Per iniziare a descrivere formalmente dei processi termodinamici dobbiamo mettere in relazione coordinate e funzioni di stato del sistema esame; lo facciamo iniziando proprio con il bilancio energetico espresso dal I principio della termodinamica utilizzando però variazioni infinitesime delle grandezze in gioco. Dovremo anche scegliere un determinato sistema da studiare o almeno una classe di casi di studio con caratteristiche relativamente semplici e generalizzabili.

Scriviamo il bilancio energetico in forma differenziale:

la $\Delta U = Q - W$ diventa $dU = \delta Q - \delta W$: si noti che U, essendo funzione di stato, ammette sempre il differenziale esatto dU (che integrato tra gli stati A e B fornisce proprio $\int_A^B dU = U(B) - U(A) = \Delta U$ per qualsiasi trasformazione).

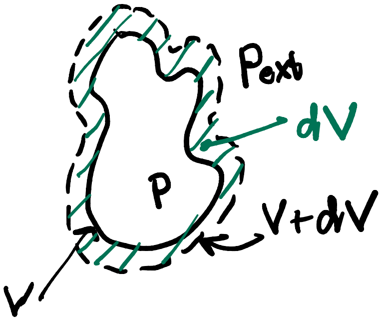
Invece Q e W sono riportati a quantità infinitesime ma non esattamente differenziabili (Q e W dipendono anche dalla particolare trasformazione compiuta dal sistema).

Questo giustifica anche la scrittura $\int \delta Q = Q$ e $\int dW = W$.

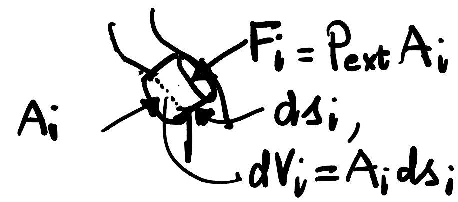
Adesso ci interessiamo a un particolare tipo di sistema, nel quale le coordinate necessarie a determinarne lo stato sono P, V, T, che sono definite in condizioni di (quasi) equilibrio termodinamico.

Questo tipo di sistema è detto IDROSTATICO.

Vogliamo determinare un'espressione per il lavoro elementare di un sistema idrostatico all'equilibrio: a tale scopo immaginiamo un volume V di sostanza che può variare sottoposto all'azione di differenze di pressione interna/esterna.



Il volume varia da V a $V+dV$: si può pensare che la variazione dV si ottenga a partire da "volumetti" dV_i che sono porzioni infinitesime di area A_i e spessore ds_i soggetti alla forza di pressione $F_i = P_{ext} A_i$:



c'è allora il lavoro elementare associato a questo volumetto

$$\delta W_i = F_i \, ds_i = P_{ext} A_i \, ds_i = P_{ext} \, dV_i .$$

Il lavoro totale elementare sul volume è quindi

$$\delta W = \sum_i \delta W_i = P_{ext} \sum_i dV_i = P_{ext} \, dV$$

All'equilibrio $P = P_{ext} \Rightarrow \delta W = P dV$ [è comunque $\delta W = P_{ext} dV$ anche fuori equilibrio]

Il I principio della termodinamica per un sistema idrostatico all'equilibrio in forma differenziale diventa

$$dU = \delta Q - P dV$$

NB: PdV <u>non</u> è in generale un differenziale esatto (anche se lo potrebbe sembrare a causa di "dV": però P dipende da V e quindi, in generale, dal tipo di trasformazione).

Si può fare qualche altro passaggio matematico. Prima, però:

Promemoria: la "forma differenziale lineare" o differenziale esatto del campo scalare $f(x,y)$ è tale che

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y=cost} dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x=cost} dy$$

Per esempio, se $f(x,y) = xy^3 - 4\cos(2xy) + y^2 x \,\mathrm{sen}\, x \Rightarrow$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = y^3 + 8y \,\mathrm{sen}(2xy) + y^2(\mathrm{sen}\,x + x\cos x)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = 3xy^2 + 8x \,\mathrm{sen}(2xy) + 2yx \,\mathrm{sen}\,x$$

$$\Rightarrow \quad df = [y^2 + 8\,\mathrm{sen}(2xy) + y\cos x]\, y \, dx + [3y^2 + 8\,\mathrm{sen}(2xy) + 2y\,\mathrm{sen}\,x]\, x \, dy$$

Adesso torniamo al sistema idrostatico che dipende solo da P, V, T. Quindi dovrà risultare anche

$$U = U(P,V,T).$$

Però ci dev'essere qualche tipo di relazione tra P, V, T che definisce lo stato specifico del sistema che si sta studiando. Per esempio, se il sistema è un gas ideale, allora c'è l'equazione di stato $[PV = nRT]$ che è del tipo $f(P,V,T)=0$ e dunque, fissata una coppia di coordinate, la terza è automaticamente determinata. Allora l'energia interna di fatto dipende solo da una coppia di coordinate:

$$U = U(P,T) \quad \text{oppure} \quad U = U(P,V) \quad \text{oppure} \quad U = U(V,T)$$

Calcoliamo il differenziale esatto di U, per esempio a partire da $U = U(V,T) \Rightarrow$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$ e inseriamo nel I principio:

$$\delta Q = dU + P\,dV = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$ che vale in generale per un sistema idrostatico.

Prendiamo ora il caso particolare di un processo nel quale il volume del sistema non cambia (V = costante, trasformazione "isocora"). Allora

$$\delta Q_{V=cost} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

che però riscriviamo interpretando $\delta Q_{V=cost}$ nella forma

$$\delta Q_{V=cost} \equiv C_V\,dT = n\,c_V\,dT,$$

ovvero introducendo la capacità termica (C_V) e il calore specifico molare ($c_V = C_V / n$) a volume costante per il sistema idrostatico.

Scopriamo quindi che questa capacità / calore specifico è legato all'energia interna (qualunque cosa essa sia) da queste espressioni:

$$c_V = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad , \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V .$$

Si tratta quindi di un collegamento tra grandezze misurabili (i calori specifici) e qualche tipo di modello teorico relativo all'energia interna e alla sua dipendenza dalla temperatura.

La relazione $\delta Q = dU + PdV$ suggerisce che se la trasformazione avviene a pressione costante invece che a volume costante, la corrispondente capacità termica deve risultare più grande (cioè a parità di energia trasferita, la variazione di energia interna - e di solito della temperatura - è minore. Se V = costante, tutto il calore "serve" a variare U, mentre se P = costante, parte del calore "serve" a far cambiare il volume del sistema (a "farlo lavorare") :

$$\Delta U_{V=\text{cost}} = Q \quad ; \quad \Delta U_{P=\text{cost}} = Q - W = \Delta U_{V=\text{cost}} - W$$

$\Rightarrow$ (se $\Delta U \leftrightarrow \Delta T$, come di solito - sempre se il sistema è un gas ideale, vedi dopo) $\Rightarrow$ $\Delta T_{P=\text{cost}} = \Delta T_{V=\text{cost}} - W < \Delta T_{V=\text{cost}}$

$\Rightarrow C_P > C_V$ (a parità di Q).

Il discorso può essere reso in modo più preciso dettagliando ulteriormente la natura fisica di un gas con comportamento il più ideale possibile, ossia "molto" caldo e "molto" rarefatto.

A questo scopo è fondamentale l'esperimento di espansione "libera" di un gas «ideale» secondo la ricetta di Joule, quando il gas, inizialmente in equilibrio in un contenitore <u>adiabatico</u> alle coordinate P, V, T, viene liberato fino a occupare un nuovo volume $V' > V$: nel processo non è consentita l'esecuzione di lavoro (l'espansione è nel vuoto, $W = 0$) e, per adiabaticità e/o rapidità del processo, $Q = 0$. Quindi, per il I principio,

$$\Delta U = Q - W = 0\,J$$ (espansione libera di Joule).

$(U = \text{costante})$

Se il gas è «abbastanza ideale», si osserva che, a seguito della sua espansione libera, la temperatura NON cambia.

Partendo dal fatto che $U = U(V,T) =$ costante e $T =$ costante mentre V è cambiato $\Rightarrow$ U non può dipendere dal volume (né dalla pressione!) ma solo dalla temperatura.

Questa proprietà (evidenza sperimentale) viene aggiunta alla equazione di stato per DEFINIRE un sistema idrostatico come gas ideale quando soddisfa alle:

$$PV = nRT, \qquad U = U(T)$$

La prima conseguenza è che, per un gas ideale,

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{dU}{dT}$$ (non occorre specificare $V = \text{cost}$!)

$\Leftrightarrow \quad U = C_V T + \text{cost} = n c_V T + \text{cost}$ e il I principio diventa

$$\delta Q = n c_V\, dT + P\, dV$$ (e anche $\delta Q = \delta Q_V + P\, dV$)

Questo risultato determina la forma esplicita della funzione di stato U che, a prescindere dalla natura e dal dettaglio della trasformazione in corso, è sempre $U = C_V T$ per un gas ideale (a meno di una costante additiva arbitraria).

Incidentalmente vediamo cos'altro possiamo scrivere:

dalla $\quad d(PV) = PdV + VdP = d(nRT) = nR\,dT$

è $\quad PdV = nR\,dT - VdP \Rightarrow \quad \delta Q = nc_V dT + nR\,dT - VdP \Rightarrow$

$$\Rightarrow \quad \delta Q = n(c_V + R)\,dT - VdP$$

Consideriamo adesso una trasformazione a pressione costante, «isobara». La relazione sopra diventa

$$\delta Q_{(P=\text{cost})} = n(c_V + R)\,dT \underset{\uparrow}{=} nc_p\,dT = C_p\,dT$$

per definizione di calore specifico

ovvero determiniamo la relazione che lega i calori specifici di un gas ideale che scambia energia a pressione o a volume costante nella forma

$$c_p = c_V + R \qquad \text{o} \qquad C_p = C_V + nR$$

detta relazione di Mayer. In pratica abbiamo due scritture esattamente equivalenti del I principio per un gas ideale:

$$\delta Q = nc_V\,dT + PdV \quad ; \quad \delta Q = nc_p\,dT - VdP$$

[notare che infatti risulta $\delta Q_V = nc_V\,dT = dU$, $\delta Q_p = nc_p\,dT = \cdots$].

In laboratorio si MISURANO i valori

$c_p \cong 2.5R$ ($\sim 21\ J/mol\,K$) (gas monoatomico)

$c_p \cong 3.5R$ ($\sim 29\ J/mol\,K$) (gas biatomico)

Per ora poniamo

$c_V = \frac{3}{2}R$, $c_p = \frac{5}{2}R$ (monoat.)

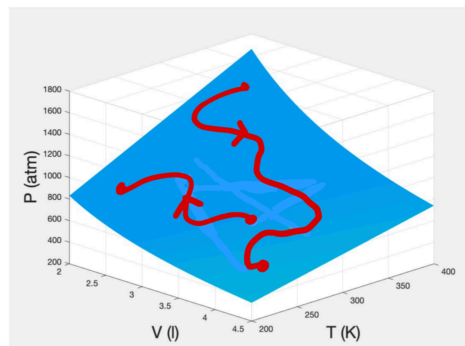
$c_V = 5/2\,R$, $c_p = 7/2\,R$ (biat.)

E' importante saper rappresentare e caratterizzare quantitativamente casi particolari di processi QUASI-STATICI di gas ideali. La loro rappresentazione viene fatta di solito su « diagrammi di stato » (bidimensionali) nelle coppie di coordinate PV, VT o PT.
La quantità di sostanza usualmente è fissata (n = costante).

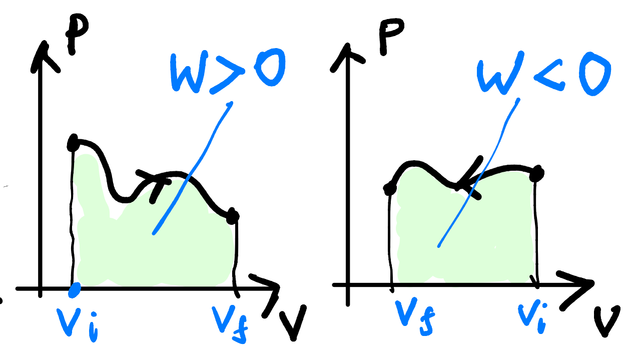
Le relazioni necessarie per costruire queste rappresentazioni sono

$$PV = nRT \quad , \quad U = nc_V T + \text{costante}$$

L'equazione di stato determina una « superficie di stato » che è il foglio $PV - nRT = f(P,V,T) = 0$ nello spazio P, V, T. Tutte le trasformazioni quasi-statiche stanno su questo foglio (per i gas ideali)



Un diagramma molto utile è quello di Clapeyron, con assi P-V: l'area sottesa dalla trasformazione misura il lavoro (con segno), fatto o subito dal sistema: P è sempre positiva, $dV \gtrless 0$ per espansione/compressione.



NB il lavoro è misurato in joule se P e V sono espressi in unità del S.I. (Pa, m^3).

$$W = \int_{V_i}^{V_f} P\,dV$$

E' importante anche la definizione di « serbatoio termico » (a volte detto termostato) che è il sistema con capacità termica illimitata: in quanto tale può scambiare energia (cedere o acquistarne, $Q \gtrless 0$) senza variare la sua temperatura.