftrightarrow dG = 0 \Rightarrow \mu^{(1)}(p, T) = \mu^{(2)}(p, T)$

Questo, essendo $\mu^{(i)}$ rappresentativi di fasi diverse \Leftrightarrow funzioni \neq , rappresenta un'espressione implicita della relazione tra p e T , se p fissata \Rightarrow determinata anche T .

[Nota: Landau chiama $\phi \equiv G/M$ energia libera di Gibbs per unità di massa]

Poiché $G = \sum_i \mu^{(i)} N^{(i)}$

$$\Rightarrow dG = \sum_i \mu^{(i)} dN^{(i)} + \sum_i N^{(i)} d\mu^{(i)}$$

ma anche da $G = U - TS + pV$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu^{(i)} dN^{(i)}$$

$$\sum_i N^{(i)} d\mu^{(i)} = -SdT + Vdp \quad \text{eq. di Gibbs-Duhem}$$

Si può anche derivare l'eq. di Clausius-Clapeyron, che descrive la pendenza della curva di equilibrio (dp/dT) tra due fasi di una sostanza.

Le due fasi in equilibrio, 1 e 2, hanno stesso pot. di Gibbs:

$$G_1 = G_2 \quad G_1(T, p) = G_2(T, p)$$

Da $dG = -SdT + Vdp + \sum \mu \cdot dN_i$

$$\hookrightarrow \left. \begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial T} &= -S \\ \frac{\partial G}{\partial p} &= V \end{aligned} \right\}$$

$$dG_1(p, T) = dG_2(p, T)$$

$$\frac{\partial G_1}{\partial p} dp + \frac{\partial G_1}{\partial T} dT = \frac{\partial G_2}{\partial p} dp + \frac{\partial G_2}{\partial T} dT$$

$$V_1 dp - S_1 dT = V_2 dp - S_2 dT$$

$$\Rightarrow \left. \begin{aligned} \frac{dp}{dT} &= \frac{S_1 - S_2}{V_1 - V_2} \end{aligned} \right\}$$

A T costante

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q = \frac{\Delta H}{T}$$

con λ calore latente di trasformazione per unità di massa, M è massa

e detto $v = V/M$ volume specifico

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(V_2 - V_1)}$$

Relazioni di Maxwell

⊛ Dal primo principio della termodinamica

$$dU = TdS - pdV \quad (\text{lavoreremo tipicamente in sistemi senza scambi})$$

$$U = U(S, V) \quad \text{di massa, ignorando quindi il termine } \sum \mu_i dn_i$$

$$\Rightarrow dU = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V=\text{cost.}} dS + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S=\text{cost.}} dV$$

$$\Rightarrow T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V=\text{cost.}} ; \quad p = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S=\text{cost.}}$$

Deriviamo $\partial/\partial V$; $\partial/\partial S$ e per il teorema di Schwarz $\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 U}{\partial y \partial x}$

$$\Rightarrow \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_{S=\text{cost.}} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V \right)_S = + \frac{\partial}{\partial S} \left(\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S \right)_V = - \left. \frac{\partial p}{\partial S} \right|_{V=\text{cost.}}$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S = - \left. \frac{\partial p}{\partial S} \right|_V} \quad \text{I rel. di Maxwell}$$

⊛ Dal differenziale dell'entalpia

$$dH = TdS + Vdp \quad H = H(S, p) \Rightarrow$$

$$dH = \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_p dS + \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_S dp \quad \Rightarrow \text{per confronto}$$

$$T = \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_p ; \quad V = \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_S$$

Deriviamo $\partial/\partial p$; $\partial/\partial S$ e uguagliamo le due che sono entrambe $\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p}$

$$\Rightarrow \boxed{\left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_S = \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_p} \quad \text{II rel. di Maxwell}$$

⊛ Dal differenziale del pot. di Helmholtz

$$dF = -SdT - pdV ; \quad F = F(T, V) \Rightarrow dF = \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T dV$$

$$\text{e per confronto } S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V ; \quad p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T$$

$$\text{Deriviamo } \partial/\partial V ; \quad \partial/\partial T$$

$$\Rightarrow \boxed{\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V} \quad \text{III rel. di Maxwell}$$

* Dal differenziale del pot. di Gibbs

$$dG = -SdT + Vdp \quad ; \quad G = G(T, p) \Rightarrow dG = \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_T dp$$

e per confronto $S = - \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p$; $V = \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_T$

Deriviamo $\frac{\partial}{\partial p} \uparrow$; $\frac{\partial}{\partial T} \uparrow$ e uguagliamo

$$\Rightarrow \boxed{\left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T = - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p} \quad \text{IV rel. di Maxwell}$$

Calori specifici

La capacità termica C di una porzione di materia M è il rapporto tra calore δQ assorbito e aumento di temperatura dT : $C = \delta Q / dT$; la capacità termica per unità di massa è detta calore specifico

$$c = \frac{1}{M} \frac{\delta Q}{dT} \quad ; \quad \text{oppure per mole} \quad C = \frac{1}{N} \frac{\delta Q}{dT}$$

Questo valore dipende dal tipo di processo in cui avviene lo scambio di δQ , ovvero a pressione o volume costante \Rightarrow

$$c_p = \frac{1}{M} \left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_{p=\text{cost.}} \quad \left(C_p = \frac{1}{N} \left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_p \right) \quad ; \quad c_v = \frac{1}{M} \left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_V \quad \left(C_v = \frac{1}{N} \left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_V \right)$$

* Dal I principio della termodinamica $dU = \delta Q - p dV$;
per una trasformazione quasi-statica a $V = \text{costante}$ $dU = \delta Q$

$$\Rightarrow c_v = \frac{1}{M} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \quad \text{ovvero } \epsilon = U/M \quad \left(\text{en. interna per} \right. \\ \left. \text{unità di massa} \right)$$

$$C_v = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V$$

* lavorando a p costante sostituiamo $dH = T dS + V dp$
e per trasformazione quasi-statica, reversibile, $dH = T dS = \delta Q$

$$\Rightarrow c_p = \frac{1}{M} \left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_p = \frac{T}{M} \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p \quad \text{con } s = S/M,$$

$$C_p = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p$$

* Per gas perfetti $pV = NRT$;

$$\Rightarrow H = U + pV = U + NRT \quad ; \quad \text{derivando } \partial/\partial T$$

$$\frac{\partial H}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T} + NR$$

$$\Rightarrow \frac{1}{N} \frac{\partial H}{\partial T} = \frac{1}{N} \frac{\partial U}{\partial T} + R$$

$$C_p = C_v + R$$

Processi adiabatici

Una trasformazione è adiabatica quando avviene senza scambio di calore.

$$\text{Poiché } \delta Q = 0 \Rightarrow dU + p dV = 0$$

$$\downarrow \quad \quad \quad \frac{NRT}{V}$$
$$N C_V dT + \frac{NRT}{V} dV = 0 \quad \text{dividendo per } N C_V T$$

$$\Rightarrow \frac{dT}{T} + \frac{R}{C_V} \frac{dV}{V} = 0 \Rightarrow d(\log T) + \frac{R}{C_V} d(\log V) = 0$$

$$\Rightarrow d(\log T + \log V^{R/C_V}) = 0$$

$$\Rightarrow \log TV^{R/C_V} = \text{costante} \Rightarrow TV^{R/C_V} = \text{costante}$$

Definito $\gamma = C_p/C_V$ si ha

$$\gamma = \frac{C_V + R}{C_V} = 1 + \frac{R}{C_V} \Rightarrow R/C_V = \gamma - 1$$

$$\Rightarrow \boxed{TV^{\gamma-1} = \text{cost.}} \quad \text{eq. della trasformazione adiabatica}$$

Usando $pV = NRT$ si può scrivere equivalentemente

$$T \propto pV \Rightarrow \boxed{pV^\gamma = \text{costante}} \quad (pV^{C_p/C_V} = \text{cost.})$$

$$V \propto T p^{-1} \Rightarrow$$

$$T \cdot (T/p)^{\gamma-1} = T^\gamma p^{1-\gamma} = \text{cost.} \Rightarrow T p^{1-\gamma/\gamma} = \boxed{T p^{1/\gamma-1} = \text{costante}} \\ (T p^{C_p/R} = \text{cost.})$$

Coefficiente di espansione termica

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p=\text{cost}}$$

Per gas perfetto, $pV = NRT \Rightarrow$

$$\Rightarrow \beta = \frac{1}{V} \frac{NR}{p} \left(\frac{\partial T}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \quad \beta = \frac{1}{T} \text{ per gas perfetto}$$