

Indice delle lezioni
(Prof. Marchesi)

Lezione numero 1	<ul style="list-style-type: none"> • Introduzione al corso. • Sistemi termodinamici. • Pareti. 	2 Marzo 1999
Lezione numero 2	<ul style="list-style-type: none"> • La natura della termodinamica. • Stato di un sistema termodinamico. • Processo termodinamico. • L'energia interna. • Postulato di Planck-Nerst. • I principio della termodinamica. • Sistemi termodinamici semplificati. • Lavoro meccanico e di miscelamento. • Convenzioni di segno. • Trasformazioni reversibili ed irreversibili. • Cicli. • Sistemi composti. • Grandezze intensive ed estensive. • Relazione fondamentale energetica. 	5 Marzo 1999
Lezione numero 3	<ul style="list-style-type: none"> • Rappresentazione grafica di lavoro e calore. • Relazione fondamentale entropica. • Il corollario del II postulato: l'omogeneità. • Principio zero della termodinamica. • Relazione di Eulero. • Relazione di Gibbs-Duhem. • Gradi di libertà di un sistema. 	9 Marzo 1999
Lezione numero 4	<ul style="list-style-type: none"> • Calori massici. • Coefficienti elastici. • Problema generale dell'equilibrio di un sistema. • Equilibrio termico. • Equilibrio termomeccanico. • Equilibrio termochimico. 	12 Marzo 1999
Lezione numero 5	<ul style="list-style-type: none"> • Equilibrio meccanico. • Depositi e serbatoi di lavoro e calore. • Variazione di entropia nel riscaldamento di un sistema. 	16 marzo 1999
Lezione numero 6	<ul style="list-style-type: none"> • I potenziali termodinamici: l'energia libera di Helmholtz, l'entalpia, il potenziale di Gibbs. • Proprietà dei gas. • Gas ideale monocomponente. • Gas reale monocomponente. • Proprietà dei liquidi e dei solidi semplici. 	17 Marzo 1999
Lezione numero 7	<ul style="list-style-type: none"> • Le trasformazioni politropiche. • Secondo principio della termodinamica. 	23 Marzo 1999

Lezione numero 8	<ul style="list-style-type: none"> • Derivate seconde delle funzioni di stato. • Regole mnemoniche per i differenziali e per le derivate. • Derivate del potenziale di Gibbs. • Determinanti Jacobiani. • Laminazione isoentalpica. 	26 Marzo 1999
Lezione numero 9	<ul style="list-style-type: none"> • Trasformazione isoentropica. • Trasformazione isoterma. • Trasformazione isoenergetica. • Bilancio energetico nella laminazione isoentalpica. 	30 marzo 1999
Lezione numero 10	<ul style="list-style-type: none"> • Applicazione alle trasformazioni chiuse (cicli). • Bilancio entropico. • Applicazione a turbina e compressore. • Il termine di degradazione energetica nel moto dei fluidi nei condotti (perdite di carico). • Moto stazionario dei fluidi in condotti adiabatici. 	7 Aprile 1999
Lezione numero 11	<ul style="list-style-type: none"> • Processi e macchine termodinamiche. • Processi termodinamici di trasformazione di calore in lavoro (processo diretto). • Frigoriferi e pompe di calore (processo inverso). • Cicli termodinamici a gas. 	9 Aprile 1999
Lezione numero 12	<ul style="list-style-type: none"> • Cicli termodinamici a gas. 	13 Aprile 1999
Lezione numero 13	<ul style="list-style-type: none"> • Cicli termodinamici a gas. • Transizioni di fase. 	16 Aprile 1999
Lezione numero 14	<ul style="list-style-type: none"> • Caratterizzazione analitica del comportamento delle sostanze reali. • Stabilità dell'equilibrio. 	20 Aprile 1999
Lezione numero 15	<ul style="list-style-type: none"> • Transizioni di fase. • Equazioni di Clapeyron-Clausius. 	23 Aprile 1999
Lezione numero 16	<ul style="list-style-type: none"> • Il diagramma di Mollier. 	27 Aprile 1999
Lezione numero 17	<ul style="list-style-type: none"> • Diagrammi rappresentativi. • Ciclo Rankine. • Riscaldamento. • Rigenerazione. • Frigorifero a vapore. 	30 Aprile 1999
Lezione numero 18	<ul style="list-style-type: none"> • Termodinamica di una miscela di gas. • Umidità. 	7 Maggio 1999
Lezione numero 19	<ul style="list-style-type: none"> • Umidità. 	11 Maggio 1999
Lezione numero 20	<ul style="list-style-type: none"> • Trasmissione del calore. • Scambio termico per conduzione. • Legge di Fourier. 	14 Maggio 1999
Lezione numero 21	<ul style="list-style-type: none"> • Il cilindro cavo. • Doppio cilindro cavo. • Caso con sorgente di calore interna. • Caso bidimensionale. 	18 Maggio 1999

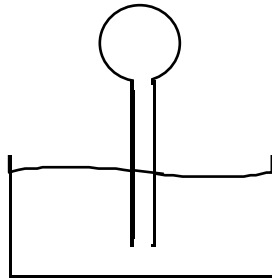
Lezione numero 22	<ul style="list-style-type: none"> • Differenze finite. • Convezione. • Teorema di Buckingham. 	21 Maggio 1999
Lezione numero 23	<ul style="list-style-type: none"> • Convezione. 	25 Maggio 1999
Lezione numero 24	<ul style="list-style-type: none"> • Sforzo di taglio τ. • Fluidi newtoniani e plastici. • La viscosità. • I tubi. • Convezione naturale. • Regime stazionario. 	28 Maggio 1999
Lezione numero 25	<ul style="list-style-type: none"> • Scambiatori di calore. 	1 Giugno 1999
Lezione numero 26	<ul style="list-style-type: none"> • Scambiatori di calore. • L'irraggiamento. 	4 Giugno 1999
Lezione numero 27	<ul style="list-style-type: none"> • L'irraggiamento. 	8 Giugno 1999

Introduzione al corso. Sistemi termodinamici. Pareti.

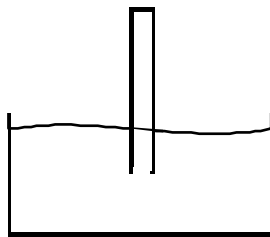
La Fisica Tecnica può essere definita come quella disciplina che si occupa di fenomeni nei quali avvengono passaggi di energia sotto forma di calore; si tratta dunque di una scienza fisica: la scienza del calore. Tale scienza comprende la termodinamica, ovvero lo studio delle particolarità macroscopiche di un sistema, e il trasporto di calore e di massa, ovvero lo studio del trasporto e dello scambio di tali proprietà tra sistemi diversi

Una rapida carrellata di alcuni tra i concetti fondamentali di questo corso è la seguente:

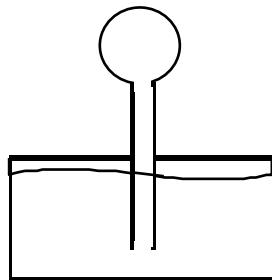
- Un primo importante concetto è quello della dilatazione: qualunque sistema che sfrutti energia termica, infatti ha la proprietà di dilatarsi.
- Un secondo importantissimo concetto è quello di misura; in particolare sarà di grande interesse la misura della temperatura. Da un punto di vista storico, il primo che si pose il problema della misura della temperatura fu Galileo che, a tale scopo, ideò quello che prese il nome di termoscopio (di cui si vede una rappresentazione in figura).



Questo apparecchio sfruttava la dilatazione dell'aria presente nell'ampolla: mettendo tale ampolla a contatto con un corpo del quale si voleva misurare la temperatura, l'aria all'interno si dilatava o si restringeva e questo faceva sì che la colonna di liquido nel tubo si alzasse o si abbassasse. In realtà, con questo sistema non si ottenevano delle misure attendibili in quanto i risultati erano influenzati, per esempio, dalla giornata in cui veniva fatta la misura in quanto differenze nella pressione atmosferica potevano influenzare l'esperienza. In effetti, quello che Galileo chiamò termoscopio era in realtà un baroscopio e fu proprio con una evoluzione di questo strumento (che vediamo rappresentato nella figura seguente) che Torricelli costruì un dispositivo di misura della pressione (è impressionante pensare che, invece dell'ingombrante dispositivo di Torricelli, la tecnologia attuale permette di misurare la pressione con un quadratino di silicio di appena 1 millimetro quadrato che, per effetto piezoelettrico, riesce a trasformare la forza di pressione in un segnale elettrico che poi viene tradotto in un segnale digitale e permette una lettura immediata del valore di pressione misurato).



L'evoluzione del termoscopio di Galileo che portò al vero e proprio termometro si vede rappresentata nella figura seguente, nella si può osservare un sistema nel quale la pressione atmosferica non può più influire sulle misure.



Il primo strumento di Galileo, però, non soddisfaceva a tutte le proprietà principali della misura; oggi si è giunti a stabilire che, perché una misura sia soddisfacente, è necessario tener conto dei seguenti concetti:

- Riferibilità. Questo concetto è legato al fatto che, affinché una misura abbia senso, è necessario definire un sistema di riferimento, nel caso della temperatura questo significa scegliere dei punti fissi rispetto ai quali riferire le misure (i primi sistemi di riferimento scelti stupiscono per la loro bizzarria). Una volta scelto il sistema di riferimento che si

vuole utilizzare diventa indispensabile la scelta di un sistema di unità di misura (si ricordi che esiste un limite fisico nella precisione di ogni misura e che dunque l'incertezza di una misura è un concetto completamente indipendente dalla scelta delle unità di misura o del sistema di riferimento);

- Ripetibilità. Una misura deve ripetersi sempre identica qualora un medesimo sistema venga misurato diverse volte nello stesso luogo e nello stesso momento;
- Riproducibilità. Una misura deve ripetersi sempre identica quando sistemi identici vengono misurati in luoghi e momenti differenti.

- Un terzo concetto importante è quello legato all'osservazione del comportamento di due sistemi a temperatura differente che vengono posti in contatto. In un primo momento, osservando il comportamento di due sistemi composti dalla medesima sostanza mantenuta a temperature differenti che venivano posti a contatto l'uno con l'altro, si era giunti a dire che la temperatura del sistema risultante era una media pesata il cui peso era la quantità della sostanza. Si aveva quindi la seguente relazione:

$$t^* = \frac{a_1 t_1 + a_2 t_2}{a_1 + a_2}$$

In realtà fu presto chiaro che questa relazione non valeva se le due sostanze in questione erano diverse. Si introdusse allora il calore massico (ovvero il calore specifico relativo all'unità di massa) e si giunse così ad una relazione che generalizzava la relazione precedente e che era la seguente

$$t^* = \frac{m_1 c_1 t_1 + m_2 c_2 t_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}$$

dove m è la massa mentre c è il calore massico.

- Un quarto concetto fondamentale è quello legato al calore di transizione. Questo concetto nasce dall'osservazione secondo la quale, durante la transizione di fase di un sistema (per esempio il ghiaccio che si scioglie), la temperatura (un discorso analogo può essere fatto per la pressione) non cambia.
- Un ultimo importantissimo concetto è quello dell'equivalenza tra lavoro meccanico e calore (postulato da Rumford in seguito alle sue osservazioni sul riscaldamento per attrito). Questo concetto permette di esprimere il calore come una forma di energia e ciò implica una diversa formulazione del principio di conservazione dell'energia (che, nella sua versione definitiva è dovuto ad Helmholtz) secondo il quale:

“Le diverse forme di energia sono tutte equivalenti e non è possibile che dell'energia scompaia in una delle sue forme senza che ne appaia una quantità che permette un bilancio perfetto in una forma differente”

Questo principio (del quale spesso si utilizzano delle semplificazioni) sta alla base di tutte le considerazioni della fisica moderna ed è stato progressivamente modificato per comprendere il legame tra la massa e l'energia, espresso dalla relazione:

$$E = mc^2$$

Nella sua forma più completa, per esempio, il principio di conservazione dell'energia tiene conto anche dell'energia di radiazione termica emessa da ogni superficie che abbia una temperatura superiore allo zero assoluto.

A questo punto è possibile dare effettivamente inizio a questo corso andando, come prima cosa, a definire il concetto di sistema termodinamico (due fondamentali esempi di sistemi termodinamici sono il corpo umano, con tutti i suoi sottosistemi fino ad arrivare alla singola cellula, e la caldaia):

“Un sistema termodinamico è una porzione di spazio di volume V , contenete un certo numero N di moli di una o più sostanze chimiche (non troppo rarefatte) oppure della radiazione elettromagnetica, delimitata da una superficie, reale o ideale, che ne controlla l'interazione con altri sistemi”

In base alla definizione di sistema termodinamico appare evidente come sia essenziale definire la natura delle pareti che formano il contorno del sistema. Tali pareti si differenziano a seconda di come si comportano nei confronti delle tre grandezze che un sistema termodinamico scambia con l'esterno: la massa, il lavoro e il calore:

- per quanto riguarda la massa si potrà parlare di pareti impermeabili, quando impediscono lo scambio di massa del sistema con l'ambiente, oppure di pareti permeabili se tale scambio è permesso (è anche possibile che una parete permetta o meno lo scambio di massa solo per una particolare sostanza; si parla allora di pareti selettivamente permeabili o impermeabili);
- per quanto riguarda lo scambio di lavoro bisogna osservare che, nei sistemi termodinamici di cui ci occuperemo, l'unico lavoro che si può scambiare sarà lavoro meccanico dovuto alla variazione di volume. Importanti caratteristiche delle pareti del sistema saranno allora la rigidezza (ovvero si ha una parete che non può compiere spostamenti e che, dunque, non permette lo scambio di lavoro tra il sistema e l'ambiente) e la mobilità. Una parete mobile può muoversi e quindi permette al sistema di compiere lavoro meccanico;
- quando, infine, la parete del sistema permetterà lo scambio di calore, si parlerà di parete diatermana mentre quando lo scambio di calore sarà proibito, la parete prenderà il nome di parete adiabatica.

Quando una parete è rigida, adiabatica ed impermeabile il sistema da essa contenuto è detto isolato.

La natura della termodinamica. Stato di un sistema termodinamico. Processo termodinamico. L'energia interna. Postulato di Nerst-Planck. I principio della termodinamica. Sistemi termodinamici semplificati. Lavoro meccanico e di miscelamento. Convenzioni di segno. Trasformazioni reversibili ed irreversibili. Cicli. Sistemi composti. Grandezze intensive ed estensive. Relazione fondamentale energetica.

Ovviamente un sistema termodinamico, a causa del numero elevatissimo dei suoi componenti, non viene studiato a livello microscopico (sarebbe infatti necessario studiare il movimento di miliardi di atomi) ma viene studiato a livello macroscopico; si studia dunque il sistema nelle sue reazioni alla variazione di alcuni parametri macroscopici come il volume e la quantità di materia (solitamente misurata in numero di moli). Definiamo allora lo stato di un sistema termodinamico come le condizioni del sistema che derivano dalla sua storia passata che lo ha portato ad avere quel determinato volume V e quel determinato numero N di moli. Definiamo, inoltre, il processo termodinamico (o trasformazione) l'insieme dei diversi stati che il sistema ha attraversato passando dallo stato iniziale a quello finale. Il comportamento del sistema che reagisce alla variazione dei suoi parametri si ottiene studiando una funzione detta energia interna e indicata con il simbolo U . A dire la verità tale grandezza non è sufficiente, da sola, per avere una descrizione soddisfacente del sistema; dobbiamo dunque introdurre una seconda funzione che ci dice come l'energia interna si dispone rispetto ai costituenti: tale funzione si chiama entropia e viene indicata con il simbolo S . A questo punto abbiamo tutti i parametri necessari per descrivere un sistema termodinamico. Vediamo ora qualche considerazione su U ed S . Come prima cosa dobbiamo osservare che l'energia interna e l'entropia non sono, a differenza di altre grandezze, come il volume o il numero di moli, delle grandezze misurabili in senso assoluto. Di tali grandezze, infatti, si può dare solo la misura della variazione nel passaggio da una situazione di equilibrio ad un'altra. Per quanto riguarda l'entropia, inoltre, esiste un postulato (detto postulato di Nerst) secondo il quale l'entropia di un sistema in perfetto ordine è nulla (un sistema in perfetto ordine è, ovviamente, un'astrazione in quanto, per natura, tutti i sistemi tendono al disordine). Tale postulato si basa sulla meccanica statistica ed in particolare sulla relazione secondo la quale:

$$S = K \ln N(x)$$

dove x è il numero di microstati associati al sistema. In prossimità dello zero assoluto (dove appunto si avrebbe il massimo ordine) Nerst ipotizza che ci sia un unico microstato; Planck, infine, completa quella che va sotto il nome di ipotesi di Nerst-Planck, ipotizzando che l'entropia di un sistema allo zero assoluto sia nulla (si ricordi che, fisicamente, lo zero assoluto non è mai stato raggiunto). Tale postulato si comprende meglio pensando che, da un punto di vista statistico, S è la misura del disordine.

Possiamo a questo punto esprimere il primo principio della termodinamica come segue: la variazione dell'energia interna di un sistema termodinamico dipende dal lavoro (meccanico e chimico) e dal calore e quindi si può scrivere:

$$\Delta U = U_{fin} - U_{in} = Q + W$$

Si osservi che il primo principio della termodinamica non è altro che il principio di conservazione dell'energia in un sistema termodinamico semplificato (nei sistemi semplificati si trascura l'interazione elettromagnetica, il fatto che i sistemi siano elettricamente carichi, le tensioni superficiali, le reazioni nucleari e il campo gravitazionale). E' ora importante fare la seguente specificazione: l'energia interna è una proprietà "interna" del sistema termodinamico che dipende dallo stato del sistema; ha dunque senso parlare di energia interna posseduta da un sistema; calore e lavoro, invece, non sono posseduti dal sistema ma vengono scambiati attraverso il contorno del sistema, non si parlerà dunque di calore o di lavoro posseduti dal sistema ma di calore scambiato e di lavoro svolto o ricevuto dal sistema. Ovviamente è possibile che il sistema scambi lavoro o calore solo se le pareti del sistema lo permettono ovvero se sono, rispettivamente, diatermane o mobili (oppure, ovviamente, sia diatermane che mobili). L'energia interna prende dunque il nome di funzione di stato del sistema e gode della proprietà di additività; l'energia interna è, inoltre, una proprietà misurabile e controllabile.

Soffermiamoci ora sul lavoro meccanico; tenendo conto che tale lavoro è rappresentato, nel caso di un sistema termodinamico, da un fluido che varia il proprio volume, possiamo definire il lavoro come una forza che agisce su una certa superficie (la superficie stessa del sistema) causandone un certo spostamento; possiamo quindi usare la seguente definizione:

$$W = \int \vec{F} \cdot d\vec{S}$$

dove F è la forza ed S lo spostamento. In un sistema che scambia lavoro, ovviamente, le pareti si muovono e questo implica, come abbiamo accennato, una variazione nella posizione di una superficie; quando dunque abbiamo a che fare con una superficie e con una forza risulta comodo introdurre il concetto di pressione. Utilizzando tale concetto la definizione del lavoro svolto dal sistema diventerà la seguente:

$$W = \int p dV$$

L'analisi dimensionale ci permette facilmente di dimostrare che il prodotto $p dV$ è in effetti un lavoro; abbiamo infatti:

$$p dV = [ML^{-1}T^{-2}L^3] = [ML^2T^{-2}] = [MLT^{-2}L] = F dS$$

Scomponendo il lavoro in lavoro meccanico, quello appena ricavato, e lavoro chimico (non nel senso di reazione chimica ma nel senso di miscelamento tra diverse concentrazioni), il primo principio della termodinamica può essere così espresso:

$$\Delta U = W + Q + W_c$$

Ricordando i diversi tipi di pareti che possono comporre un sistema termodinamico, si possono profilare le diverse situazioni rappresentate nella seguente tabella:

Tipo di pareti	Caratteristiche	Forma del I principio
Sistema isolato	$W = Q = W_c = 0$	$\Delta U = 0$
Pareti diabatiche (rigide, impermeabili)	$W = W_c = 0$	$\Delta U = Q$
Pareti mobili (adiabatiche, impermeabili)	$Q = W_c = 0$	$\Delta U = W$
Pareti permeabili (rigide, adiabatiche)	$W = Q = 0$	$\Delta U = W_c$

In un caso generale, quindi, il primo principio può essere espresso come segue:

$$\Delta U = \sum W + \sum Q + \sum W_c$$

Nella maggior parte dei casi verranno considerati dei sistemi monocomponente, omogenei ed isotropi, in questo modo si avrà:

$$\sum W_c = 0$$

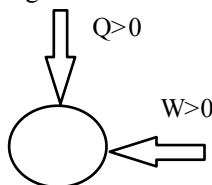
e quindi il primo principio si limita ad assumere la seguente forma:

$$\Delta U = \sum W + \sum Q$$

Ovviamente, definire il primo principio della termodinamica come una somma algebrica e poi non definire una convenzione di segno non ha assolutamente senso; dobbiamo quindi assegnare un segno al lavoro W e al calore Q . La nostra convenzione di segno sarà la seguente: il lavoro, così come il calore, viene definito positivo se è entrante nel sistema (ovvero se arricchisce il sistema in energia interna). Tenendo conto di tale convenzione di segno, la definizione del lavoro diventerà la seguente:

$$W = \int -pdV$$

Da un punto di vista grafico, la convenzione di segno scelta viene indicata come segue:



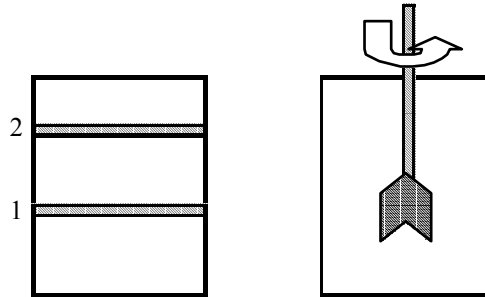
Le osservazioni fatte finora ci suggeriscono come non sia possibile fare delle considerazioni puntuali su un sistema termodinamico. In effetti non si possono fare nemmeno delle considerazioni sui sistemi durante la loro evoluzione. Tutte le misure che vengono fatte su un sistema termodinamico, infatti, sono fatte su sistemi in equilibrio, ovvero su sistemi in cui tutti i parametri hanno derivata temporale nulla. Il modo in cui un sistema evolve può essere analizzato, dunque, solo se, istante per istante, si può considerare il sistema in equilibrio. Una trasformazione, o processo, nel quale il sistema si comporta in questo modo viene detta trasformazioni termodinamica quasi-statica. Una trasformazione viene detta quasi-statica se il tempo τ di rilassamento del sistema (ovvero il tempo in cui il sistema riassume una perturbazione) è più piccolo del tempo che intercorre tra una perturbazione e l'altra. Un esempio significativo può essere il motore a scoppio: se pensiamo al pistone che si muove nel suo cilindro abbiamo che il movimento del pistone provoca una perturbazione nel volume del sistema in un tempo dell'ordine dei millisecondi; pensando però che il tempo di rilassamento del sistema è legato alla propagazione delle onde sonore, possiamo facilmente comprendere come tale tempo sia sensibilmente minore rispetto all'intervallo di tempo che separa due perturbazioni e quindi la trasformazione con la quale si evolve tale sistema può dirsi quasi-stazionaria.

Da un punto di vista analitico, una trasformazione quasi-statica è rappresentata da un grafico della funzione U , che in generale dipende da V , S ed N , di cui si conosce la situazione del sistema in ognuno dei punti individuati dal grafico. Tutti i processi che avvengono mediante trasformazioni non quasi-statiche si dicono processi irreversibili (non si conosce infatti il percorso fatto per passare da un punto all'altro), in caso contrario si parla di trasformazioni reversibili perché teoricamente si può ripercorrere la trasformazione nel verso opposto. Una trasformazione quasi-statica è l'unico tipo di trasformazione che permette di associare alla trasformazione una legge matematica; un esempio di trasformazione quasi statica reversibile è quella compiuta da un pistone che, in un cilindro isolato, si sposta dalla

posizione 1 alla posizione 2 (si veda la prima figura della pagina seguente) e compie di conseguenza un lavoro dato dalla seguente relazione:

$$W = \int_1^2 -pdV$$

Un esempio di trasformazione non quasi-statica e irreversibile è quella compiuta da un mulinello che scalda il fluido contenuto in un pistone isolato grazie al lavoro meccanico che viene svolto dall'esterno sull'albero al quale è collegato il mulinello (si veda la seconda immagine della pagina seguente). In questo caso non c'è variazione di volume come nell'esempio precedente e quindi il lavoro meccanico viene fornito al sistema in un modo differente da quello prima visto e non è possibile dire niente su quello che succede all'interno (come visto nell'esercitazione numero 1, sarà in questo caso necessario introdurre il calore come forma di energia).



Ora che abbiamo definito il concetto di trasformazione reversibile e irreversibile possiamo vedere un altro concetto utile in termodinamica: il concetto di trasformazione ciclica. Quando abbiamo una trasformazione reversibile e torniamo indietro seguendo un percorso diverso da quello di andata creiamo una trasformazione ciclica; è importante sottolineare che il percorso inverso può essere fatto seguendo una trasformazione reversibile oppure anche una trasformazione irreversibile.

Consideriamo ora un sistema isolato composto, ovvero un sistema isolato che presenta all'interno dei vincoli che separano varie regioni del sistema originando dei sottosistemi (supponiamo che i sottosistemi siano due). Ognuno dei due sottosistemi è caratterizzato dal proprio valore di volume, numero di moli, energia interna ed entropia; sostanzialmente possiamo dire, dunque, di conoscere tutto dei due sottosistemi e ci chiediamo quali siano le caratteristiche del sistema complessivo ottenuto dalla somma dei due sottosistemi. Nella situazione descritta, le variabili caratteristiche del sistema alle quali si è accennato godono della proprietà additiva, ovvero si avrà:

$$\begin{cases} U_{Tot} = U_1 + U_2 \\ V_{Tot} = V_1 + V_2 \\ N_{Tot} = N_1 + N_2 \\ S_{Tot} = S_1 + S_2 \end{cases}$$

Definiamo, dunque, grandezze estensive le grandezze che godono della proprietà di additività; le grandezze che, invece, non godono della proprietà di additività vengono dette grandezze intensive (un classico esempio di grandezza intensiva, del quale, peraltro, si è già accennato nella lezione precedente, è la temperatura)

E' giunto adesso il momento di analizzare più in dettaglio la funzione energia interna che, in generale, possiamo indicare come segue:

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

Le principali caratteristiche analitiche di tale funzioni sono le seguenti: la funzione energia interna è monotona, continua, differenziabile. Tutte queste proprietà giustificano la presenza della seguente funzione inversa:

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

Le caratteristiche fondamentali di quest'ultima relazione sono l'omogeneità del primo ordine e la monotonia crescente rispetto all'energia interna (se cresce o diminuisce l'energia interna cresce o diminuisce anche l'entropia); ciò comunque non toglie che, per un sistema isolato, l'entropia sia una funzione non decrescente. Ci occuperemo nel seguito di tale relazione; soffermiamoci ora sul differenziale della funzione energia interna: differenziando quindi tale funzione si ottiene:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{V, S} dN_i$$

Consideriamo il significato fisico dei differenziali che appaiono nell'equazione precedente: la derivata dell'energia interna rispetto all'entropia (a volume e massa costanti) prende il nome di temperatura assoluta del sistema:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_i} = T$$

La temperatura può essere definita come il parametro che indica quanto sia pregiata l'energia interna del sistema termodinamico rispetto al volume, la quantità di materia ed i vincoli interni. La temperatura può essere vista, per analogia, come l'equivalente termodinamico del potenziale elettrico.

La derivata dell'energia interna rispetto al volume (con entropia e massa costanti) prende il nome di pressione del sistema (nella relazione definitoria, ricordando il legame tra pressione e lavoro, rientra anche la convenzione di segno precedentemente vista):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_i} = -p$$

La derivata dell'energia interna rispetto al numero di moli di una certa specie chimica (a volume ed entropia costanti) prende il nome di potenziale chimico della specie chimica in questione:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{V, S} = \mu_i$$

In base a queste definizioni possiamo riscrivere come segue l'espressione del differenziale della funzione energia interna:

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i$$

Se consideriamo un sistema chiuso è evidente che non ci potrà essere alcuna variazione nel numero di moli e quindi l'ultima relazione scritta si riduce come segue:

$$dU = TdS - pdV$$

Si riscriva ora in forma differenziale il primo principio della termodinamica:

$$dU = \partial Q + \partial W$$

e si osservi che, come viene sottolineato nella relazione tramite l'utilizzo di ∂ invece di d , la funzione energia interna ha un differenziale esatto composta dalla somma di due differenziali non esatti. Dunque la funzione energia interna è una funzione di stato e quindi i valori che essa assume dipendono esclusivamente dai parametri che definiscono lo stato particolare nel quale si trova il sistema. Il lavoro e il calore, invece, non sono differenziali esatti e quindi dipendono, oltre che dallo stato, anche dal percorso che ha permesso di arrivare in tale stato (si parla dunque di grandezze con memoria). Uguagliando ora le due ultime relazioni scritte e ricordando la definizione precedentemente data del lavoro, si possono scrivere le due seguenti relazioni:

$$\begin{cases} \partial W = -pdV \\ \partial Q = TdS \end{cases}$$

Si comprende dunque come il primo principio della termodinamica possa essere riscritto come funzione di T e di p , ottenendo, appunto:

$$dU = TdS - pdV$$

Integrando ora membro a membro quest'ultima forma differenziale del primo principio si ottiene:

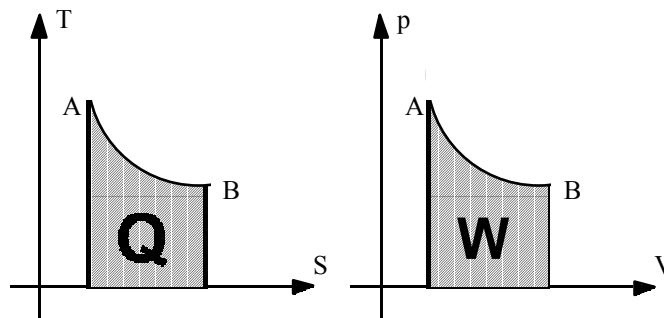
$$\int dU = \int TdS + \int -pdV$$

Questa relazione rappresenta la forma finita del primo principio; se la uguagliamo con la forma finita che abbiamo dato come definizione ritroviamo la definizione di lavoro così come l'abbiamo già data e otteniamo la definizione di calore tramite la seguente relazione:

$$Q = \int TdS$$

Rappresentazione grafica di lavoro e calore. Relazione fondamentale entropica. Il corollario del II postulato: l'omogeneità. Principio zero della termodinamica. Relazione di Eulero. Relazione di Gibbs-Duhem. Gradi di libertà di un sistema.

Dopo aver visto la rappresentazione analitica di lavoro e calore, vediamo innanzitutto come si può sfruttare tale rappresentazione a livello grafico. Se siamo in grado di rappresentare il grafico di una trasformazione quasi-statica sul piano (T,S), allora l'area sotto la curva rappresenterà il calore scambiato. Se, invece, il grafico della trasformazione viene disegnato sul piano (p,V), l'area sotto la curva rappresenterà il lavoro scambiato.



Come abbiamo già accennato in precedenza, la funzione energia interna U è invertibile; ciò ci aveva permesso di definire la funzione inversa dell'energia interna che, come si ricorderà, era la funzione entropia S . Dopo aver dunque analizzato il differenziale della funzione energia interna, vediamo ora il differenziale della sua inversa; consideriamo dunque la seguente relazione:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N_i} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{V, U} dN_i$$

Battezziamo ora F il generico parametro intensivo entropico al quale, escluso il caso della temperatura T , possiamo associare un parametro intensivo energetico che battezziamo P tramite la seguente relazione:

$$F = -\frac{P}{T}$$

Questo significa che risulteranno valide le seguenti tre relazioni:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N_i} = \frac{1}{T} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N_i} = -\frac{P}{T} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{U, V} = \frac{\mu_i}{T} \end{cases}$$

Combinando dunque la precedente espressione relativa al differenziale dell'entropia con tali tre relazioni, si ottiene:

$$dS = \frac{1}{T} dU - \frac{P}{T} dV + \sum_i \frac{\mu_i}{T} dN_i$$

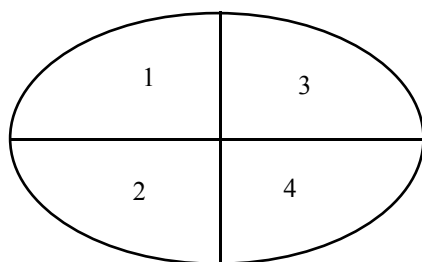
Procediamo ora con il nostro discorso ed andiamo a considerare un sistema termodinamico omogeneo isotropo ed all'equilibrio al quale vengono aggiunti dei vincoli interni che permettono di considerare tale sistema come composto da diversi sottosistemi. Di ogni sottosistema si conoscano le due grandezze fondamentali: l'energia interna e l'entropia. Con riferimento alla prima figura della pagina seguente e tenendo conto dell'additività delle grandezze (della quale si era già accennato nella precedente lezione numero 2) si potrà dire, a proposito dell'entropia del sistema complessivo:

$$\begin{cases} U_{Tot} = U_1 + U_2 + U_3 + U_4 \\ S_{Tot} = S_1 + S_2 + S_3 + S_4 \end{cases}$$

Quest'ultima relazione è però valida solo nel caso qui specificato; se venisse infatti considerata una coppia di sistemi non all'equilibrio che vengono riuniti a formare un unico sistema composto, si potrebbe parlare di una relazione del tipo:

$$S_{Tot} = S_1 + S_2$$

solo se, nel sistema complessivo, i due sistemi componenti, venissero mantenuti separati. Se, invece, venisse rimosso il vincolo di adiabaticità che separa i due sottosistemi si assisterebbe ad un rimescolamento dell'energia interna attraverso una trasformazione che, se non fosse quasi-statica, implicherebbe un aumento dell'entropia del sistema totale e quindi non varrebbe più la semplice somma delle entropie.



Torniamo però ora al sistema rappresentato in figura e facciamo l'ipotesi aggiuntiva che i sottosistemi componenti corrispondano a parti uguali del sistema; in questo caso, detta S ed U rispettivamente l'entropia e l'energia interna di un qualunque sottosistema e detto λ il numero dei sottosistemi si ottiene:

$$\begin{cases} S_{Tot} = \lambda S \\ U_{Tot} = \lambda U \end{cases}$$

Possiamo dunque riscrivere la relazione fondamentale entropica nella seguente forma:

$$\lambda S = S(\lambda U, \lambda V, \lambda N_i)$$

Analogamente, per quanto riguarda la relazione fondamentale energetica, si avrà:

$$\lambda U = U(\lambda S, \lambda V, \lambda N_i)$$

Tenendo ora presente la prima forma espressa per tale relazione e uguagliandola con quest'ultima, si ottiene:

$$\lambda U(S, V, N_i) = U(\lambda S, \lambda V, \lambda N_i)$$

Deriviamo ora entrambi i membri di quest'ultima relazione rispetto all'entropia, ottenendo:

$$\lambda \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_i} = \left(\frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \lambda N_i)}{\partial \lambda S} \right)_{V, N_i} \cdot \left(\frac{\partial \lambda S}{\partial S} \right)_{V, N_i}$$

ovvero:

$$\lambda \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_i} = \left(\frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \lambda N_i)}{\partial \lambda S} \right)_{V, N_i} \cdot \lambda$$

Dalla quale si ricava, semplificando rispetto a λ :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_i} = \left(\frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \lambda N_i)}{\partial \lambda S} \right)_{V, N_i}$$

Se, allora, ricordiamo la definizione di temperatura come derivata dell'energia interna rispetto all'entropia si ottiene:

$$T = T_{Tot}$$

ovvero la temperatura di un singolo sottosistema è uguale alla temperatura del sistema nella sua interezza. Tutto questo discorso viene riassunto dicendo che risulta valida la proprietà di omogeneità. Possiamo dunque dire che due sistemi sono in equilibrio quando hanno la medesima temperatura. Da questa osservazione discende quello che prende il nome di principio zero della termodinamica secondo il quale, dati tre sistemi termodinamici A, B e C, se il sistema A è in equilibrio sia con il sistema B che con il sistema C allora anche il sistema B è in equilibrio con il sistema C. Siamo dunque arrivati a stabilire che la temperatura non dipende dall'estensione del sistema e dunque è una grandezza intensiva (esprime un valore puntuale). Con un discorso perfettamente identico si possono trarre le stesse conclusioni anche per la pressione e per il potenziale chimico. Torniamo dunque ad esprimere la temperatura come segue:

$$\frac{\partial U}{\partial S} = T(S, V, N_i)$$

Possiamo dunque dire che se, come si era visto, l'energia interna è una funzione omogenea di grado 1, le sue derivate (la temperatura è una di queste) sono funzioni omogenee di grado 0. Vediamo ora come varia la temperatura con il variare dell'entropia, del volume e del potenziale chimico; ciò corrisponde a considerare la derivata prima della temperatura che, ovviamente, corrisponde alla derivata seconda dell'energia interna. Derivando dunque la temperatura si ottiene:

$$\left[\frac{\partial T(S, V, N_i)}{\partial S} \right]_{V, N_i} = \frac{\partial T(\lambda S, \lambda V, \lambda N_i)}{\partial \lambda S} \cdot \frac{\partial \lambda S}{\partial S} = \frac{\partial T(\lambda S, \lambda V, \lambda N_i)}{\partial \lambda S} \cdot \lambda$$

dalla quale si ricava:

$$\frac{1}{\lambda} \cdot \frac{\partial T(S, V, N_i)}{\partial S} = \frac{\partial T(\lambda S, \lambda V, \lambda N_i)}{\partial \lambda S}$$

Da quest'ultima relazione possiamo dedurre che la variazione della temperatura al variare dell'entropia è tanto più piccola quanto più è grande il sistema (c'è dunque proporzionalità inversa). Possiamo dunque dire che la derivata seconda dell'energia interna rispetto all'entropia è una funzione omogenea di grado -1 . Quanto detto è facilmente verificabile pensando che se viene sciolto un cubetto di ghiaccio nel mare la temperatura del mare cambia in maniera infinitesima e sicuramente trascurabile, mentre se lo stesso cubetto di ghiaccio viene sciolto in un litro d'acqua che ha la stessa temperatura iniziale dell'acqua di mare, la temperatura del litro d'acqua cambia in maniera sensibile. Molto rapidamente possiamo fare una considerazione anche sulla continuità delle derivate: le derivate prime dell'energia interna sono infatti continue e derivabili mentre le derivate seconde sono solo continue a tratti.

Torniamo ora alla relazione:

$$\lambda U = U(\lambda S, \lambda V, \lambda N_i)$$

e deriviamo tale relazione rispetto a λ , ottenendo:

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

dalla quale si ricava:

$$U = TS - pV + \mu_i N_i$$

Questa relazione prende il nome di relazione di Eulero per le funzioni omogenee e dice che una funzione omogenea del primo ordine può essere scritta come sommatoria delle derivate prime moltiplicate per le variabili indipendenti ad esse coniugate. Se differenziamo la relazione di Eulero otteniamo:

$$dU = TdS - pdV + \mu_i dN_i + SdT - Vdp + N_i d\mu_i$$

Senza considerare l'omogeneità della funzione energia interna, però, avevamo già trovato la seguente forma per il suo differenziale (si veda la precedente lezione numero 2):

$$dU = TdS - pdV + \mu_i dN_i$$

Affinchè entrambe tali relazioni siano verificate contemporaneamente si dovrà avere:

$$SdT - Vdp + N_i d\mu_i = 0$$

Quest'ultima espressione prende il nome di relazione di Gibbs-Duhem e dice che in un sistema termodinamico in equilibrio le variabili intensive non sono tra loro indipendenti ma sono legate da tale relazione e due fissate due di tali variabili, la terza risulta inequivocabilmente determinata. Per rendere più generica questa relazione si può considerare un sistema composto da tante specie chimiche, si avrà allora:

$$SdT - Vdp + \sum_{i=1}^N N_i d\mu_i = 0$$

La relazione qui espressa equivale ad $n+2$ equazioni differenziali. Torniamo ora ad un sistema monocomponente per il quale si abbia:

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

Possiamo riferire questa relazione ad una singola mole dividendo tutto per N :

$$\frac{S}{N} dT - \frac{V}{N} dp + d\mu = 0 = sdT - vdp + d\mu$$

dove s prende il nome di entropia molare mentre v prende il nome di volume molare. Da quest'ultima relazione possiamo ricavare la relazione che esprime la variazione del potenziale chimico in un sistema monocomponente:

$$d\mu = vdp - sdT$$

Vediamo ora alcuni casi particolari nei quali si può sfruttare tale relazione: supponiamo che la trasformazione compiuta dal nostro sistema termodinamico monocomponente sia quasi-statica e a pressione costante (isobara), è ovvio che la relazione precedente diventa:

$$d\mu = -sdT$$

dalla quale si ricava:

$$\left(\frac{d\mu}{dT} \right)_v = -s$$

Se, invece, la trasformazione che stiamo considerando è quasi-statica e a temperatura costante (isoterma), si ottiene:

$$d\mu = vdp$$

dalla quale, ovviamente, si ricava:

$$\left(\frac{d\mu}{dp}\right)_T = v$$

Calori massici. Coefficienti elastici. Problema generale dell'equilibrio di un sistema. Equilibrio termico. Equilibrio termomeccanico. Equilibrio termochimico.

Prima di occuparci del problema dell'equilibrio di un sistema introduciamo il concetto di gas ideale (si considera il gas perché è sicuramente lo stato di aggregazione di un sistema che permette più facilmente di compiere lavoro di espansione del tipo pdV). Un gas ideale è un gas nel quale le particelle sono talmente lontane da essere considerate isolate e quindi le forze di interazione reciproca sono pressoché nulle. Dalla fisica si sa (si ricordi il discorso del gas in un contenitore cubico) che per un gas ideale vale la relazione:

$$pV = RT$$

dove R è una costante specifica che prende il nome di costante dei gas perfetti. Si osservi che questa relazione combina tra di loro sia grandezze intensive che grandezze estensive ed è una relazione nella quale compaiono solo termini direttamente misurabili.

Torniamo ora al fatto che il calore, come il lavoro e a differenza dell'energia interna, non è una funzione di stato e quindi varia con il variare del percorso che viene seguito da una trasformazione per passare da uno stato ad un altro. Vediamo dunque ora come varia il calore scambiato con il variare della temperatura durante una certa trasformazione x , studiamo dunque la relazione:

$$\frac{\partial Q_x}{dT_x} = C_x$$

C prende il nome di capacità termica, o di calore massico; vediamo un particolare tipo di capacità termica. Ricordiamo dunque la relazione:

$$dU = \partial Q + \partial W = \partial Q + pdV$$

Se si lavora a volume costante si avrà:

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V$$

dalla quale relazione si ricava:

$$dU = C_V dT$$

oppure, riferendosi alle grandezze per unità di mole, si avrà:

$$du = c_V dT$$

dove si è definito:

$$c_V = \frac{C_V}{N}$$

Definiamo ora la costante di comprimibilità come segue:

$$k = -\frac{1}{V} \frac{dV_x}{dp_x}$$

Anche in questo caso, dunque, vediamo che la costante di comprimibilità dipende dal tipo di trasformazione che viene fatta; vediamo dunque due casi importanti: nel caso di una trasformazione isoterma (con temperatura costante) si avrà:

$$k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dp} \right)_T$$

Si parla dunque di k isotermico. Nel caso, invece, di una trasformazione isoentropica (senza variazione di entropia e , di conseguenza, con calore scambiato nullo ricordando il legame tra l'entropia e il calore scambiato) si avrà:

$$k_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dp} \right)_S$$

Si parla dunque di k isoentropico o isobaro. E' comunque importante osservare il segno negativo che appare nella definizione della costante di comprimibilità: tale segno negativo, infatti, implica che non esista nessun sistema nel quale, aumentando la pressione, aumenta anche il volume, si ha sempre, infatti, che un aumento di volume porta ad una riduzione di pressione e viceversa.

Definiamo infine il coefficiente di dilatazione, che codifica il fatto che qualunque sistema, quando subisce una variazione di temperatura, subisce anche una variazione di volume.

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_p$$

Passiamo ora, dunque, al problema generale dell'equilibrio di un sistema. Prendiamo quindi due sistemi termodinamici singolarmente isolati (A e B) e, all'inizio, isolati anche tra di loro. Mettiamo a contatto i due sistemi tra di loro in modo che formino un sistema isolato composto. Non rimuoviamo però, inizialmente, il vincolo che separa i due sottosistemi. Tutto il discorso sull'equilibrio di un sistema si basa, ovviamente, sul comportamento delle funzioni che descrivono il sistema: la relazione fondamentale energetica e la relazione fondamentale entropica. Da ora in avanti supponiamo di descrivere i sistemi tramite la relazione fondamentale entropica, ci dimentichiamo dunque, per il momento, della relazione fondamentale energetica. Parlare di equilibrio di un sistema avendo scelto l'entropia come funzione di stato descrittiva significa basarsi sul seguente postulato secondo il quale "preso un sistema composto in condizioni di equilibrio, la funzione entropia gode della proprietà di essere massima rispetto all'insieme degli stati virtuali che possono essere realizzati artificialmente mantenendo costante nel sistema composto l'energia interna, il volume, il numero di moli e ridistribuendo i parametri intensivi compatibilmente con i vincoli esterni." Per comprendere meglio quanto detto pensiamo dunque ai due sistemi A e B. Quando i due sistemi vengono messi in contatto ma non interagiscono si avranno le seguenti relazioni:

$$\begin{cases} U_A + U_B = const \\ V_A + V_B = const \\ N_{iA} + N_{iB} = const \end{cases}$$

Ovviamente, se invece di descrivere il sistema con la relazione fondamentale entropica, si fosse scelta la relazione fondamentale energetica, la prima relazione di questo sistema avrebbe dovuto essere:

$$S_A + S_B = const$$

Torniamo però al metodo descrittivo che sfrutta la relazione fondamentale entropica; ovviamente, avendo creato il sistema partendo da due sistemi A e B, l'entropia totale del sistema risultante (quando ancora i due sistemi non si sono mescolati) è la seguente:

$$S_T = S_A(U_A, V_A, N_{iA}) + S_B(U_B, V_B, N_{iB})$$

Siccome dovremo, come è stato detto dal postulato prima citato, cercare la massima entropia, appare evidente la necessità di derivare; si avrà dunque:

$$dS = \left(\frac{\partial S_A}{\partial U_A} \right)_{V_A, N_{iA}} dU_A + \left(\frac{\partial S_A}{\partial V_A} \right)_{U_A, N_{iA}} dV_A + \left(\frac{\partial S_A}{\partial N_{iA}} \right)_{U_A, V_A} dN_{iA} + \\ + \left(\frac{\partial S_B}{\partial U_B} \right)_{V_B, N_{iB}} dU_B + \left(\frac{\partial S_B}{\partial V_B} \right)_{U_B, N_{iB}} dV_B + \left(\frac{\partial S_B}{\partial N_{iB}} \right)_{U_B, V_B} dN_{iB}$$

Tale relazione può essere riscritta nella forma seguente:

$$dS = \frac{1}{T_A} dU_A - \frac{p_A}{T_A} dV_A + \frac{\mu_A}{T_A} dN_A + \frac{1}{T_B} dU_B - \frac{p_B}{T_B} dV_B + \frac{\mu_B}{T_B} dN_B$$

Come abbiamo precedentemente detto, il sistema viene considerato inizialmente isolato e quindi si ricavano le condizioni espresse nel sistema precedentemente scritto, tali condizioni possono essere riscritte, in forma differenziale, come segue:

$$\begin{cases} dU_A = -dU_B \\ dV_A = -dV_B \\ dN_A = -dN_B \end{cases} \quad (1)$$

Vediamo ora alcuni particolari tipi di equilibrio:

1) Modifichiamo ora il vincolo interno che separa i due sottosistemi rendendolo diatermico (permettiamo dunque il passaggio di calore da un sottosistema ad un altro). Il vincolo rimane comunque rigido ed impermeabile e quindi dobbiamo aggiungere alle condizioni precedentemente espresse dal sistema (1) le due seguenti condizioni:

$$\begin{cases} dN_A = -dN_B = 0 \\ dV_A = -dV_B = 0 \end{cases}$$

Imponendo dunque tutte le condizioni espresse da questi due sistemi nell'espressione della variazione infinitesima dell'entropia si ottiene:

$$dS = \frac{1}{T_A} dU_A - \frac{1}{T_B} dU_A = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) dU_A$$

Siccome stiamo cercando il massimo valore dell'entropia dobbiamo annullare la variazione infinitesima, ottenendo:

$$\left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) dU_A = 0 \Rightarrow T_A = T_B$$

Siamo dunque arrivati a stabilire le condizioni di equilibrio termico.

- 2) Modifichiamo ulteriormente il vincolo interno togliendo anche la caratteristica della rigidità; in questo caso le condizioni espresse nel sistema (1) vengono completate dalla sola relazione:

$$dN_A = -dN_B = 0$$

In questo modo la relazione che esprime la variazione infinitesima di entropia assume la seguente forma:

$$dS = \frac{1}{T_A} dU_A - \frac{p_A}{T_A} dV_A - \frac{1}{T_B} dU_A + \frac{p_B}{T_B} dV_A = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) dU_A - \left(\frac{p_A}{T_A} - \frac{p_B}{T_B} \right) dV_A$$

Imponendo nuovamente la nullità della variazione infinitesima di entropia si ottiene (dato che le variazioni di energia interna e di volume non possono essere nulle) il seguente sistema:

$$\begin{cases} \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} = 0 \\ \frac{p_A}{T_A} - \frac{p_B}{T_B} = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} T_A = T_B \\ p_A = p_B \end{cases}$$

Siamo quindi arrivati a stabilire le condizioni di equilibrio termomeccanico.

- 3) Modifichiamo ora per l'ultima volta il vincolo: poniamo nuovamente che il vincolo sia rigido ma questa volta lo supponiamo anche pervio (ovvero permeabile alla massa; si osservi che non può esistere un vincolo pervio che sia anche adiabatico perché, legato al trasporto della massa, c'è sempre anche il trasporto di energia a causa della nota relazione einsteiniana). In questa situazione dunque, le condizioni espresse dal sistema (1) vengono completate con la relazione seguente:

$$dV_A = -dV_B = 0$$

In questo modo la relazione che esprime la variazione infinitesima di entropia assume la seguente forma:

$$dS = \frac{1}{T_A} dU_A + \frac{\mu_A}{T_A} dN_A - \frac{1}{T_B} dU_A - \frac{\mu_B}{T_B} dN_A$$

Annullando dunque questa relazione si ottengono le due seguenti condizioni di equilibrio:

$$\begin{cases} \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} = 0 \\ \frac{\mu_A}{T_A} - \frac{\mu_B}{T_B} = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} T_A = T_B \\ \mu_A = \mu_B \end{cases}$$

Abbiamo così descritto la situazione di equilibrio termochimico.

Equilibrio meccanico. Depositi e serbatoi di lavoro e calore. Variazione di entropia nel riscaldamento di un sistema.

Vediamo un altro caso di equilibrio:

- (4) Mettiamoci nel caso di un sistema isolato composto; supponiamo, questa volta, che il vincolo interno sia adiabatico, impermeabile e mobile. E' ovvio che, se imponiamo uno spostamento della parete mobile interna, dobbiamo introdurre lavoro meccanico nel sistema; lavoro che, nella sua definizione infinitesima, è definito tramite la relazione:

$$\partial W = -pdV$$

Ricordando il primo principio della termodinamica, che nella sua forma differenziale è espresso come segue:

$$dU = \partial Q + \partial W$$

vediamo come sia necessario aggiungere al sistema sia lavoro che calore; nasce allora un problema: la parete esterna del sistema è stata imposta adiabatica. Per aggirare questa contraddizione possiamo dire che il vincolo di adiabaticità sia un vincolo debole, ovvero che la parete permetta effettivamente uno scambio di calore, ma che questo sia tale da non interferire con l'equilibrio del sistema. Un modo per fornire calore al sistema senza mutare l'equilibrio è quello di fornire (o togliere), al sottosistema componente 1 e al sottosistema componente 2 la medesima quantità di calore, si dovrà quindi avere:

$$Q_1 = Q_2$$

Questa relazione riguarda solo i moduli del calore scambiato, affinché effettivamente lo scambio di calore non sia accompagnato anche da uno scambio di energia interna si dovrà anche avere che le quantità di calore scambiato abbiano lo stesso segno (in caso contrario si darebbe origine ad un flusso di calore che perturberebbe l'equilibrio) si dovrà dunque anche avere:

$$Q_1 Q_2 \geq 0$$

Tutto questo discorso vale anche, ovviamente, se i calori scambiati sono degli infinitesimi fisici; consideriamo allora proprio quest'ultimo caso e ricordiamo la relazione che lega la variazione di calore con la variazione di entropia:

$$\partial Q = TdS$$

Questo ci porta a dire che la relazione che esprime la concordanza dei calori aggiunti possa essere riscritta utilizzando l'entropia come segue:

$$dS_1 dS_2 \geq 0$$

Ovviamente, siccome il sistema composto è nel suo complesso isolato, la variazione complessiva di entropia dovrà essere nulla, si dovrà quindi avere:

$$dS = dS_1 + dS_2 = 0$$

Affinché le ultime due equazioni scritte abbiano valore contemporaneamente dovrà essere:

$$dS_1 = dS_2 = 0$$

Ricordiamo ora che, nel caso di un sistema monocomponente, la variazione infinitesima di entropia è data dalla relazione:

$$dS = \frac{1}{T} dU - \frac{p}{T} dV$$

Possiamo dunque combinare le ultime due relazioni scritte e ottenere il seguente sistema:

$$\begin{cases} dS_1 = \frac{1}{T} dU_1 - \frac{p_1}{T} dV_1 = 0 \Rightarrow dU_1 = p_1 dV_1 \\ dS_2 = \frac{1}{T} dU_2 - \frac{p_2}{T} dV_2 = 0 \Rightarrow dU_2 = p_2 dV_2 \end{cases}$$

Siccome poi il sistema che stiamo esaminando è nel suo complesso isolato si avrà anche:

$$U_1 + U_2 = \text{const}$$

dalla quale relazione si ricava che:

$$dU_1 + dU_2 = 0 \Rightarrow dU_1 = -dU_2$$

Tenendo conto di quest'ultima relazione possiamo unificare in un'unica equazione le due espressioni che fanno parte del sistema precedentemente indicato, ottenendo:

$$p_1 dV_1 + p_2 dV_2 = 0$$

Imponiamo ora la condizione relativa al volume complessivo che, ovviamente, non deve mutare, ovvero si deve avere:

$$dV_1 = -dV_2$$

Combinando insieme le ultime due relazioni scritte si ottiene:

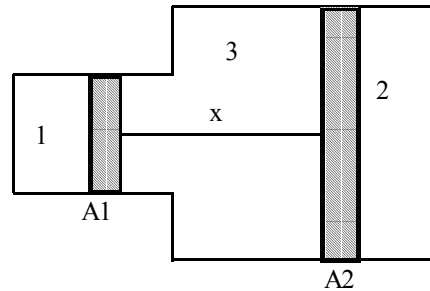
$$(p_1 - p_2)dV_2 = 0$$

Siccome la parete centrale è effettivamente mobile, il volume del sottosistema 2 può effettivamente mutare e quindi l'ultima relazione scritta verrà verificata solo se si avrà:

$$p_1 = p_2$$

Siamo così arrivati ad affermare che la condizione di equilibrio meccanico è l'uguaglianza delle pressioni.

Combiniamo ora tutto quello che abbiamo visto sugli equilibri e consideriamo il seguente problema: si consideri il seguente sistema isolato composto da due cilindri di diametro differente collegati tra di loro; all'interno della cavità si muovono due stantuffi di area differente (A_1 e A_2), collegati tra di loro da un'asta rigida. Il sistema complessivo risulta quindi diviso in tre parti. Caratterizzare le condizioni di equilibrio del sistema mediante il principio del minimo di energia (si tratta del principio duale rispetto a quello di massimo dell'entropia).



Andiamo a cercare le condizioni di equilibrio di questo sistema; se vogliamo esprimere il problema in funzione dell'entropia dovremo andare a valutare la seguente disuguaglianza:

$$dS \leq 0$$

Se, invece, vogliamo esprimere il problema in funzione dell'energia interna, si dovrà avere:

$$dU \geq 0$$

Come richiesto dal testo del problema, affronteremo il problema utilizzando la rappresentazione con l'energia interna. Il sistema complessivo è dunque composto da tre sottosistemi termodinamici; le caratteristiche delle due pareti interne (i pistoni) sono l'adiabaticità, l'impermeabilità e la mobilità. Siccome il sistema complessivo è isolato e imponendo che sia anche monocomponente, si ottengono le seguenti relazioni:

$$\begin{cases} U_1 + U_2 + U_3 = \text{const} \\ S_1 + S_2 + S_3 = \text{const} \\ V_1 + V_2 + V_3 = \text{const} \\ N_1 + N_2 + N_3 = \text{const} \end{cases}$$

Applichiamo ora a questo caso il discorso che abbiamo visto in generale all'inizio di questa lezione: tenendo conto dell'interazione tra il sottosistema 1 e il sottosistema 3, dell'interazione tra il sottosistema 3 e il sottosistema 2 e della condizione sulla costanza dell'entropia nel sistema complessivo (che è isolato), si ottiene il seguente sistema:

$$\begin{cases} dS_1 + dS_2 + dS_3 = 0 \\ dS_1 dS_3 \geq 0 \\ dS_2 dS_3 \geq 0 \end{cases}$$

Questo sistema viene risolto solo se risulta verificata la seguente relazione:

$$dS_1 = dS_2 = dS_3 = 0$$

Siccome stiamo analizzando il problema in funzione dell'energia interna, ricordiamo l'espressione generica che fornisce la variazione infinitesima di energia interna:

$$dU = TdS - pdV$$

Nel caso in analisi, siccome il sistema è composto da tre sottosistemi e siccome in tutti e tre i sottosistemi la variazione dell'entropia è nulla, l'ultima relazione scritta avrà la seguente forma:

$$dU = -p_1 dV_1 - p_2 dV_2 - p_3 dV_3$$

Imponiamo ora la condizione sulla costanza del volume complessivo del sistema secondo la quale:

$$dV_1 + dV_2 + dV_3 = 0 \Rightarrow dV_2 = -dV_1 - dV_3$$

Combinando le ultime due relazioni scritte si ottiene:

$$dU = (p_2 - p_1)dV_1 + (p_2 - p_3)dV_3 = 0$$

Da questa relazione si ricava:

$$(p_2 - p_1)dV_1 = (p_3 - p_2)dV_3$$

Consideriamo ora il vincolo aggiuntivo rappresentato dall'asta rigida che collega i due pistoni; per fare questo esprimiamo le variazioni di volume in funzione delle superfici dei pistoni e del loro spostamento, ottenendo:

$$(p_2 - p_1)A_1 dx = (p_3 - p_2)A_2 dx$$

Siccome l'asta che collega i due pistoni è rigida, lo spostamento dei due pistoni sarà identico e quindi è semplificabile nella relazione; si otterrà così la condizione di equilibrio per questo sistema:

$$(p_2 - p_1)A_1 = (p_3 - p_2)A_2$$

Osserviamo che questa relazione di equilibrio non è altro che la relazione di equilibrio delle forze che agiscono sul sistema.

Passiamo ora a definire il deposito quasi-statico di calore e il deposito quasi-statico di lavoro. Un deposito quasi-statico di calore è un sistema termodinamico che, quando riceve calore da un altro sistema esterno, varia di pochissimo la sua temperatura (un esempio pratico è l'atmosfera terrestre o il mare). Un deposito quasi-statico di lavoro è un sistema termodinamico che, quando riceve lavoro da un altro sistema esterno, varia di pochissimo il suo volume (un esempio pratico è l'acquedotto che mantiene la pressione del sistema idraulico di una casa). Quando il deposito è molto esteso si parla di serbatoio. Consideriamo ora dunque un serbatoio quasi-statico di calore alla temperatura T_2 e un corpo in equilibrio alla temperatura T_1 con

$$T_2 > T_1$$

Si supponga di voler utilizzare il serbatoio 2 per scaldare il corpo 1. Questo può essere fatto in due modi: il primo metodo prevede di mettere a contatto i due corpi, imponendo così una differenza finita di temperatura, il secondo metodo prevede invece di utilizzare un procedimento quasi-statico. Concentriamoci prima su questo secondo modo che prevede di considerare il serbatoio come un insieme di sorgenti a temperature crescenti la cui variazione di temperatura sia un infinitesimo fisico. Se dunque andiamo a valutare il calore scambiato dalla sorgente e il calore scambiato dal corpo, si avrà:

$$\begin{cases} -dQ_s = T_s dS_s \Rightarrow dS_s = -\frac{dQ_s}{T_s} \\ dQ_c = T_c dS_c \Rightarrow dS_c = \frac{dQ_c}{T_c} \end{cases} \quad (1)$$

La differenza di segno presente in queste due relazioni è dovuta al fatto che il calore esce dalla sorgente ed entra nel corpo da scaldare (lavorando per stati di equilibrio tutto il calore della sorgente viene trasferito al corpo). Osserviamo ora che, in un sistema come questo nel quale non c'è lavoro meccanico, il primo principio della termodinamica in forma differenziale può essere scritto come segue:

$$dU = \partial Q$$

Supponiamo ora che la funzione energia interna abbia la seguente forma:

$$U = CNT$$

Combinando queste ultime due relazioni si ottiene:

$$dU = dQ = CNdT$$

Combinando quest'ultima relazione con le due equazioni presenti nel precedente sistema (1) si ottiene:

$$\begin{cases} dS_s = -\frac{dQ_s}{T_s} = -\frac{CNdT_s}{T_s} \\ dS_c = \frac{dQ_c}{T_c} = \frac{CNdT_c}{T_c} \end{cases}$$

Si può poi dire che la variazione di temperatura di un sistema è uguale alla variazione di temperatura dell'altro sistema, quindi si può scrivere:

$$\begin{cases} dS_s = -\frac{dQ_s}{T_s} = -\frac{CNdT}{T} \\ dS_c = \frac{dQ_c}{T_c} = \frac{CNdT}{T} \end{cases}$$

Integrando, si ottiene:

$$\begin{cases} \Delta S_S = -CN \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \\ \Delta S_C = CN \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \end{cases}$$

E quindi la variazione complessiva di entropia sarà:

$$\Delta S_{Tot} = \Delta S_S + \Delta S_C = 0$$

Ora consideriamo il caso in cui i due corpi vengono messi a contatto e venga quindi considerata una variazione finita di temperatura; in questo caso la variazione di energia interna sarà data dalla relazione:

$$\Delta U = CN(T_2 - T_1)$$

Le variazioni finite di entropia dei due sottosistemi saranno invece date dalle seguenti due relazioni:

$$\begin{cases} \Delta S_S = -CN \frac{(T_2 - T_1)}{T_2} \\ \Delta S_C = CN \frac{(T_2 - T_1)}{T_1} \end{cases}$$

Solo asintoticamente si avrà.

$$\Delta S_C = CN \frac{(T_2 - T_1)}{T_1}$$

In questo caso, dunque, la variazione complessiva di entropia non sarà nulla, si avrà infatti:

$$\Delta S_{Tot} = \Delta S_S + \Delta S_C > 0$$

I potenziali termodinamici: l'energia libera di Helmholtz, l'entalpia, il potenziale di Gibbs. Proprietà dei gas. Gas ideale monocomponente. Gas reale monocomponente. Proprietà dei liquidi e dei solidi semplici.

Proseguiamo con il discorso generale ed occupiamoci dei potenziali termodinamici. I potenziali termodinamici sono delle funzioni che permettono di descrivere alcuni aspetti di un processo; matematicamente i potenziali si ottengono applicando le trasformazioni di Legendre. I potenziali termodinamici sono i seguenti:

$$\begin{cases} F = F(T, V, N_i) = U - TS \\ H = H(S, p, N_i) = U + pV \\ G = G(T, p, N_i) = U - TS + pV \end{cases}$$

detti, rispettivamente, potenziale di Helmholtz, potenziale entalpia e potenziale di Gibbs. Ovviamente, siccome i potenziali, come si è detto, esprimono alcuni cambiamenti relativi ad un processo, le funzioni che li esprimono devono essere derivabili; ricordiamo dunque la relazione seguente:

$$dU = TdS - pdV + \mu_i dN_i$$

Concentriamoci inizialmente sul potenziale di Helmholtz e consideriamone il differenziale:

$$dF = dU - TdS - SdT$$

Sostituiamo ora, in quest'ultima relazione, l'espressione del dU vista nella relazione precedente, ottenendo:

$$dF = (TdS - pdV + \mu_i dN_i) - TdS - SdT = -SdT - pdV + \mu_i dN_i$$

Un procedimento analogo può essere seguito anche nel caso del potenziale entalpia e del potenziale di Gibbs; i differenziali dei tre potenziali termodinamici saranno dunque i seguenti:

$$\begin{cases} dF = -SdT - pdV + \mu_i dN_i \\ dH = TdS + Vdp + \mu_i dN_i \\ dG = -SdT + Vdp + \mu_i dN_i \end{cases}$$

Riferendosi alle grandezze specifiche riferite alla mole si avrà:

$$\begin{cases} df = -sdT - pdv \\ dh = Tds + vdp \\ dg = -sdT + vdp \end{cases}$$

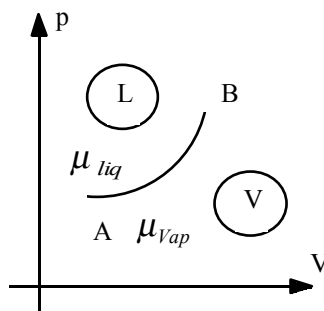
Osservando la forma dei differenziali possiamo osservare come, nel caso di particolari trasformazioni, alcuni differenziali assumano forme particolarmente interessanti ed utili; nel caso di una trasformazione isoterma, ad esempio, nella quale dunque la variazione di temperatura sia nulla, la variazione del potenziale di Helmholtz corrisponde al lavoro scambiato per unità di mole dal sistema; si ha infatti:

$$df = -pdv$$

Analogamente, nel caso di una trasformazione isobara, nella quale è la variazione di pressione ad essere nulla, la variazione del potenziale di entalpia corrisponde con il calore scambiato per unità di mole dal sistema, si avrà infatti:

$$dh = Tds$$

Vediamo alcune considerazioni relative ai potenziali termodinamici soffermandoci, per esempio, sul potenziale di Gibbs. Osservando l'espressione del differenziale di tale potenziale ci accorgiamo come, per unità di mole, sia implicata una variazione della temperatura (dT) e della pressione (dp); per studiare come tale potenziale descrive una trasformazione andiamo a considerare un sistema monocomponente nel quale una sostanza sia presente in due fasi (per esempio liquido e vapore). Rappresentiamo dunque tale situazione nel grafico seguente:



Passando dal punto A al punto B e supponendo che la trasformazione avvenga sulla linea che divide lo stato di liquido dallo stato di vapore, si avrà una variazione di temperatura dT alla quale sarà associata una variazione di pressione dp . Per quanto riguarda il potenziale, passando dal punto A al punto B si dovrà avere:

$$\begin{cases} g_{BLiq} = g_{ALiq} + dg_{Liq} \\ g_{BVap} = g_{AVap} + dg_{Vap} \end{cases}$$

dove si avrà:

$$\begin{cases} dg_{Liq} = -s_{Liq}dT_{Liq} + v_{Liq}dp_{Liq} \\ dg_{Vap} = -s_{Vap}dT_{Vap} + v_{Vap}dp_{Vap} \end{cases}$$

Uguagliamo ora la variazione dei potenziali, ottenendo:

$$-s_{Liq}dT_{Liq} + v_{Liq}dp_{Liq} = -s_{Vap}dT_{Vap} + v_{Vap}dp_{Vap}$$

Siccome ci muoviamo lungo la linea di separazione tra lo stato liquido e lo stato solido possiamo dire di essere in transizione di fase, durante la quale, come è noto la variazione di temperatura dello stato liquido e la variazione di temperatura dello stato vapore non cambiano, idem per le variazioni di pressioni (inoltre saranno uguali anche i potenziali chimici); la relazione precedente può dunque essere riscritta come segue:

$$(s_{Vap} - s_{Liq})dT = (v_{Vap} - v_{Liq})dp$$

Da questa relazione, a sua volta, si ricava:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{(s_{Vap} - s_{Liq})}{(v_{Vap} - v_{Liq})} = \frac{\Delta s}{\Delta v} \quad (1)$$

Ricordiamo ora l'espressione che esprime il calore scambiato in una trasformazione qualsiasi:

$$Q = T\Delta S$$

Definiamo allora come segue il calore molare scambiato:

$$q = T\Delta s$$

Nel caso che stiamo analizzando il calore molare scambiato prende il nome di calore di transizione di fase, viene indicato con la lettera λ ed ha un valore specifico relativo alla sostanza in questione. Noto λ possiamo ricavare come segue la variazione molare di entropia che accompagna la transizione di fase, si avrà infatti:

$$\Delta s = \frac{\lambda}{T}$$

Sostituendo quest'ultima relazione nella relazione (1) si ricava la relazione di Clausius-Clapeyron, secondo la quale:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T\Delta v}$$

Da questa relazione si deduce come, con il passaggio da uno stato all'altro, variano volume, pressione e temperatura; concludiamo osservando che, passando dallo stato di liquido a quello di vapore, la variazione di volume è sempre positiva, passando invece dallo stato liquido a quello solido la variazione di volume è, in generale, negativa anche se esiste un'eccezione importantissima che è l'acqua che aumenta il proprio volume solidificandosi.

Cambiamo ora argomento e occupiamoci dei gas, in particolare dei gas perfetti per i quali la fisica può dimostrare la validità della famosa relazione:

$$pV = NRT$$

Se utilizziamo le grandezze specifiche per unità di mole, la medesima relazione assumerà la seguente forma:

$$pv = RT$$

dalla quale, esplicitando rispetto alla pressione si ottiene:

$$p = \frac{RT}{v}$$

Dalla teoria cinetica dei gas, inoltre, si ricava come l'espressione dell'energia interna di un gas perfetto sia la seguente:

$$U = \frac{3}{2}NRT$$

Dalla quale, ancora una volta esplicitando rispetto alle grandezze specifiche per unità di mole, si ricava:

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

Esplicitando quest'ultima rispetto alla temperatura si ottiene:

$$T = \frac{2u}{3R}$$

Consideriamo a questo punto la nota relazione:

$$du = Tds - pdv$$

che, esplicitata rispetto alla variazione infinitesima di entropia molare, diventa:

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

Sostituendo in quest'ultima relazione l'espressione della temperatura e della pressione che abbiamo trovato poco fa partendo rispettivamente dall'equazione molare dei gas perfetti e dall'espressione dell'energia interna molare di un gas perfetto, si ottiene:

$$ds = \frac{3}{2} R \frac{du}{u} + \frac{R}{v} dv$$

Integrando quest'ultima relazione e considerando delle variazioni si finite si avrà:

$$s_f - s_i = \frac{3}{2} R [\ln u]_i^f + R [\ln v]_i^f$$

ovvero:

$$s_f = s_i + \frac{3}{2} R \ln \frac{u_f}{u_i} + R \ln \frac{v_f}{v_i} = \frac{S_i}{N_i} + \frac{3}{2} NR \ln \left(\frac{U_f N_i}{N_f U_i} \right) + R \ln \left(\frac{V_f N_i}{N_f V_i} \right)$$

Passando ai valori assoluti si ha dunque:

$$S_f = \frac{N_f}{N_i} S_i + \frac{3}{2} NR \ln \left[\left(\frac{U_f}{U_i} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{V_f}{V_i} \left(\frac{N_f}{N_i} \right)^{-\frac{5}{2}} \right]$$

Siccome il primo addendo a secondo membro dell'ultima relazione scritta è una costante (essendo composto esclusivamente da valori noti) possiamo riscrivere tale relazione, genericamente, come segue:

$$S = Const + \frac{3}{2} NR \ln \left[\left(\frac{U}{U_0} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{V_0} \left(\frac{N}{N_0} \right)^{-\frac{5}{2}} \right]$$

Ora che abbiamo ricavato tale espressione per l'entropia, torniamo all'equazione dei gas perfetti e vediamo come questa viene modificata esprimendo il numero di moli N come rapporto tra la massa e la massa molare, ovvero indicando:

$$N = \frac{M}{M_m}$$

In questo caso l'equazione dei gas perfetti diventa:

$$p \frac{V}{M} = \frac{R}{M_m} T$$

Definendo dunque le due seguenti grandezze:

$$\left\{ \begin{array}{l} V^* = \frac{V}{M} \\ R^* = \frac{R}{M_m} \end{array} \right.$$

possiamo riscrivere l'equazione dei gas perfetti nella forma:

$$pV^* = R^* T$$

Se definiamo ora come segue la massa volumica:

$$\rho = \frac{M}{V}$$

l'equazione dei gas perfetti assume la forma:

$$\frac{p}{\rho} = R^* T$$

dalla quale ricaviamo un ulteriore modo per esprimere la massa volumica stessa:

$$\rho = \frac{p}{R^* T}$$

L'equazione dei gas perfetti mi permette di esprimere, per un gas perfetto, il potenziale termodinamico entalpia nel modo seguente:

$$h = u + pv = u(T) + RT$$

Ridefiniamo ora, per i gas perfetti, il coefficiente di dilatazione isobaro che già avevamo visto durante la lezione numero 4::

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Dall'equazione dei gas perfetti, però, si ricava che:

$$V = \frac{RT}{p}$$

dalla quale, ovviamente, si ottiene che:

$$\frac{\partial V}{\partial T} = \frac{R}{p}$$

Combinando dunque queste ultime due espressioni con la relazione che definisce il coefficiente di dilatazione isobaro si ottiene:

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{R}{p} = \frac{1}{T}$$

Durante la lezione numero 4 avevamo visto anche il coefficiente di compressione isoterma, ripetendo un discorso formalmente identico a quello fatto per il coefficiente di dilatazione isobaro, possiamo ridefinire nel caso dei gas perfetti anche questo coefficiente; si avrà allora:

$$k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{V} \frac{RT}{p^2} = \frac{1}{p}$$

Veniamo ora ad un altro importante concetto che avevamo introdotto durante la lezione numero 4, i calori specifici; vogliamo infatti vedere cosa si può dire dei calori specifici nei gas perfetti. Per quanto riguarda il calore specifico a volume costante si parte dalla relazione già vista nella lezione numero 4:

$$du = c_V dT$$

Da questa relazione ovviamente si ricava:

$$c_V = \frac{du}{dT}$$

Per quanto riguarda, invece, il calore specifico a pressione costante, dovremo partire dalla relazione seguente che esprime il calore scambiato a pressione costante:

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p$$

Se esplicitiamo, però, il primo principio della termodinamica in forma differenziale rispetto alla variazione infinitesima di calore si avrà:

$$dQ = dU + pdV$$

Combinando dunque le ultime due relazioni scritte e ricordando l'equazione dei gas perfetti possiamo arrivare ad esprimere il calore scambiato a pressione costante per un gas perfetto come segue:

$$C_p = \left(\frac{dU}{dT} \right)_p + \left(\frac{pdV}{dT} \right)_p = C_V + \frac{pR}{p} = C_V + R$$

Tornando alle grandezze per unità di mole possiamo esprimere la seguente relazione che lega i due calori specifici trovati:

$$c_p = c_V + R \Rightarrow c_p - c_V = R$$

La seconda forma di tale espressione è conosciuta con il nome di legge di Mayer. In realtà la legge di Mayer è un caso particolare di una relazione dalla validità generale che lega i calori specifici di due sistemi gassosi qualsiasi, tale relazione è la seguente:

$$c_p - c_V = \frac{\alpha^2 \nu T}{k_T}$$

Osserviamo, dunque, come nel caso dei gas perfetti questa relazione diventi equivalente alla legge di Mayer:

$$c_p - c_v = \frac{\alpha^2 v T}{k_T} = \frac{\frac{1}{T^2} v T}{\frac{1}{p}} = \frac{pv}{T} = R$$

Vediamo ora un modo differente per esprimere il calore specifico a pressione costante:

$$c_p = \frac{du}{dT} + \frac{pdv}{dT}$$

Se ricordiamo però l'espressione del potenziale termodinamico entalpia molare:

$$h = u + pv$$

la differenziamo:

$$dh = du + pdv + vdp$$

la esplicitiamo rispetto alla variazione infinitesima di energia interna:

$$du = dh - pdv - vdp$$

e la sostituiamo nella nuova espressione del calore specifico a pressione costante, otteniamo:

$$c_p = \frac{dh - pdv - vdp + pdv}{dT} = \frac{dh - vdp}{dT}$$

Nel caso di una trasformazione isobara, l'ultima relazione scritta ci permette di ricavare la seguente espressione:

$$dh = c_p dT$$

che può essere integrato ottenendo:

$$\Delta h = \int c_p dT$$

Ovviamente, nel caso in cui il calore specifico sia costante, tale espressione può essere riscritta come segue:

$$\Delta h = c_p \int dT = c_p \Delta T$$

Vediamo ora di calcolare il calore specifico a volume costante per il gas perfetto. Con considerazioni statistiche si arriva ad attribuire un fattore pari alla metà della costante universale R dei gas perfetti ad ogni grado di libertà della molecola di gas. Nel caso di un gas perfetto si pensa che la molecola sia un semplice atomo e quindi gli unici gradi di libertà saranno i tre gradi di libertà traslazionali (lungo X, lungo Y e lungo Z), si avrà dunque:

$$c_v = \frac{3}{2} R$$

Sfruttando la legge di Mayer è a questo punto immediato trovare il calore specifico a pressione costante, si avrà infatti:

$$c_p = c_v + R = \frac{3}{2} R + R = \frac{5}{2} R$$

Nel caso di un gas biatomico (o, comunque, nel caso di gas poliatomici lineari), oltre ai tre gradi di libertà traslazionali, esistono due gradi di libertà rotazionali (rotazione attorno ai due assi perpendicolari alla retta che unisce i due atomi) e quindi il calore specifico a volume costante sarà:

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

Con un discorso analogo a quello visto per il caso monoatomico si ricava anche in questo caso il calore specifico a pressione costante che sarà:

$$c_p = \frac{7}{2} R$$

Infine, nel caso di gas poliatomici non lineari, si ottiene la seguente espressione del calore specifico a volume costante:

$$c_v = 3R$$

spiegabile con il fatto che, ai tre gradi di traslazione, vanno in questo caso aggiunti tre gradi di rotazione.

Ora che abbiamo definito i calori specifici per i gas perfetti, vediamo come questi vengono coinvolti nella relazione che esprime la variazione infinitesima dell'entropia di un sistema con gas perfetti; partiamo dunque dalla relazione:

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

Ricordando il primo principio della termodinamica in forma differenziale, esplicitandolo rispetto al calore infinitesimo scambiato e sostituendolo nella relazione precedente si ottiene:

$$dS = \frac{dU + pdV}{T}$$

Se la funzione energia interna fosse funzione della temperatura e del volume, espandendo il differenziale dell'energia interna nella relazione precedente si otterrebbe:

$$dS = \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + pdV}{T}$$

Nel caso di un gas perfetto, però, a temperatura costante il volume non cambia, questo significa poter riscrivere la relazione precedente come segue:

$$dS = \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + pdV}{T} = c_V \frac{dT}{T} + p \frac{dV}{T}$$

Ricordiamo però la legge dei gas perfetti che, nel caso di una sola mole sarà:

$$pV = RT$$

dalla quale si ricava:

$$\frac{p}{T} = \frac{R}{V}$$

Sostituendo quest'ultima uguaglianza nella relazione che esprime la variazione infinitesima di entropia, si ottiene:

$$dS = c_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$$

Ripartiamo ora, nuovamente, dalla legge dei gas perfetti nel caso di una sola mole (appena vista) e trasformiamola come segue:

$$\ln p + \ln V = \ln T + \ln R$$

Differenziando questa relazione si ottiene:

$$\frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$$

Sostituendo quest'ultima relazione nell'ultima espressione trovata della variazione infinitesima di entropia, si ottiene:

$$dS = c_V \left(\frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} \right) + R \frac{dV}{V} = c_V \frac{dp}{p} + (c_V + R) \frac{dV}{V} = c_V \frac{dp}{p} + c_p \frac{dV}{V}$$

Dalla penultima relazione scritta possiamo anche ricavare che:

$$\frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} - \frac{dp}{p}$$

che dunque, sostituita nell'ultima relazione che esprime la variazione infinitesima dell'entropia, mi permette di scrivere:

$$dS = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}$$

Mettiamoci ora nel caso di una trasformazione adiabatica, nella quale dunque la variazione di entropia è nulla; a partire dalla penultima relazione scritta sulla variazione infinitesima di entropia si avrà:

$$\frac{dp}{p} = -\frac{c_p}{c_V} \frac{dV}{V} = -\gamma \frac{dV}{V}$$

dove si è introdotto il termine γ che non è altro che il rapporto tra i due calori specifici. Integrando l'ultima relazione scritta si ottiene:

$$\ln p = \ln V^{-\gamma} + const$$

eliminando dunque il logaritmo si ricava:

$$\frac{p}{V^{-\gamma}} = const$$

che, espressa nel modo seguente, prende il nome di equazione classica delle trasformazioni adiabatiche:

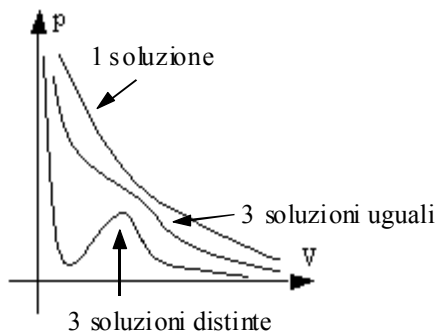
$$pV^\gamma = const$$

Nel piano (p,V) una trasformazione adiabatica avrà dunque un grafico iperbolicoide.

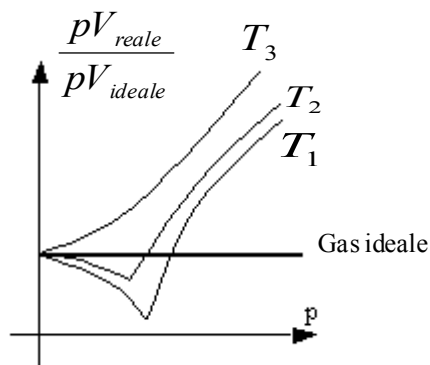
Ciò che abbiamo visto valido per i gas perfetti non vale per i gas reali; per questi, infatti, sarà necessario introdurre l'equazione di Van der Waals:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \text{const}$$

Tale equazione presenta dei termini correttivi relativi al fatto che il gas è composto da particelle non puntiformi (si introduce a questo proposito il termine b detto covolume) che interagiscono tra di loro (a questo scopo è introdotto il termine correttivo alla pressione che appare nella prima parentesi). Si osservi che la relazione di Van der Waals è una cubica e, in quanto tale, potrà ammettere un'unica soluzione, tre soluzioni uguali oppure tre soluzioni reali e distinte. I tre casi distinti vengono rappresentati graficamente sul seguente grafico.



La differenza tra un gas ideale e un gas perfetto la si può vedere meglio nel grafico seguente, sul piano di Amagat:



Si osserva che, oltre una certa temperatura, detta temperatura critica, tutta la linea è sopra quella del gas ideale. Quando siamo in situazioni di alta pressione si ha:

$$\frac{a}{v^2} \rightarrow a$$

e quindi l'equazione del gas si può riscrivere nella forma:

$$pv - pb = \text{const}$$

ovvero:

$$pv = \text{const} + pb$$

Per quanto riguarda i liquidi e i solidi, i calori specifici sono costanti al variare della pressione ma dipendono dalla temperatura; si avrà, in particolare:

$$c_p = a + b(T - T_0) + c(T - T_0)^2 + \dots$$

Le trasformazioni politropiche. Secondo principio della termodinamica.

Torniamo ora a considerare la seguente relazione che era già stata ricavata in precedenza:

$$dS = c_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$$

Scritta in forma integrale, tale espressione diventa:

$$S = S_0 + c_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0}$$

Sfruttando la legge di stato dei gas perfetti è semplice arrivare a scrivere la seguente relazione:

$$\frac{T}{T_0} = \frac{pV}{p_0V_0} \quad (1)$$

Combinando quindi le ultime due relazioni scritte si ottiene:

$$S = S_0 + c_V \ln \frac{V}{V_0} + c_V \ln \frac{p}{p_0} + R \ln \frac{V}{V_0}$$

Ricordiamo ora come valga la seguente relazione:

$$R = c_P - c_V$$

e combiniamo le ultime due relazioni scritte, si ottiene così:

$$S = S_0 + c_V \ln \frac{V}{V_0} + c_V \ln \frac{p}{p_0} + (c_P - c_V) \ln \frac{V}{V_0} = S_0 + c_V \ln \frac{p}{p_0} + c_P \ln \frac{V}{V_0} \quad (2)$$

Si consideri ora una trasformazione che avviene a calore specifico costante, non specifichiamo, però, quale tipo di calore specifico (massico o volumico) si stia considerando; avremo dunque, in generale:

$$c_X = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_X$$

Riscriviamo ora nel modo seguente tale relazione:

$$c_X = \left(\frac{TdS}{dT} \right)_X$$

dalla quale si può facilmente ricavare:

$$dS = c_X \left(\frac{dT}{T} \right)_X \quad (3)$$

Integriamo ora l'ultima relazione scritta, ottenendo:

$$S = S_0 + c_X \ln \frac{T}{T_0}$$

Sfruttiamo anche in questo caso la relazione (1) e combiniamola con l'ultima relazione scritta, si avrà così:

$$S = S_0 + c_X \ln \frac{V}{V_0} + c_X \ln \frac{p}{p_0}$$

Notiamo dunque come si sia ottenuta una relazione molto simile alla precedente relazione (2); uguagliamo dunque quest'ultima relazione proprio con la relazione (2), ottenendo:

$$c_V \ln \frac{p}{p_0} + c_P \ln \frac{V}{V_0} = c_X \ln \frac{p}{p_0} + c_X \ln \frac{V}{V_0}$$

dalla quale si ricava:

$$(c_V - c_X) \ln \frac{p}{p_0} = (c_X - c_P) \ln \frac{V}{V_0}$$

ovvero:

$$\frac{c_X - c_P}{c_V - c_X} \ln \frac{V}{V_0} = \ln \frac{p}{p_0}$$

Passando agli esponenziali si ottiene:

$$\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{c_X - c_P}{c_V - c_X}} = \frac{p}{p_0}$$

e quindi:

$$p^{-1} V^{\frac{c_X - c_P}{c_V - c_X}} = p_0^{-1} V_0^{\frac{c_X - c_P}{c_V - c_X}}$$

Elevando ora il tutto alla -1 si ottiene:

$$p V^{\frac{c_X - c_P}{c_V - c_X}} = p_0 V_0^{\frac{c_X - c_P}{c_V - c_X}}$$

ovvero:

$$p V^{\frac{c_X - c_P}{c_X - c_V}} = p_0 V_0^{\frac{c_X - c_P}{c_X - c_V}}$$

Quest'ultima espressione è l'equazione che esprime, per un gas ideale o quasi, una trasformazione che avviene a calore specifico costante; tali trasformazioni prendono il nome di trasformazioni politropiche; l'esponente che vi appare prende il nome di esponente della politropica e viene di solito indicato come segue:

$$n = \frac{c_X - c_P}{c_X - c_V}$$

Possiamo ora dire di conoscere i seguenti tipi di trasformazione: isobare, isocore, isoterme, adiabatiche e, appunto, politropiche. Vediamo ora come, proprio a partire dall'espressione delle politropiche, sia possibile arrivare alle espressioni delle altre trasformazioni e vediamo come si evolve, nei vari casi, l'esponente della politropica.

-) Iniziamo occupandoci della trasformazione isobara. Nel caso di un'isobara, ovviamente, si avrà:

$$c_X = c_P$$

poiché la grandezza che rimane costante è la pressione. L'esponente della politropica evolve dunque nel modo seguente:

$$n = \frac{c_X - c_P}{c_X - c_V} = \frac{c_P - c_P}{c_P - c_V} = 0$$

Partendo dunque dall'espressione di una politropica del tipo:

$$pV^n = \text{const}$$

si ottiene:

$$p = \text{const}$$

che è, appunto, la classica equazione che esprime una trasformazione isobara.

-) Consideriamo ora il caso di una trasformazione isocora. In questo caso la grandezza che rimane costante è il volume e quindi si avrà:

$$c_X = c_V$$

L'esponente della politropica evolverà allora nel modo seguente:

$$n = \frac{c_X - c_P}{c_X - c_V} = \frac{c_V - c_P}{c_V - c_V} \rightarrow \infty$$

Partiamo allora, questa volta, dalla seguente espressione di una politropica:

$$p^{1/n} V = \text{const}$$

Si otterrà quindi:

$$V = \text{const}$$

Abbiamo dunque ritrovato la classica espressione legata ad un'isocora.

-) Nel caso di una trasformazione isoterma risulterà maggiormente comodo esprimere l'esponente della politropica nel modo seguente:

$$n = \frac{1 - c_P/c_X}{1 - c_V/c_X}$$

Essendo, infatti, in tale tipo di trasformazione, invariante la temperatura, il calore specifico si esprimerà come segue:

$$c_X = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_X = \left(\frac{dQ}{0}\right)_X \rightarrow \infty$$

e quindi l'esponente della politropica, nell'occasione espresso nel modo specificato, tenderà ad 1. Partendo allora dalla solita espressione della politropica, si otterrà:

$$pV = \text{const}$$

e si ritrova così la classica espressione di una isoterma.

-) Per quanto riguarda, infine, le trasformazioni adiabatiche, si osservi come, imponendo nulla la variazione di calore, il calore specifico si annullerà; si avrà infatti:

$$c_x = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_x = \left(\frac{0}{dT} \right)_x = 0$$

e quindi l'esponente della politropica evolverà nel modo seguente:

$$n = \frac{c_x - c_p}{c_x - c_v} = \frac{c_p}{c_v} = k = \gamma$$

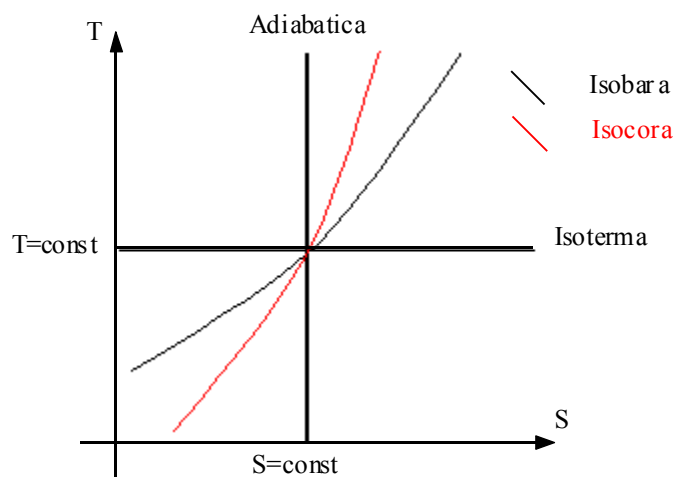
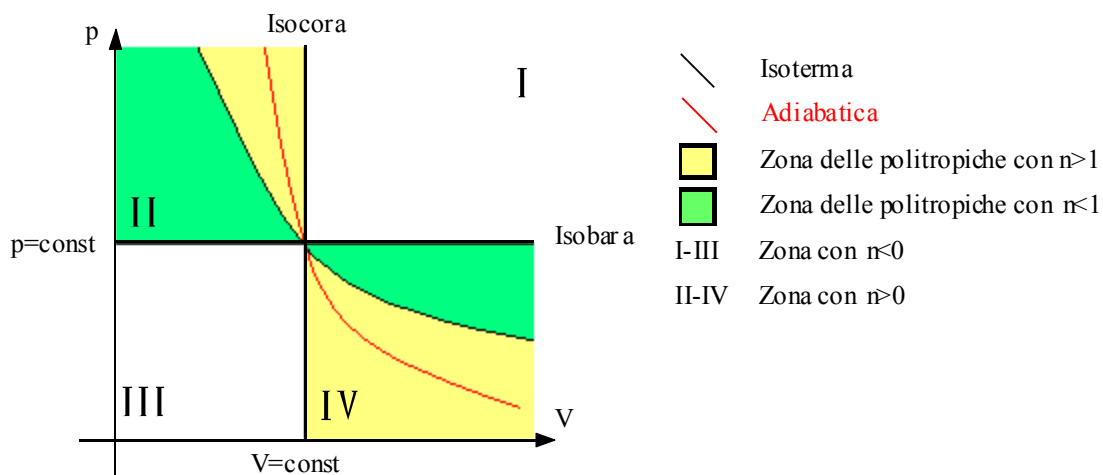
e si otterrà dunque:

$$pV^\gamma = \text{const}$$

Abbiamo così espresso le espressioni relative a tutte le trasformazioni a partire dalle trasformazioni politropiche, abbiamo però visto il tutto relativamente al piano p,V. Un discorso analogo può essere fatto basandosi sul piano T,S. Per fare questo ritorniamo alla relazione (3) dalla quale si può ricavare la seguente espressione:

$$T = ce^{S/c_x}$$

Quest'ultima rappresenta l'equazione delle politropiche nelle coordinate T,S. Vediamo ora, dal punto di vista grafico, la rappresentazione sul piano p,V e sul piano T,S di tutti i tipi di trasformazione visti fino ad ora:



Osservando il grafico nel piano p,V si può notare come, nella zone II e IV ci siano i processi cercati per ottenere del lavoro; nelle zone I e III, invece, non ci sono processi spontanei perché dovrebbero aumentare, contemporaneamente, la pressione e il volume (in effetti ciò succede nelle reazioni "militari" che altro non sono se non reazioni esplosive),

affinché una reazione avvenga nella zona I o nella zona III deve accadere qualcosa che la inneschi, solitamente si tratta di reazioni chimiche. E' utile osservare che il motore a scoppio ospita reazioni nelle zone II e IV, infatti la reazione chimica che avviene non è contemporanea con l'espansione. Continuiamo ora nell'analisi delle varie trasformazioni valutando il lavoro e il calore scambiati nei vari casi; a questo scopo è ovviamente utile ricordare la forma differenziale del primo principio, secondo la quale:

$$dU = \partial Q + \partial W$$

Un caso particolarmente semplice è quello della trasformazione isocora, nella quale, ovviamente, essendo invariabile il volume, il lavoro svolto non può che essere nullo; in questo caso si avrà:

$$dU = \partial Q \quad (4)$$

Ricordiamo ora la relazione:

$$c_x = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_x$$

nel caso in analisi, ovviamente, la grandezza x corrisponde al volume; da tale relazione si può ricavare la seguente:

$$\partial Q = c_v dT$$

Combinando dunque quest'ultima relazione con l'equazione (4) si ottiene:

$$dU = c_v dT \quad (5)$$

Passando all'integrale si ottiene quindi:

$$Q = \Delta U = c_v \Delta T$$

Nel caso di una politropica generica consideriamo la seguente relazione:

$$\partial W = dU - \partial Q \quad (6)$$

Sappiamo che si può sempre scrivere che:

$$\partial Q = c_x dT \quad (7)$$

Sostituendo dunque la relazione (5) e la relazione (7) nella relazione (6) si ottiene, passando agli integrali.

$$W = \Delta U - Q = c_v \Delta T - c_x \Delta T = (c_v - c_x) \Delta T$$

Da quest'ultima relazione è semplice derivare il caso dell'isobara. Torniamo ora ad esprimere il lavoro tramite la seguente espressione:

$$\partial W = -p dV \quad (8)$$

Nel caso di una trasformazione politropica si può scrivere:

$$pV^n = p_i V_i^n \quad (9)$$

dalla quale si può ricavare:

$$p = \frac{p_i V_i^n}{V^n}$$

Sostituendo dunque quest'ultima relazione scritta nella relazione (8), si ottiene:

$$\partial W = -p_i V_i^n V^{-n} dV$$

Integriamo ora quest'ultima relazione ottenendo:

$$W = -p_i V_i^n \int_i^f V^{-n} dV = -\frac{p_i V_i^n}{1-n} [V^{1-n} - V_i^{1-n}] = -\frac{p_i V_i^n V_i^{1-n}}{1-n} \left[\left(\frac{V}{V_i} \right)^{1-n} - 1 \right] = \frac{p_i V_i^{n-n+1}}{1-n} \left[1 - \left(\frac{V}{V_i} \right)^{1-n} \right]$$

ovvero:

$$W = \frac{p_i V_i}{1-n} \left[1 - \left(\frac{V}{V_i} \right)^{1-n} \right] \quad (10)$$

Questo è dunque il lavoro ottenuto lungo una politropica di indice n. Osserviamo che esiste anche un secondo modo di esprimere tale lavoro: a partire dalla relazione (9), infatti, si può ricavare la seguente relazione:

$$\left(\frac{p}{p_i} \right)^{1/n} = \frac{V_i}{V}$$

dalla quale si ricava:

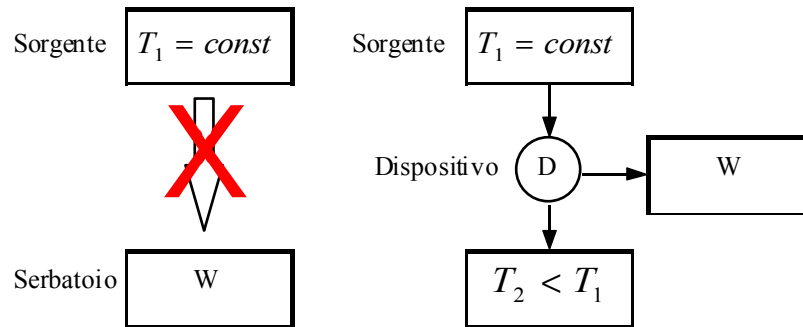
$$\frac{V}{V_i} = \left(\frac{p}{p_i} \right)^{-1/n}$$

Sostituendo dunque quest'ultima relazione nella relazione (10) si ottiene:

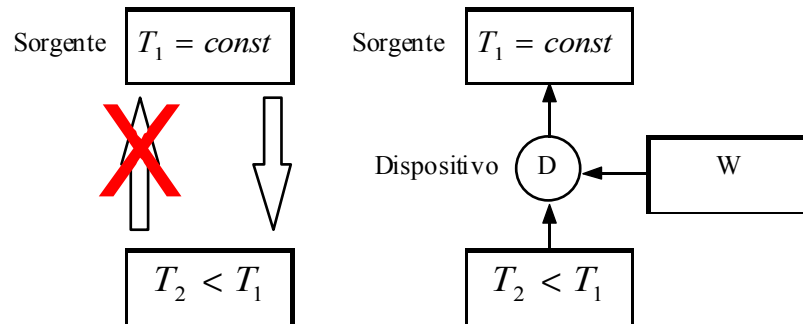
$$W = \frac{p_i V_i}{1-n} \left[1 - \left(\frac{p}{p_i} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right]$$

Ovviamente si osserva come quest'ultima espressione, così come la (10), non sono applicabili se n vale 1 ovvero se la trasformazione in esame è un'isoterma.

Occupiamoci ora del secondo principio della termodinamica. Tale principio può essere enunciato in diversi modi: uno dei possibili enunciati è il seguente: "E' impossibile realizzare una trasformazione termodinamica il cui unico scopo sia quello di ottenere lavoro da una sorgente isoterma". A livello di schematizzazione grafica vediamo, nel seguente disegno, come si schematizza la trasformazione impedita dal secondo principio e come si schematizza la trasformazione concessa da questa formulazione del principio stesso:



Una seconda formulazione del secondo principio è la formulazione di Eulero secondo la quale "E' impossibile realizzare una trasformazione termodinamica il cui unico scopo sia quello di trasferire calore da una sorgente ad una temperatura inferiore ad una sorgente a temperatura superiore". Graficamente vediamo dunque la rappresentazione della trasformazione impedita e la raffigurazione schematica della trasformazione che permette di trasferire calore nel modo indicato senza violare tale espressione del secondo principio:



Le trasformazioni schematizzate nella parte destra dei due disegni sono compatibili con il secondo principio e sono di solito operate ciclicamente.

Derivate seconde delle funzioni di stato. Regole mnemoniche per i differenziali e per le derivate. Derivate del potenziale di Gibbs. Determinanti Jacobiani. Laminazione isoentalpica.

Sofferamoci ora sui sistemi omogenei e valutiamo le derivate seconde delle funzioni di stato che ricordiamo essere:

$$\begin{cases} U = U(S, V)_N \\ F = F(T, V)_N \\ H = H(S, p)_N \\ G = G(T, p)_N \end{cases}$$

In particolare ci soffermeremo sulle derivate seconde miste per le quali vale il teorema di Schwartz secondo il quale se una funzione in più variabili ammette le derivate seconde miste e queste sono continue allora sono anche uguali tra di loro. Consideriamo allora tale teorema di Schwartz applicato all'energia interna:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)_N = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \right)_N$$

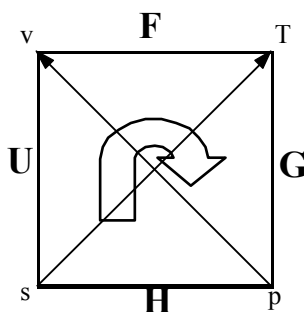
Ricordando le definizioni di temperatura e di pressione viste nelle precedenti lezioni quest'ultima relazione può essere scritta come segue:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S, N} = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_{V, N}$$

ovvero, considerando le grandezze specifiche per unità di mole:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_s = - \left(\frac{\partial p}{\partial s} \right)_v$$

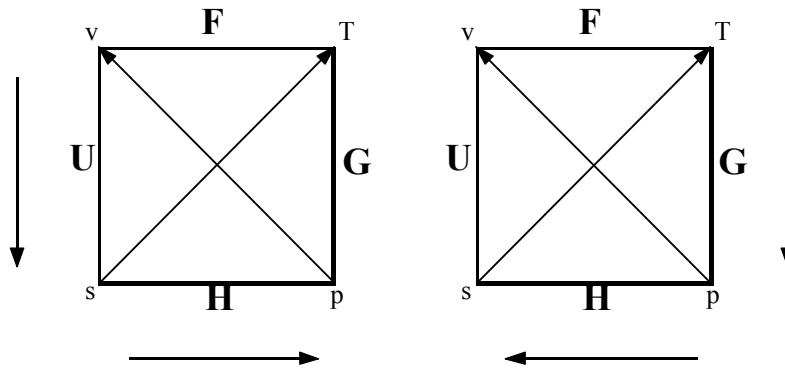
Vediamo ora delle regole mnemoniche che risultano particolarmente utili per ricordare le espressioni dei differenziali; tali regole mnemoniche si basano sulla seguente figura:



Il primo passo consiste nell'associare in ordine alfabetico (partendo dal lato superiore e andando nel verso orario indicato dalla freccia) ad ogni lato una delle funzioni di stato. Agli spigoli del quadrato vanno invece poste le variabili indipendenti (v ed s sono le variabili indipendenti legate all'energia interna e sono infatti poste agli spigoli che identificano il lato associato all'energia interna); agli spigoli opposti si trovano le variabili coniugate (ed in effetti T e p sono le variabili coniugate di v ed s). Per trovare dunque il differenziale di una funzione di stato si deve uguagliare il differenziale della funzione di stato che interessa con la somma algebrica di due elementi che hanno come termine finito le variabili coniugate che troviamo sul lato opposto a quello in cui compare la funzione di stato che interessa e come termine differenziale la variabile indipendente ad esse collegate tramite le diagonali. Le frecce poste sulle diagonali servono per stabilire il segno dell'addendo: se, infatti, leggendo l'addendo considerato si segue il verso della freccia si dovrà utilizzare il segno - mentre se leggendo l'addendo considerato si segue il verso opposto alla freccia si deve usare il segno +. Sfruttando dunque questa regola mnemonica si ottiene la seguente serie di relazioni:

$$\begin{cases} dU = Tds - pdv \\ dF = -pdv - sdT \\ dH = vdp + Tds \\ dG = vdp - sdT \end{cases}$$

Queste relazioni sono le stesse che erano già state trovate in precedenza e questa è una conferma della validità della regola mnemonica indicata. Per poter esprimere le derivate sfruttando una simile regola mnemonica devo utilizzare una coppia di quadrati come quello appena disegnato. Si avrà dunque la seguente configurazione:



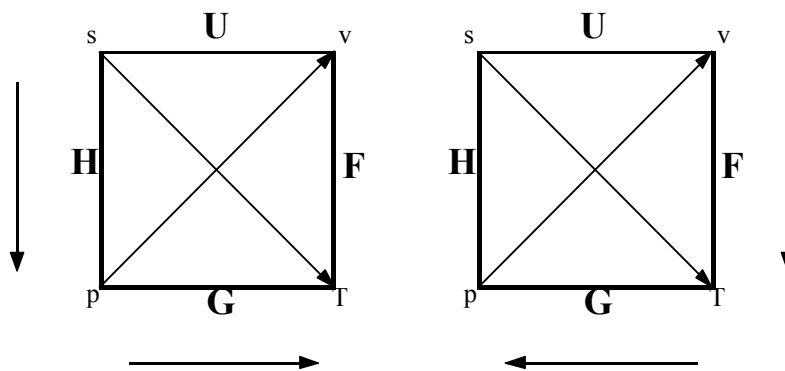
Le due frecce che sono state disegnate indicano come devono essere letti i due quadrati. Siccome nella coppia di quadrati in questione troviamo su entrambi i lati inferiori dei due quadrati troviamo la funzione H, questa configurazione serve per esprimere le derivate seconde miste della funzione H. Partendo dunque dalle frecce che contornano il quadrato di destra possiamo costruire il primo membro della relazione: siccome le due frecce in questione toccano in sequenza i tre seguenti elementi: v, s e p il primo addendo che stiamo cercando sarà:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p$$

Il segno positivo è dato dal fatto che entrambe le diagonali sono rivolte verso l'alto (un discorso analogo si fa se le frecce sono entrambe dirette verso il basso mentre, se le frecce sono dirette una verso l'alto e una verso il basso, allora si deve usare il segno negativo). Sfruttando il metodo che abbiamo spiegato possiamo ricavare anche il secondo membro dell'uguaglianza e ottenere quindi la seguente relazione:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s$$

Se vogliamo invece calcolare le derivate miste relative al potenziale di Gibbs dobbiamo far ruotare i due quadrati in modo da ottenere la seguente configurazione:



Si ricava in questo modo, applicando il medesimo procedimento di prima:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

Ricordiamo la definizione del coefficiente α (misurabile) che avevamo dato nella lezione numero 4, secondo la quale:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

possiamo combinare le ultime due relazioni scritte (la penultima ovviamente vale assolutamente identica anche quando ci riferiamo alle grandezze normali e non alle grandezze rispetto all'unità di massa) ed ottenere:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\alpha V$$

oppure, nel caso in cui si considerino le grandezze per unità di massa:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\alpha v$$

Concentriamoci ora sulle derivate seconde del potenziale di Gibbs; richiamiamo dunque la relazione secondo la quale:

$$dG = -SdT + Vdp$$

La derivata del potenziale di Gibbs rispetto alla temperatura ed a pressione costante è:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

e quindi la derivata seconda sarà:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$

Nel caso di una trasformazione isobara, però, il calore specifico è dato dalla relazione:

$$c_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$

Combinando dunque le ultime due relazioni scritte si ottiene:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{c_p}{T}$$

Consideriamo ora la derivata del potenziale di Gibbs rispetto alla pressione ed a temperatura costante, che sarà:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

La derivata seconda quindi avrà la seguente forma:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

Ricordando la definizione del coefficiente k_T (misurabile) dato nella lezione numero 4, secondo la quale:

$$k_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

si potrà scrivere, combinando le ultime due relazioni scritte:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T = -k_T V$$

Ovviamente questa relazione risulta ugualmente valida quando si fa riferimento alle grandezze per unità di massa e quindi si avrà:

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial p^2}\right)_T = -k_T v$$

Si osserva dunque che tutte le derivate del potenziale di Gibbs dipendono da delle quantità misurabili.

Dall'analisi matematica sappiamo che quando siano note tutte le derivate seconde di una equazione fondamentale, è possibile, tramite cambiamento di variabile, ricavare le derivate seconde di tutte le altre formulazioni che ci danno le medesime informazioni. Per fare questo è necessario introdurre la teoria dei determinanti Jacobiani. Date dunque due ennuple del tipo:

$$\begin{cases} x_1, x_2, \dots, x_n \\ y_1, y_2, \dots, y_n \end{cases}$$

il determinante Jacobiano associato è il seguente:

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial y_1} & \frac{\partial x_2}{\partial y_1} & \cdots & \frac{\partial x_n}{\partial y_1} \\ \frac{\partial x_1}{\partial y_2} & \frac{\partial x_2}{\partial y_2} & \cdots & \frac{\partial x_n}{\partial y_2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial x_1}{\partial y_n} & \frac{\partial x_2}{\partial y_n} & \cdots & \frac{\partial x_n}{\partial y_n} \end{vmatrix} = \frac{\partial(x_1, x_2, \dots, x_n)}{\partial(y_1, y_2, \dots, y_n)}$$

Le quattro proprietà più importanti dei determinanti Jacobiani sono le seguenti:

1) la prima proprietà afferma che:

$$\frac{\partial(x_1, x_2, \dots, x_n)}{\partial(y_1, y_2, \dots, y_n)} = \frac{1}{\frac{\partial(y_1, y_2, \dots, y_n)}{\partial(x_1, x_2, \dots, x_n)}}$$

2) la seconda proprietà prevede di scambiare una riga o una colonna dello Jacobiano e di ottenere uno Jacobiano cambiato di segno, ovvero:

$$\frac{\partial(x_1, x_2, \dots, x_n)}{\partial(y_1, y_2, \dots, y_n)} = - \frac{\partial(x_1, x_2, \dots, x_n)}{\partial(y_2, y_1, \dots, y_n)}$$

3) la terza proprietà si concentra sulla derivata rispetto ad una singola variabile:

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1} \right)_{y_2, y_3, \dots, y_n} = \frac{\partial(x_1, y_2, \dots, y_n)}{\partial(y_1, y_2, \dots, y_n)}$$

4) la quarta proprietà si occupa invece del cambiamento di variabile; supponiamo dunque di introdurre una terza ennupla

$$z_1, z_2, \dots, z_n$$

si avrà dunque:

$$\frac{\partial(x_1, x_2, \dots, x_n)}{\partial(y_1, y_2, \dots, y_n)} = \frac{\partial(x_1, x_2, \dots, x_n)}{\partial(z_1, z_2, \dots, z_n)} \frac{\partial(z_1, z_2, \dots, z_n)}{\partial(y_1, y_2, \dots, y_n)}$$

Una volta viste queste proprietà possiamo sfruttare per ricavare il calore specifico a volume costante in funzione del calore specifico a pressione costante e dei coefficienti α e k_T . Ricordiamo dunque, innanzitutto, la definizione di calore specifico a volume costante, secondo la quale:

$$c_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

Applichiamo ora la terza proprietà degli Jacobiani che abbiamo appena visto e otteniamo:

$$c_V = T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)}$$

Applichiamo ora la quarta proprietà degli Jacobiani per ricavare la seguente espressione:

$$c_V = T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, p)} \frac{\partial(T, p)}{\partial(T, V)}$$

Applichiamo poi la prima proprietà degli Jacobiani e otteniamo:

$$c_V = T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, p)} \frac{1}{\frac{\partial(T, V)}{\partial(T, p)}}$$

Applichiamo ora nuovamente la terza proprietà degli Jacobiani ma, questa volta, in senso inverso:

$$c_V = T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, p)} \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T}$$

Ricordiamo ora la definizione del coefficiente k_T che avevamo visto anche in precedenza e, applicandolo nell'ultima relazione scritta, ricaviamo:

$$c_V = -T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, p)} \frac{1}{Vk_T} = -\frac{T}{Vk_T} \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, p)}$$

Esplicitiamo ora lo Jacobiano che appare a secondo membro e ricaviamo:

$$c_V = -\frac{T}{Vk_T} \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p & \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\ \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T & \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \end{vmatrix}$$

Ricordiamo nuovamente le definizioni dei coefficienti α e k_T che abbiamo visto in precedenza; sostituendole negli elementi della matrice si ottiene:

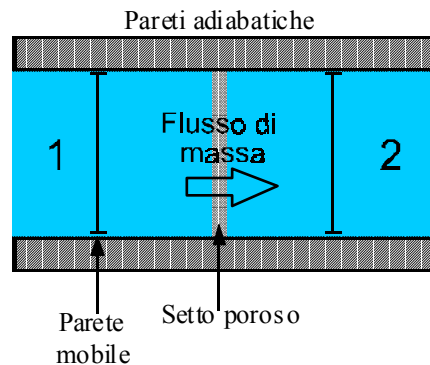
$$c_V = -\frac{T}{Vk_T} \begin{vmatrix} \frac{c_p}{T} & \alpha V \\ -\alpha V & -Vk_T \end{vmatrix} = c_p - \frac{T\alpha^2 V}{k_T}$$

Da quest'ultima relazione si ricava quindi:

$$c_p - c_V = \frac{T\alpha^2 V}{k_T}$$

Questa relazione, che avevamo già incontrato nella lezione numero 6, è l'equivalente della legge di Meyer per i gas reali (ottenuta nell'ipotesi che il sistema fosse omogeneo).

Passiamo ora a parlare della laminazione isoentalpica. Si consideri dunque un sistema adiabatico come quello rappresentato nella figura seguente:



Questo sistema non evolve per stati di equilibrio ma evolve in quanto c'è squilibrio finito tra i due sistemi. Data l'adiabaticità delle pareti la massa fluisce dal sottosistema 1 al sottosistema 2, c'è dunque lavoro ma non è scambiato con l'esterno.

Siccome non può esserci scambio di calore del sistema complessivo con l'esterno, il primo principio della termodinamica applicato all'insieme dei due sottosistemi darà:

$$\Delta U = W$$

Se consideriamo i due sottosistemi si avrà:

$$\begin{cases} \Delta U = -U_1 + U_2 \\ W = p_1 V_1 - p_2 V_2 \end{cases}$$

Combinando dunque questo sistema con la relazione precedente e passando alle grandezze per unità di massa si ottiene:

$$-u_1 + u_2 = p_1 v_1 - p_2 v_2$$

dalla quale si ricava:

$$u_1 + p_1 v_1 = u_2 + p_2 v_2$$

ovvero:

$$h_1 = h_2$$

Dunque, in un processo adiabatico nel quale c'è un flusso di massa, l'entalpia si conserva e quindi siamo in presenza di una trasformazione isoentalpica. Siccome la trasformazione è isoentalpica vale allora la relazione:

$$dh = Tds + vdp = 0$$

Il fatto che tale trasformazione non evolva per stati di equilibrio significa che non è una trasformazione quasi-statica (ovvero reversibile) e quindi si avrà:

$$\Delta s \geq 0$$

da cui si ricava:

$$\Delta h = T \int_1^2 ds \geq 0$$

Affinché dunque, come abbiamo premesso, l'entalpia si mantenga costante, si dovrà correggere la relazione precedente come segue:

$$\Delta h = T \int_1^2 ds + v \int_1^2 dp$$

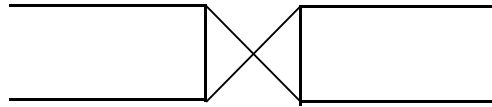
in cui si deve avere:

$$dp < 0$$

e quindi:

$$p_2 < p_1$$

Possiamo dunque dire che, quando c'è un flusso di massa attraverso un setto non quasi-statico (irreversibile) si osserva una diminuzione di calore che esprime come una caduta di pressione (detta perdita di carico). Una situazione assolutamente identica a quella che si ottiene con il setto poroso si ha anche in presenza di una valvola che viene così rappresentata:



Vogliamo ora vedere, in questa situazione nella quale rimaniamo ad entalpia costante, come varia la temperatura al cambiare della pressione. Introduciamo dunque il coefficiente di Joule-Thompson J che esprime tale dipendenza. Tale coefficiente sarà dunque definito in maniera seguente:

$$J = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h$$

Sfruttiamo la terza proprietà degli Jacobiani in modo da riscrivere tale relazione nel modo seguente:

$$J = \frac{\partial(T, h)}{\partial(p, h)}$$

Applichiamo ora la quarta proprietà degli Jacobiani e otteniamo:

$$J = \frac{\partial(T, h)}{\partial(p, T)} \frac{\partial(p, T)}{\partial(p, h)}$$

Applichiamo ora la prima proprietà degli Jacobiani in modo da ottenere:

$$J = \frac{\partial(T, h)}{\partial(p, T)} \frac{1}{\frac{\partial(p, h)}{\partial(p, T)}}$$

Applicando la seconda proprietà degli Jacobiani si ricava:

$$J = - \frac{\partial(h, T)}{\partial(p, T)} \frac{1}{\frac{\partial(h, p)}{\partial(T, p)}}$$

Sfruttiamo la terza proprietà degli Jacobiani al contrario, in modo da ottenere:

$$J = - \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T \frac{1}{\left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p}$$

Nella lezione numero 6 si era visto che:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = c_p$$

e quindi, combinando le ultime due relazioni scritte:

$$J = - \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T \frac{1}{c_p} \tag{1}$$

Consideriamo ora la relazione generica secondo la quale:

$$dH = TdS + pdV + Vdp$$

Quando la temperatura è costante la legge di Guy-Lussac ci assicura sul fatto che la variazione di volume è nulla anche se c'è variazione di pressione e questo significa avere:

$$dH = TdS + Vdp$$

Si avrà dunque, nel caso in analisi:

$$\left(\frac{dh}{dp}\right)_T = T\left(\frac{ds}{dp}\right)_T + v$$

Siccome, però:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\alpha v$$

possiamo combinare le ultime due relazioni scritte ed ottenere:

$$\left(\frac{dh}{dp}\right)_T = -\alpha T v + v = v(1 - \alpha T)$$

Combinando dunque quest'ultima con la relazione (1) si ottiene:

$$J = \frac{v(\alpha T - 1)}{c_p}$$

Questa relazione risulta importantissima e può essere considerata come il principio di funzionamento delle macchine frigorifere. Tornando al problema del quale ci stavamo occupando (ovvero al problema di stabilire come si comporta la temperatura al variare della pressione) osserviamo che, se il coefficiente J è positivo diminuendo la pressione diminuisce la temperatura mentre aumentando la pressione aumenta la temperatura. Siccome il volume è ovviamente positivo ed è positivo anche il termine c_p , il segno della J può derivare soltanto dal termine $(\alpha T - 1)$. Quando dunque si ha

$$\alpha T > 1$$

il coefficiente J sarà positivo; quando invece

$$\alpha T < 1$$

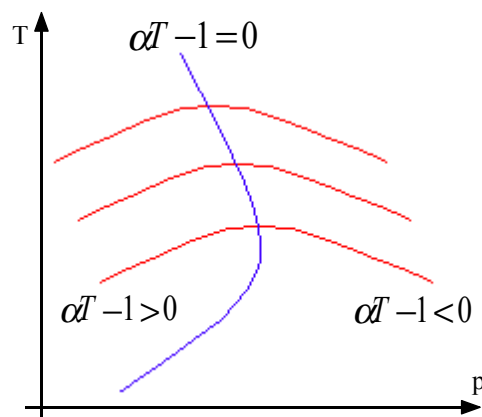
il coefficiente J è negativo e quindi una caduta di pressione farà aumentare la temperatura. Si osservi, inoltre, che nel caso di un gas perfetto vale la relazione:

$$\alpha = \frac{1}{T}$$

e quindi:

$$J_{ideale} = \frac{v(\alpha T - 1)}{c_p} = 0$$

Ciò significa che, in presenza di un gas ideale non c'è variazione di temperatura con il variare della pressione. Tutto questo discorso viene riassunto graficamente nel modo seguente:



La linea che esprime il luogo dei punti in cui

$$\alpha T - 1 = 0$$

prende il nome di curva di inversione.

Trasformazione isoentropica. Trasformazione isoterma. Trasformazione isoenergetica. Bilancio energetico nella laminazione isoentalpica.

Dopo esserci soffermati sulle trasformazioni isoentalpiche, vediamo ora cosa si può dire sulle trasformazioni isoentropiche. Per una trasformazione di questo tipo si avrà:

$$dS = 0$$

e quindi, come conseguenza:

$$\partial Q = TdS = 0$$

Ricordiamo ora le relazioni fondamentali in forma energetica che avevamo visto nella lezione numero 4 secondo le quali:

$$\left\{ \begin{array}{l} T = \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v = T(s, v) \\ p = \left(- \frac{\partial u}{\partial v} \right)_s = p(s, v) \end{array} \right.$$

Siccome sia la temperatura che la pressione dipendono dal volume possiamo ricavare il volume in funzione della pressione e poi sostituirlo nell'espressione della temperatura; si cambia in questo modo rappresentazione:

$$T(s, v) \rightarrow T(s, p)$$

Consideriamo ora la variazione della temperatura che sarà del tipo:

$$\Delta T = T(s_{in}, p_{in}) - T(s_{fin}, p_{fin})$$

Siccome però siamo in una situazione isoentropica, ciò equivarrà a scrivere:

$$\Delta T = T(s_{in}, p_{in}) - T(s_{in}, p_{fin})$$

Questo significa che, nuovamente, saremo in presenza di una variazione di temperatura legata ad una variazione di pressione che sarà descritta dalla seguente derivata:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s$$

Applichiamo dunque la terza proprietà degli Jacobiani in modo da ricavare:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \frac{\partial(T, s)}{\partial(p, s)}$$

Applicando poi la quarta proprietà degli Jacobiani possiamo scrivere:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \frac{\partial(T, s)}{\partial(p, T)} \frac{\partial(p, T)}{\partial(p, s)}$$

Ora si applica la prima proprietà degli Jacobiani per ottenere:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \frac{\partial(T, s)}{\partial(p, T)} \frac{1}{\frac{\partial(p, T)}{\partial(T, p)}}$$

Modifichiamo ulteriormente la relazione sfruttando la seconda proprietà degli Jacobiani:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = - \frac{\partial(s, T)}{\partial(p, T)} \frac{1}{\frac{\partial(s, p)}{\partial(T, p)}}$$

Applichiamo ora ad entrambi gli Jacobiani presenti a secondo membro la terza proprietà, ricavando:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = - \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T \frac{1}{\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p}$$

Ricordiamo ora le seguenti due relazioni:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\alpha v \\ \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T} \end{cases}$$

Combinando dunque tale sistema con la relazione precedente si ottiene:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \frac{\alpha v T}{c_p}$$

Per la maggior parte delle sostanze il coefficiente α è definito positivo e questo significa che, in una trasformazione adiabatica isoentropica, aumentando la pressione aumenta anche la temperatura. Anche questo processo, così come la laminazione isoentalpica, è fondamentale nei cicli frigoriferi.

Passiamo ora ad una trasformazione isoterma. In questo caso vogliamo valutare come varia l'energia interna durante il passaggio seguente:

$$\Delta u = u(T_{in}, p_{in}) - u(T_{fin}, p_{fin})$$

Esattamente come per il caso precedente osserviamo che, essendo in una situazione isoterma, la precedente relazione coincide con:

$$\Delta u = u(T_{in}, p_{in}) - u(T_{in}, p_{fin})$$

Questo significa che, questa volta, saremo in presenza di una variazione di energia interna legata ad una variazione di pressione che sarà descritta dalla seguente derivata:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T$$

Consideriamo innanzitutto la seguente espressione del primo principio:

$$du = Tds - pdv$$

Combinando dunque le ultime due relazioni scritte si ottiene:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T - p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$

Ricordiamo però che:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -k_T v \\ \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\alpha v \end{cases}$$

e quindi:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = -T\alpha v + pk_T v$$

Una trasformazione isoterma può avvenire solo se il sistema è a contatto con un serbatoio di calore; nel caso in cui si abbia espansione isoterma il sistema assorbirà calore dal serbatoio mentre se si è in presenza di una compressione il sistema scaricherà il calore nel serbatoio; ciò è intuibile pensando alla relazione:

$$\partial Q = Tds$$

dalla quale si ricava:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\alpha v T$$

e quindi:

$$\Delta Q = -\alpha v T \int dp$$

Vediamo ora un esempio nel quale si calcola che perturbazione di temperatura viene data ad un litro d'acqua a 20°C da 1W. Prima di tutto osserviamo che:

$$\begin{cases} 1l_{H_2O} = 1kg_{H_2O} \\ 1W = 0,86 \frac{kcal}{h} \end{cases}$$

La variazione di temperatura si ricava calcolando la potenza che, ricordando il valore unitario del calore specifico dell'acqua, sarà:

$$P = m_{H_2O} \Delta T c_{H_2O} = 1(T_{fin} - 20)l = T_{fin} - 20$$

Avremo dunque:

$$T_{fin} - 20 = 0,86$$

da cui si ricava:

$$T_{fin} = 20,86$$

In una situazione come questa, dunque, il kg di acqua che stiamo utilizzando può essere considerato un serbatoio di calore.

Passiamo ora alle trasformazioni isoenergetiche nelle quali si deve avere:

$$dU = 0$$

Con riferimento al primo principio della termodinamica ciò significa:

$$\partial Q = \partial W$$

In questo caso siamo interessati alla variazione della temperatura in relazione alla variazione di volume e quindi ci dovremo occupare della seguente derivata:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_u$$

Con le solite metodiche con le quali abbiamo affrontato anche le altre trasformazioni si arriverà al seguente risultato:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_u = \frac{p - \alpha T / k_T}{c_v}$$

Tale relazione vale nel caso di un gas reale. Nel caso di un gas ideale possiamo sfruttare, invece, le seguenti relazioni:

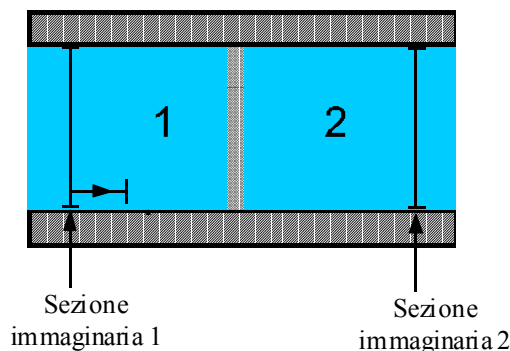
$$\begin{cases} \alpha = \frac{1}{T} \\ k_T = \frac{1}{p} \end{cases}$$

e quindi si otterrà:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_u = \frac{p - p}{c_v} = 0$$

Questo significa che, quando un gas ideale compie una espansione ad energia interna costante, non risente di alcuna variazione di temperatura.

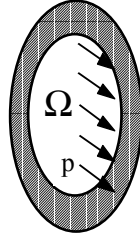
Torniamo ora ad occuparci del processo di laminazione isoentropica e consideriamo nuovamente il seguente schema:



Nella lezione precedente avevamo già osservato che:

$$\begin{cases} dh = 0 \\ p_1 > p_2 \\ ds > 0 \end{cases}$$

Supponiamo ora che la sezione del condotto sia circolare:



Consideriamo dunque la sezione di condotto che, nell'immagine della pagina precedente è stata indicata come "sezione immaginaria 1"; siccome tale sezione si trova alla sinistra del setto poroso avremo che, sulla superficie Ω_1 della sezione agisce una pressione costante p_1 e quindi, complessivamente, ci sarà una forza su tale sezione data dalla relazione:

$$F_1 = p_1 \Omega_1$$

Come si può notare nell'immagine della pagina precedente, la sezione che abbiamo scelto si muove verso destra di un tratto Δx_1 e quindi si avrà un lavoro dato dalla relazione:

$$W_1 = F_1 \Delta x_1 = -p_1 \Omega_1 \Delta x_1 = -p_1 \Delta V_1$$

Siccome poi la variazione di volume è negativa si avrà:

$$W_1 = -p_1 (-V_1) = p_1 V_1$$

Facendo un discorso assolutamente analogo per la "sezione immaginaria 2" si otterrà un lavoro espresso dalla relazione:

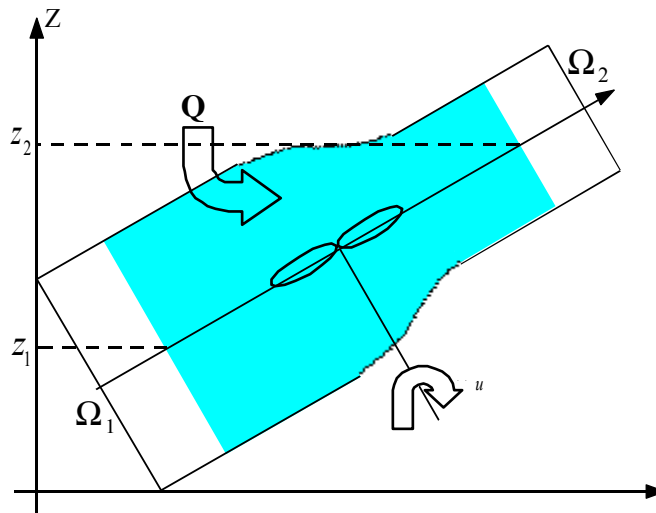
$$W_2 = -p_2 V_2$$

Il lavoro

$$W = pV$$

è detto lavoro di pulsione ed è il lavoro che si ha quando si fa entrare un determinato volume di fluido ad una determinata pressione all'interno di un condotto.

Consideriamo ora un fluido in movimento all'interno di un condotto e facciamo riferimento al seguente disegno:



In tale rappresentazione abbiamo evidenziato in colore un volume di controllo. Come si nota dalla figura abbiamo supposto che le pareti fossero in grado di scambiare calore e lavoro con l'esterno (vediamo infatti del calore che viene inserito e un mulinello che estrae del lavoro). In una situazione come questa, nella quale siamo in presenza di un flusso di fluido, è importante definire il concetto di portata. Definiamo dunque portata la massa di fluido che attraversa una sezione del condotto nell'unità di tempo; si avrà dunque:

$$\Gamma = \frac{m}{t} = \frac{\rho V}{t} = \frac{\rho \Omega dx}{t} = \rho \Omega \bar{w}$$

dove ρ è la densità mentre \bar{w} è la velocità media del fluido (si utilizza la velocità media perché la velocità del fluido non è uguale in tutti i punti). Se siamo nel caso di regime stazionario il principio di conservazione della massa impone che la massa che entra nella sezione di superficie Ω_1 sia pari alla massa che esce attraverso la sezione di superficie Ω_2 e quindi si avrà:

$$d\Gamma = 0$$

detta equazione di continuità. L'equazione di continuità si può tradurre nel modo seguente:

$$\Gamma_1 = \Gamma_2$$

ovvero:

$$\rho_1 \Omega_1 \bar{w}_1 = \rho_2 \Omega_2 \bar{w}_2 \quad (1)$$

e quindi:

$$\rho \Omega \bar{w} = \text{const}$$

E' ora necessario specificare che esistono due tipi di fluido:

- i fluidi comprimibili, che variano il volume massico al variare della pressione (come ad esempio i gas);
- i fluidi incompressibili, che non variano il volume massico al variare della pressione (come ad esempio l'acqua).

Nel caso di fluidi incompressibili la densità ρ rimane costante e quindi la relazione (1) può essere riscritta nel modo seguente:

$$\frac{\Omega_1}{\Omega_2} = \frac{\bar{w}_2}{\bar{w}_1}$$

Da tale relazione si deduce che, per un fluido incompressibile, allargando la sezione la velocità diminuisce mentre restringendo la sezione la velocità aumenta. E' importante precisare che la portata in massa si conserva sempre mentre la portata in volume può variare nel caso in cui il fluido sia comprimibile.

Facendo ora riferimento all'ultimo disegno consideriamo il bilancio energetico della situazione rappresentata; si avrà dunque:

$$\Gamma \left(u_1 + \frac{\bar{w}_1^2}{2} + gz_1 \right) + \dot{Q} + \dot{W} = \Gamma \left(u_2 + \frac{\bar{w}_2^2}{2} + gz_2 \right)$$

In questa relazione vediamo apparire, all'interno delle parentesi, i contributi dovuti all'energia interna, all'energia cinetica e all'energia potenziale gravitazionale; \dot{Q} è il calore complessivo che entra nel sistema attraverso la superficie

mentre \dot{W} è la potenza totale che entra nel sistema a causa del lavoro scambiato dal sistema. E' opportuno specificare che il lavoro complessivo presente nel sistema è composta da un contributo dovuto alla presenza stessa del fluido (il famoso lavoro di pulsione del quale si è accennato in precedenza) e ad un contributo, detto lavoro utile, che è il lavoro meccanico che viene scambiato dal fluido con l'esterno e che, nell'immagine alla quale stiamo facendo riferimento, è rappresentato dal lavoro dovuto al mulinello; si avrà dunque:

$$W = W_u + p_1 v_1 - p_2 v_2$$

e quindi la relazione di bilancio complessiva sarà:

$$\Gamma \left(u_1 + \frac{\bar{w}_1^2}{2} + gz_1 \right) + \dot{Q} + \Gamma W_u + \Gamma (p_1 v_1 - p_2 v_2) = \Gamma \left(u_2 + \frac{\bar{w}_2^2}{2} + gz_2 \right)$$

Dividendo ora tutta tale relazione per la portata si ottiene il bilancio energetico relativo all'unità di massa di fluido in transito:

$$u_1 + \frac{\bar{w}_1^2}{2} + gz_1 + \frac{\dot{Q}}{\Gamma} + W_u + p_1 v_1 - p_2 v_2 = u_2 + \frac{\bar{w}_2^2}{2} + gz_2$$

Molto spesso il fluido utilizzato nella trasformazione è un gas e quindi è possibile trascurare il contributo dovuto all'energia potenziale gravitazionale, rimane dunque:

$$u_1 + \frac{\bar{w}_1^2}{2} + \frac{\dot{Q}}{\Gamma} + W_u + p_1 v_1 - p_2 v_2 = u_2 + \frac{\bar{w}_2^2}{2}$$

Si osservi inoltre che il calore che il sistema scambia con l'esterno attraverso le pareti è:

$$Q = \frac{\dot{Q}}{\Gamma}$$

e quindi scriviamo:

$$u_1 + \frac{w_1^2}{2} + Q + W_u + p_1 v_1 - p_2 v_2 = u_2 + \frac{w_2^2}{2}$$

Questa relazione può poi essere manipolata e riscritta nella forma seguente:

$$u_1 + \frac{w_1^2}{2} + Q + W_u + p_1 v_1 = u_2 + \frac{w_2^2}{2} + p_2 v_2$$

Ricordiamo ora la generica espressione dell'entalpia secondo la quale:

$$h = u + pv$$

dalla quale si ricava:

$$h_1 + \frac{w_1^2}{2} + Q + W_u = h_2 + \frac{w_2^2}{2}$$

Nel caso di una trasformazione isoentalpica, nella quale non si scambia né calore né lavoro, si avrà:

$$h_1 + \frac{w_1^2}{2} = h_2 + \frac{w_2^2}{2}$$

dalla quale si ricava:

$$h_1 - h_2 = \frac{w_2^2}{2} - \frac{w_1^2}{2}$$

Come conseguenza di quanto visto, se ci soffermiamo su un sistema che prevede una valvola e consideriamo due sezioni uguali e ad una certa distanza dalla valvola stessa (come nella situazione rappresentata di seguito), allora la velocità del flusso prima e dopo la valvola è uguale, così come è uguale l'entalpia prima e dopo la valvola.

