

47. Il primo principio della termodinamica

Ora che abbiamo in mano alcuni concetti e la conoscenza delle leggi sperimentali relative ad alcuni sistemi termodinamici, è il momento d'iniziare il lavoro di astrazione che caratterizza la termodinamica classica. Si tratta cioè di passare dalla descrizione di sistemi particolari a concetti e leggi che abbiano validità universale, e questo richiede inevitabilmente la progressiva eliminazione dei riferimenti a casi concreti.

Sistema termodinamico e stato termodinamico

La prima astrazione della termodinamica è il concetto di *sistema termodinamico*. È difficile dare una definizione generale di sistema termodinamico, perché può trattarsi di qualunque cosa: tutto ciò che occorre è che si tratti di una porzione di materia ben definita, in modo che sia possibile decidere senza ambiguità quali sono le sue interazioni (e soprattutto i suoi scambi d'energia) con l'esterno, cioè con tutto ciò che non fa parte del sistema. A parte questo, non ci sono restrizioni: in linea di principio sistema termodinamico può essere una goccia d'acqua oppure una stella; un motore, una cellula o un'intera pianta.

Una distinzione importante è quella fra sistemi *aperti* e *chiusi*. Un sistema chiuso non scambia materia con l'esterno, ma solo energia (calore e/o lavoro) mentre un sistema aperto può ricevere o cedere anche materia. Degli esempi precedenti, possiamo supporre chiusa la stella (finché trascuriamo emissioni o catture) e la goccia (se non evapora); invece un motore d'automobile, una cellula o una pianta sono certamente sistemi aperti.

Molte volte si può ridurre un sistema aperto a uno chiuso: ad es. se includiamo nel sistema "motore" anche la benzina, l'aria aspirata e i gas di scarico (fig. 47-1). Altre volte però è più chiaro identificare il sistema per la sua costituzione (ad es. un globulo rosso) e allora dovremo tener conto che esso assorbe e cede sostanze al fluido in cui è immerso.

Poiché la trattazione dei sistemi aperti presenta difficoltà aggiuntive, noi qui non ce ne occuperemo.

Nota: Non bisogna confondere un sistema chiuso con uno *isolato*: con questo termine s'intende che non solo il sistema è chiuso, ma per di più non scambia calore e non è soggetto a forze che fanno lavoro. Non basta dire $Q = 0$, $L = 0$: ad es. potremmo avere un corpo in contatto termico con due sorgenti a temperature diverse, che assorbe calore da una e lo cede all'altra: anche se il risultato netto è $Q = 0$, il sistema *non è isolato*.

Il secondo punto da mettere in chiaro è che di un sistema termodinamico non interessa la conoscenza dettagliata (ad es. la posizione a un certo istante di tutte le molecole che lo costituiscono) ma solo certe caratteristiche *macroscopiche*, che sono quelle necessarie a fissarne le proprietà e il comportamento

termodinamici. Questo punto di vista corrisponde a quanto abbiamo visto nel cap. precedente: la termodinamica classica è nata con la rinuncia a dare una descrizione dettagliata (*microscopica*) del calore, e cercando invece quelle leggi di validità generale, che si possono stabilire senza bisogno di ricorrere a un modello preciso.

Si arriva così al concetto di *stato termodinamico*. C'è una certa analogia con lo stato meccanico: per un sistema di punti materiali, per esempio, lo stato meccanico è determinato a un certo istante se si conoscono le posizioni e le velocità di tutti i punti, perché qualunque grandezza meccanica è calcolabile da questi dati, e usandoli come condizioni iniziali si può poi determinare il moto successivo del sistema (naturalmente se sono note le forze). Così lo stato termodinamico di un sistema è noto quando si abbiano le informazioni necessarie e sufficienti per ricavarne tutte le caratteristiche termodinamiche del sistema.

Si noti che lo stato meccanico *non* è “l'insieme delle posizioni e velocità di tutti i punti”: questo insieme *determina* lo stato, che di per sé è un concetto astratto. Così è anche per lo stato termodinamico, il cui carattere astratto appare ancora meglio, poiché non abbiamo neppure detto quali sono queste “informazioni” che lo determinano: non l'abbiamo detto perché non si può darne una definizione generale, mentre si può specificarle per ogni singolo sistema. La cosa migliore a questo punto è dunque dare degli esempi; ma prima occorre un'altra precisazione.

Già sappiamo che affinché un sistema sia in equilibrio termodinamico, certe condizioni debbono essere soddisfatte: rivediamole brevemente.

In primo luogo la temperatura dev'essere la stessa in tutto il sistema: se così non fosse, si avrebbero scambi di calore, e cioè uno stato di non equilibrio. In un gas o in un liquido anche la pressione dev'essere uniforme: in caso contrario si avrebbero spostamenti, propagazione di onde, o comunque fenomeni di riassetamento dell'equilibrio di pressione. Se il sistema contiene elementi miscibili (ad es. due gas, o un liquido e un solido solubile) la concentrazione dev'essere uniforme, per quanto già visto. Se il sistema contiene conduttori questi devono essere equipotenziali; e così via. Di più: il sistema dev'essere in equilibrio con le parti dell'ambiente esterno con cui può interagire. Se c'è la possibilità di scambi di calore, l'esterno dev'essere alla stessa temperatura del sistema; se sono possibili spostamenti (ad es. di un pistone) debbono essere in equilibrio le forze; e così per tutte le altre condizioni di equilibrio già viste.

Un sistema in equilibrio è in condizioni semplici, perché il suo stato è ben definito, non cambia nel tempo, ed è descritto da pochi parametri: per es. basta una sola temperatura, e non tante diverse come sarebbe necessario se non ci fosse l'equilibrio termico.

Esempi

Come al solito, facciamo alcuni esempi:

- a) 5 grammi di O_2 . Il sistema è determinato, perché si tratta di una quantità data di una materia di costituzione semplice — un elemento — e conosciuta. Quanto allo stato, già sappiamo che si può per es. assegnare temperatura e volume: ne risulta determinata anche la pressione, e come vedremo in seguito anche ogni altra grandezza termodinamica.
- b) 10 grammi di una soluzione di NaCl in H_2O . Se non si dice altro, neppure il sistema è determinato: non sappiamo quanto sale c'è nell'acqua. Dovremmo dire ad es. "10 grammi di una soluzione al 10% di NaCl in H_2O ," cioè dare anche la concentrazione. Per quanto riguarda lo stato, questo sistema è del tutto simile al precedente: anche qui lo si determina assegnando ad es. temperatura e pressione, o temperatura e volume (ma questa seconda scelta è poco pratica: perché?).
- c) 20 grammi di vapore saturo di H_2O (in presenza del liquido). Si può determinare lo stato con volume e temperatura: anche la frazione di acqua allo stato liquido, e la frazione allo stato di vapore, risultano determinate di conseguenza; perciò si può anche dare temperatura e massa della parte liquida (ad es. 10 grammi di liquido e 10 grammi di vapore in equilibrio a $30^\circ C$). Non va bene invece dare pressione e temperatura, perché non sono indipendenti: quando il liquido è in equilibrio col vapore la temperatura determina univocamente la pressione.

Come si vede da questi esempi, ogni sistema è un caso a sé (o meglio ci sono certe classi: i gas, le soluzioni, i sistemi con due fasi in equilibrio, ecc.) Quali e quanti parametri siano necessari e sufficienti a fissare lo stato lo si decide in ciascun caso, in base alle proprietà fisiche del sistema. Ecco perché è bene pensare allo stato come concetto astratto, che generalizza tutti questi casi possibili.

Il primo principio

Possiamo ora formulare in modo astratto l'equivalenza calore-lavoro, che sulla base delle prove sperimentali assumiamo come principio generale.

Consideriamo un sistema termodinamico \mathcal{S} , che da uno stato iniziale A (di equilibrio) passa a uno stato finale B (pure di equilibrio). Non è richiesto che la trasformazione sia reversibile. Gli esperimenti di Joule, e altri, permettono di asserire che, una volta che si usino *le stesse unità* per calore e lavoro, e con le convenzioni definite nel Cap. 44:

1° principio: *La somma $Q + L$ dipende solo dagli stati A e B.*

Questo vuol dire che dati A e B, mentre Q e L dipendono in generale dalla trasformazione, ciò non accade per la loro somma.

Se ne ricavano subito alcune facili conseguenze:

Lemma 1: In una trasformazione ciclica $Q + L = 0$.

Dim.: Tra gli infiniti modi di realizzare una trasformazione che parte da A e arriva ad A, c'è sicuramente quello di non cambiare affatto lo stato; allora $Q = 0$, $L = 0$. ■

Lemma 2: $(Q + L)_{AB} = -(Q + L)_{BA}$.

(L'indice $_{AB}$ sta a significare una qualunque trasformazione che porta dallo stato A allo stato B, e naturalmente $_{BA}$ indica una trasformazione qualunque da B ad A, che può anche non essere quella da A a B percorsa in senso inverso: del resto non occorre che si tratti di trasformazioni reversibili).

Dim.: Eseguendo le due trasformazioni una dopo l'altra, il sistema passa dallo stato A allo stato B e di nuovo allo stato A: descrive dunque un ciclo. Per il Lemma 1 avremo

$$(Q + L)_{ABA} = 0$$

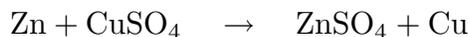
e d'altra parte

$$(Q + L)_{ABA} = (Q + L)_{AB} + (Q + L)_{BA}. \blacksquare$$

Esempi

Illustriamo ora quello che abbiamo detto discutendo alcuni esempi:

1. Riprendiamo la scarica della pila (esempio 6 del Cap. 44), che supporremo del tipo Daniell: in essa avviene la reazione



La pila in cortocircuito sviluppa calore: per ogni mole di Zn si hanno circa 50 kcal cioè $2 \cdot 10^5$ J. Abbiamo dunque

$$Q = -2 \cdot 10^5 \text{ J}, \quad L = 0.$$

Se invece la pila viene usata per far girare un motorino, il calore sviluppato è molto minore: per semplicità supporremo $Q = 0$. Dal motore si otterrà lavoro meccanico, e si trova (esperimento di Joule) $L = -2 \cdot 10^5$ J. In qualunque altra condizione intermedia (per es. se le resistenze elettriche non sono trascurabili) sarà $Q \neq 0$, $L \neq 0$, ma sempre

$$Q + L = -2 \cdot 10^5 \text{ J}.$$

2. Consideriamo un gas in uno stato A e comprimiamolo adiabaticamente, fino a portarlo a un certo stato B (avremo $T_B > T_A$ perché un gas compresso adiabaticamente si scalda). In questa trasformazione

$$Q_{AB} = 0, \quad L_{AB} > 0.$$

Ora mantenendo costante il volume togliamo l'isolamento termico e riportiamo il gas alla temperatura iniziale: arriveremo a uno stato C (diverso da A) con $T_C = T_A$ (fig. 47-2). Il gas si è raffreddato a volume costante, per cui

$$Q_{BC} < 0, \quad L_{BC} = 0.$$

3. Possiamo andare da A a C per un'altra strada, facendo semplicemente una compressione isoterma: avremo allora

$$Q_{AC} < 0, \quad L_{AC} > 0.$$

Ma il primo principio ci dice che dev'essere

$$(Q + L)_{AC} = (Q + L)_{AB} + (Q + L)_{BC}$$

ossia nel nostro caso

$$(Q + L)_{AC} = L_{AB} + Q_{BC}.$$

Se ora usiamo il fatto sperimentale che per un gas sufficientemente rarefatto $Q + L$ è nullo in una trasformazione isoterma (n. 6 degli esperimenti di Joule nel Cap. 46) otteniamo un risultato nuovo:

$$L_{AB} = -Q_{BC} = -C_V (T_C - T_B) = C_V (T_B - T_A) \quad (47-1)$$

dove C_V è la capacità termica a volume costante.

La (47-1) mostra bene la potenza del primo principio: siamo riusciti a calcolare il lavoro in una trasformazione adiabatica, senza neppure aver dovuto precisare se questa fosse o no reversibile, e tanto meno la legge di variazione della pressione in funzione del volume.

Funzioni di stato

Per arrivare al risultato centrale di questo capitolo, che introduce l'energia interna, dobbiamo prima precisare il concetto di *funzione di stato*. Usando la terminologia matematica, possiamo dire semplicemente che funzione di stato è un'applicazione $f : \Sigma \rightarrow \mathbf{R}$, dall'insieme Σ degli stati nei reali. In parole povere: una funzione di stato f associa a ogni stato A del sistema un numero reale $f(A)$. Sono esempi di funzioni di stato la temperatura, la pressione, la densità (per una fase omogenea), la capacità termica a volume costante; altre più importanti sono l'energia interna, di cui parleremo fra poco, e l'entropia (che è legata al secondo principio).

Non è detto che una funzione di stato sia iniettiva, anzi non lo sarà praticamente mai: esistono stati diversi con la stessa temperatura, o con la stessa

energia interna. Non sarà in generale neppure surgettiva: non esistono temperature assolute negative, la densità non può essere arbitrariamente grande, ecc.

Possiamo dire che il numero dei gradi di libertà termodinamici è il numero di funzioni di stato necessarie e sufficienti a caratterizzare lo stato termodinamico di un sistema. Così ad es. per un fluido occorrono e bastano due funzioni di stato, che possono essere usate come coordinate in un diagramma di stato.

L'energia interna

Siamo ora in grado di enunciare il teorema fondamentale:

Teorema: Per qualunque sistema termodinamico esiste una funzione di stato E tale che in ogni trasformazione del sistema la somma $Q + L$ coincide con la variazione di E : $(Q + L)_{AB} = \Delta E = E(B) - E(A)$.

Dim.: Procediamo costruendo la funzione E . Scegliamo uno stato qualsiasi (di riferimento) R e poniamo:

$$E(A) \stackrel{\text{def}}{=} (Q + L)_{RA}$$

(si noti che la definizione è corretta, perché in base al primo principio l'espressione a secondo membro, una volta scelto R , dipende solo da A e non dalla trasformazione). Allora:

$$(Q + L)_{AB} = (Q + L)_{AR} + (Q + L)_{RB}$$

(basta scegliere una trasformazione che passa da A a B attraverso lo stato intermedio R); ne segue

$$(Q + L)_{AB} = (Q + L)_{RB} - (Q + L)_{RA} \quad (\text{Lemma 2})$$

e infine

$$(Q + L)_{AB} = E(B) - E(A). \blacksquare$$

La funzione E definita nel teorema è l'*energia interna*. La relazione

$$Q + L = \Delta E$$

esprime perciò sinteticamente la definizione di energia interna e il contenuto del primo principio.

Osserviamo che nella dimostrazione abbiamo usato uno stato di riferimento, che era però arbitrario: che succede se se ne sceglie uno diverso R' ? Chiamiamo E' la nuova funzione: avremo

$$E'(A) = (Q + L)_{R'A} = (\text{dal teorema}) = E(A) - E(R')$$

cioè E ed E' per uno stesso stato A differiscono per la costante additiva $E(R')$: dunque *l'energia interna è definita a meno di una costante additiva*. Poiché dalla definizione di E segue $E(R) = 0$, si vede che la costante additiva resta fissata scegliendo uno stato in cui l'energia interna vale 0. La situazione è del tutto analoga a quella che si presenta in meccanica per l'energia potenziale: il lavoro di una forza conservativa è uguale (a parte il segno) alla variazione dell'energia potenziale; questa è definita a meno di una costante additiva, che viene fissata scegliendo lo stato di energia potenziale nulla.

Bisogna però dire che non sempre la costante viene scelta in modo che lo stato di energia nulla esista: ad es. per un gas perfetto si usa l'espressione $E = C_V T$, dove C_V è la capacità termica a volume costante. In questo caso $E = 0$ solo per $T = 0$, e uno stato con una temperatura (assoluta) nulla non esiste.

Concludiamo con qualche commento sul nome della funzione E . Perché a "energia" si aggiunge "interna"? Ci sono due ragioni:

- a) Da un lato, l'attributo "interna" sta a significare che non tutta l'energia di un sistema va contata nell'energia interna: resta esclusa quella che compete ai moti macroscopici d'insieme del sistema. La termodinamica non si cura del fatto che la Terra gira: l'energia cinetica di rotazione non entra nel calcolo dell'energia interna della Terra. Una bombola di gas che viaggia su di un treno ha la stessa energia interna di una bombola ferma in stazione. Perciò nel calcolare il lavoro dobbiamo metterci nel sistema di riferimento in cui il corpo è in *quiete macroscopica*.
- b) Dall'altro, il termine "interna" sta a chiarire che nell'energia interna è inclusa tutta l'energia che *non si vede* dall'esterno: energia dei legami atomici, energia cinetica di agitazione termica ... in breve tutta l'energia visibile a livello microscopico che non è interpretabile come energia macroscopica d'insieme.

Un ultimo esempio

Chiariamo questo punto con un esempio: lascio cadere un sasso che avevo in mano; questo arriva a terra, urta e si ferma senza rimbalzare.

- 1) Durante la caduta non hanno luogo trasformazioni termodinamiche, mentre dal punto di vista macroscopico c'è stata una conversione di energia potenziale (della gravità) in energia cinetica. Dunque

$$\Delta E = 0 \quad (\text{nella caduta}).$$

- 2) Quando il sasso sbatte al suolo, nell'urto si scalda (aumenta la temperatura) e perciò

$$\Delta E > 0 \quad (\text{nell'urto}).$$

Questo si vede bene pensando che dallo stato iniziale (più freddo) al nuovo stato (più caldo) si può passare in un altro modo: semplicemente cedendo

calore al sasso fermo. Nel processo reale dell'urto chiaramente $Q = 0$, e perciò ci dev'essere stato un lavoro positivo: trovare le forze responsabili non è semplice (occorre anzitutto identificare il giusto riferimento).

- 3) Infine il sasso fermo a terra si rimette in equilibrio termico con l'ambiente, cedendo calore al pavimento: abbiamo $Q < 0$, ancora $L = 0$ e perciò

$$\Delta E < 0 \quad (\text{nel raffreddamento}).$$

Se il sasso è tornato alla temperatura iniziale le due variazioni di energia interna nella seconda e nella terza fase si compensano.

Problema: Dov'è finita l'energia gravitazionale perduta?

Molto spesso si descrive quello che accade nel secondo stadio con la frase "l'energia cinetica del sasso si è trasformata in calore." Questo modo di esprimersi è scorretto, perché non c'è stato alcuno scambio di calore. Si tratta di un altro tipico residuo della teoria del calorico: nella termodinamica di oggi si dovrebbe dire se mai "l'energia cinetica si è trasformata in energia interna," visto che la prima è diminuita e la seconda è aumentata. Anche se non esistono leggi e tribunali per questo tipo di "reati," è bene evitarli, e ricordare che la terminologia scientifica non è vuota pignoleria: serve a sapere con chiarezza di che cosa si parla, e ad evitare ambiguità ed errori.

48. Applicazioni del primo principio

Vedremo in questo capitolo alcune applicazioni dirette del primo principio, i cui risultati hanno interesse di per sé, e inoltre ci saranno utili in seguito come punto di partenza per successivi sviluppi.

L'energia interna dei gas

Come abbiamo visto, Joule dimostrò sperimentalmente che per un gas si ha $Q + L = 0$ in ogni trasformazione isoterma: dunque $\Delta E = 0$ tutte le volte che $\Delta T = 0$. Ne segue che *l'energia interna di un gas dipende solo dalla temperatura*.

Naturalmente si tratta solo di un risultato approssimato, o se preferiamo valido per un gas perfetto: noi ci accontenteremo di questa approssimazione anche per i gas reali (non troppo vicino al punto critico).

La controprova è data dall'esperimento di Joule-Thomson: infatti nell'espansione nel vuoto abbiamo $Q = 0$ e $L = 0$, per cui necessariamente anche $\Delta E = 0$. L'esperimento mostra che la temperatura non varia, mentre il volume varia di parecchio: quindi l'energia interna non può dipendere da V quando T resta costante.

I calori specifici dei gas

Da quanto detto segue subito che per un gas (perfetto)

$$C_V = \frac{dE}{dT}. \quad (48-1)$$

Intanto la derivata ha senso, perché E dipende dalla sola variabile T ; poi se V è costante non c'è lavoro, e quindi $Q = \Delta E$. Ne segue $C_V \Delta T = \Delta E$, e al limite la (48-1).

Possiamo anche scrivere quindi

$$E(T) = \int_{T_0}^T C_V(T') dT',$$

dove la temperatura T_0 è arbitraria, e fissa lo zero di E . In particolare, se è lecito ritenere C_V costante, si può porre

$$E = C_V T. \quad (48-2)$$

La (48-2) è accettabile solo se si lavora in un campo non troppo esteso di temperature, perché — come vedremo — i calori specifici dei gas possono variare anche

di molto con la temperatura, e soprattutto il comportamento varia notevolmente da un gas all'altro.

Passiamo ora a C_P , e conveniamo senz'altro, d'ora in poi, di riferirci sempre a una mole di gas: in questo caso C_V e C_P si chiamano di solito *calori molari*. A pressione costante non possiamo trascurare il lavoro: da

$$Q + L = \Delta E$$

e da

$$L = -P \Delta V$$

otteniamo

$$Q = \Delta E + P \Delta V = C_V \Delta T + P \Delta V,$$

per la (48-1). L'equazione di stato per una mole fornisce $V = RT/P$, da cui

$$\Delta V = \frac{R}{P} \Delta T,$$

perché P è costante; dunque

$$C_P \Delta T = Q = (C_V + R) \Delta T$$

e infine la *relazione di Mayer*:

$$C_P = C_V + R. \quad (48-3)$$

La (48-3) spiega anzitutto perché sia sempre $C_P > C_V$, come avevamo detto: il fatto è che a parità di salto di temperatura, se il volume non cambia, il calore assorbito va tutto ad aumentare l'energia interna del gas; invece a pressione costante c'è anche un lavoro *negativo* che dev'essere compensato da un maggior calore, perché la variazione di energia interna è la stessa. Detto in termini più consueti: nel riscaldamento isobaro una parte del calore assorbito viene spesa per fare lavoro verso l'esterno (il gas si espande).

È importante osservare che la differenza fra C_V e C_P data dalla (48-3) è tutt'altro che piccola. Nella tabella che segue si vedono i valori di C_V a temperatura e pressione ambiente (in $\text{cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}$): essi vanno confrontati con R , che nelle stesse unità vale circa 2.

elio	3.0
argon	3.0
idrogeno	4.8
azoto	5.0
ossigeno	5.0
ossido di carbonio	5.0
cloro	6.3
metano	6.5
anidride carbonica	6.8

La tabella mostra anche qualcos'altro: i gas monoatomici (He, Ar) hanno valori uguali; quelli biatomici (H₂, N₂, O₂, CO) hanno pure valori pressoché uguali (solo l'idrogeno si scosta un po'), ma c'è il cloro che fa eccezione; i due gas poliatomici (CH₄, CO₂) sono pure piuttosto vicini tra loro.

Queste relazioni non hanno niente a che fare col primo principio, e per essere spiegate richiedono l'interpretazione microscopica dell'energia interna, che daremo più avanti; non è possibile però passare sotto silenzio un fatto che ha avuto importanza cruciale nello sviluppo della fisica di questo secolo. La meccanica statistica classica non è assolutamente in grado di spiegare perché ad es. idrogeno e ossigeno non abbiano esattamente lo stesso calore molare, né perché questo — come accade — dipenda fortemente dalla temperatura. Questo problema è stato uno dei punti di crisi, da cui è nata la meccanica quantistica.

I calori specifici dei fluidi

La relazione di Mayer vale solo al limite di gas perfetto, ma esiste una relazione di validità generale, che dimostreremo più avanti ma che vogliamo ora applicare per mostrare il diverso comportamento di un liquido. Si ha sempre

$$C_P = C_V + \frac{\alpha^2 TV}{\kappa}$$

dove α è il coefficiente di dilatazione definito nel Cap. 40, e κ è la compressibilità isoterma definita al Cap. 42.

Si vede quindi che è *sempre* $C_P > C_V$, anche se la spiegazione non è semplice. Non si può infatti dire che tutto dipende dal fatto che in un riscaldamento isobaro c'è anche il lavoro esterno, perché non sappiamo come l'energia interna dipenda dal volume.

Se prendiamo i dati per l'acqua, troviamo per C_P e C_V valori quasi uguali: $75 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, mentre la differenza è solo $0.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Ecco perché per un liquido non è importante distinguere diversi calori specifici.

Transizioni di fase

Si può applicare il primo principio alle transizioni di fase, per ottenere la variazione di energia interna nella trasformazione. Vediamo un esempio: per l'acqua a pressione atmosferica (e quindi a 100°C) il calore di evaporazione è $q_e \simeq 4.06 \cdot 10^4 \text{ J/mol}$. Nell'evaporazione di una mole di liquido il volume passa da $18 \text{ cm}^3 = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$ a circa $2.9 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$, e perciò il lavoro è $-2.9 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$ (negativo, perché il vapore si espande). Si vede che domina il calore, e si trova infine

$$\Delta E = 3.77 \cdot 10^4 \text{ J/mol.}$$

È interessante calcolare la variazione di energia per molecola, anziché per mole; basta dividere per N_A e risulta

$$\Delta E = 6.3 \cdot 10^{-20} \text{ J} = 0.39 \text{ eV}.$$

Questa è dunque l'energia che occorre spendere per staccare una molecola dal liquido.

Adiabatiche reversibili dei gas

Siamo ora in grado di dare un'espressione analitica alle relazioni che esistono tra P , V e T lungo una trasformazione adiabatica reversibile di un gas (perfetto). Basta infatti usare la definizione di adiabatica ($Q = 0$, quindi $\Delta E = L$) insieme con la (48-2) per avere

$$C_V \Delta T = -P \Delta V = -\frac{RT}{V} \Delta V$$

(ci riferiamo ancora a una mole, e a piccole variazioni dello stato). Separando T e V :

$$C_V \frac{\Delta T}{T} = -R \frac{\Delta V}{V}$$

che in forma integrale diventa

$$\int C_V \frac{dT}{T} = -R \int \frac{dV}{V}.$$

Se supponiamo C_V costante questa s'integra subito:

$$C_V \ln T + R \ln V = \text{cost.} \quad (48-4)$$

(abbiamo fatto uno strappo alla regola che l'argomento di un logaritmo dev'essere un numero puro). Si può mettere la (48-4) in altre forme, usando altre coppie di variabili:

$$C_V \ln P + C_P \ln V = \text{cost.}$$

$$C_P \ln T - R \ln P = \text{cost.}$$

Si usa di solito definire $\gamma = C_P/C_V$, da cui segue $R/C_V = \gamma - 1$ e $R/C_P = (\gamma - 1)/\gamma$; allora le equazioni precedenti, eliminando i logaritmi, si scrivono:

$$T V^{\gamma-1} = \text{cost.}$$

$$T P^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{cost.}$$

$$P V^\gamma = \text{cost.} \quad (48-5)$$

La (48-5) è generalmente nota col nome di *equazione di Poisson*.

Poiché γ è sempre nettamente maggiore di 1, l'equazione di Poisson conferma quello che già sapevamo: nel piano (V, P) le adiabatiche sono più ripide delle isoterme.

L'atmosfera adiabatrica

Nel Cap. 42 abbiamo visto come variano densità e pressione nell'atmosfera se supponiamo che la temperatura non vari con l'altezza, cosa certamente non realistica. Ora possiamo riprendere la questione con una schematizzazione più adeguata: l'atmosfera *adiabatrica*. Dobbiamo però, anzitutto, definire esattamente il modello e vedere come si giustifica.

L'atmosfera terrestre *non* è in equilibrio termodinamico: infatti esiste una sorgente di energia, che è la radiazione solare, e una perdita continua d'energia per irraggiamento nello spazio attorno alla Terra. In media i due effetti si bilanciano, come accade ad es. per un radiatore elettrico: questo riceve energia sotto forma di lavoro elettrico e ne perde altrettanta cedendo calore all'aria della stanza. Le condizioni sono quindi *stazionarie* — nel senso che non cambiano nel tempo — ma non di equilibrio: le diverse parti del radiatore non sono tutte alla stessa temperatura.

Lo stesso accade nell'atmosfera: anche supponendo condizioni stazionarie (solo per semplicità, perché di fatto le cose sono ben più complicate) non possiamo però aspettarci che l'atmosfera sia tutta alla stessa temperatura. Infatti tutti sanno che in alto l'aria è più fredda: la ragione essenziale è che la sorgente di calore è il suolo (o l'acqua degli oceani), perché è il suolo (o l'acqua) che viene direttamente riscaldato dal Sole; solo per questo tramite il calore viene poi ceduto all'aria.

Se l'aria fosse un solido trasparente anziché un gas, la parte di atmosfera a contatto del suolo si riscalderebbe molto, e solo assai lentamente il calore si propagherebbe all'aria più in alto. Ma l'aria è un gas, e sono perciò possibili *moti convettivi*, che cambiano radicalmente il quadro. Infatti quando l'aria a contatto del suolo si scalda la sua densità diminuisce (per una data pressione). Di conseguenza la risultante tra forza di gravità e spinta d'Archimede è verso l'alto, e l'aria sale, mentre quella più fredda scende al suo posto. Il problema è: questo processo continua indefinitamente oppure no?

Osserviamo che quando l'aria sale si sposta verso regioni dell'atmosfera dove la pressione è minore: essa si mette rapidamente in equilibrio meccanico (uguaglianza di pressione) con l'ambiente e dunque subisce un'espansione. Però gli scambi di calore fra le diverse parti dell'atmosfera sono lenti, e possiamo ragionevolmente supporre che durante questo moto ascensionale siano addirittura trascurabili: in poche parole, l'espansione di cui abbiamo parlato sarà adiabatrica (e anche reversibile, perché abbiamo detto che l'equilibrio di pressione si mantiene).

Se nel corso della salita, mentre subisce questa espansione adiabatica, l'aria incontra ancora aria di maggiore densità, continua a salire; se invece la densità dell'atmosfera circostante risulta uguale a quella dell'aria che sale, non c'è più nessuna forza che spinga l'aria verso l'alto, e il moto ascensionale cessa (ci sono sempre degli attriti che provvedono a frenare il moto!) Dire uguale densità, essendo già uguale la pressione, significa dire anche uguale temperatura: dunque arriviamo alla conclusione che l'atmosfera sarà in equilibrio convettivo (ossia non vi saranno movimenti convettivi dell'aria) se la variazione della temperatura con l'altezza è esattamente quella che si produce per un'espansione adiabatica (reversibile).

Variazione della temperatura con l'altezza

Finalmente siamo in grado di passare ai calcoli. Il ragionamento si conduce come nel Cap. 42, solo che stavolta le equazioni sono:

$$\frac{dP}{dz} = -\rho g \quad (48-6)$$

$$P = c \rho^\gamma. \quad (48-7)$$

La prima è la (41-1), mentre la seconda è la (48-5), scritta usando ρ invece di V (c è una qualche costante, che per ora non interessa esplicitare).

Sostituendo la (48-7) nella (48-6) si ottiene

$$c\gamma \rho^{\gamma-1} \frac{d\rho}{dz} = -\rho g$$

e dividendo per ρ :

$$c\gamma \rho^{\gamma-2} \frac{d\rho}{dz} = -g.$$

Ma $\rho^{\gamma-2} d\rho/dz$ è la derivata rispetto a z di

$$\frac{1}{\gamma-1} \rho^{\gamma-1},$$

e si arriva così a

$$c \frac{d}{dz} \rho^{\gamma-1} = -g \frac{\gamma-1}{\gamma}.$$

Usando l'equazione di stato nella forma $T = \mu P/R\rho$ e la (48-7) si vede che

$$T = \frac{c\mu}{R} \rho^{\gamma-1},$$

e quindi

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{g\mu}{R}. \quad (48-8)$$

La (48–8) ci dice che dT/dz è costante (e negativa, come ci si doveva aspettare): dunque *nell’atmosfera adiabatica la temperatura decresce linearmente con l’altezza*. Inserendo nella (48–8) i dati numerici, si trova che la variazione della temperatura con l’altezza vale $9.7 \cdot 10^{-3}$ K/m: all’ingrosso la temperatura decresce di 1 grado ogni 100 metri.

Nota: Ci sono diverse ragioni per cui l’andamento reale della temperatura nell’atmosfera non corrisponde esattamente a quello che abbiamo calcolato. Fra queste, forse la più importante è che abbiamo trascurato la presenza del vapor d’acqua. Infatti quando l’aria si raffredda può accadere che il vapor d’acqua diventi saturo, e condensi (formazione delle nuvole); in tal caso “si libera il calore latente,” e la temperatura diminuisce meno di quanto farebbe se l’aria fosse secca.

49. Sistemi termodinamici e forme differenziali

Questo capitolo è dedicato a fornire alcuni strumenti matematici necessari per lo sviluppo della termodinamica: tratteremo di *forme differenziali* e dei loro integrali. Come al solito, la trattazione sarà spesso manchevole di rigore matematico, ma è intesa solo a dare i concetti e la terminologia fondamentali dell'argomento.

Vettori velocità e forme differenziali

Abbiamo già introdotto nel Cap. 47 l'insieme astratto Σ degli stati di un sistema termodinamico, e abbiamo anche visto che esso è uno "spazio" (il termine tecnico usato dai matematici è *varietà differenziabile*) i cui punti possono essere descritti da *coordinate*, ossia da un certo numero di funzioni $\Sigma \rightarrow \mathbf{R}$. Il numero di coordinate necessarie e sufficienti è il numero n di gradi di libertà termodinamici del sistema: sappiamo che per i fluidi $n = 2$.

Sappiamo anche che una trasformazione reversibile è una curva γ in Σ (fig. 49-1), di estremi A, B. Poiché una trasformazione si svolge nel tempo, potremo sempre considerare questo come parametro della curva; pertanto la trasformazione (e la curva γ) sarà completamente individuata assegnando le coordinate in funzione del tempo, ad es. $V(t)$, $P(t)$. Lungo la curva possiamo anche definire una *velocità generalizzata* \mathbf{u} , che ha lo stesso ruolo dell'ordinaria velocità nella cinematica; se le coordinate sono V e P le componenti di \mathbf{u} sono dV/dt e dP/dt , ma possiamo rappresentare la velocità usando qualsiasi sistema di coordinate che riesca utile per il problema.

Per ogni trasformazione reversibile sono definiti il calore Q , il lavoro meccanico L , eventualmente il lavoro elettrico L_{el} , e simili; dobbiamo ora dare una caratterizzazione matematica di queste entità. Prendiamo ad es. L (quasi tutto quello che diremo vale anche negli altri casi): poiché il valore di L è determinato se si conosce la curva γ , possiamo dire che si tratta di una *funzione della curva a valori reali* ($\gamma \mapsto L(\gamma)$). Tale funzione ha le seguenti proprietà:

- a) *Additività*: se $\gamma = \gamma_1 + \gamma_2$ (fig. 49-2) si ha $L(\gamma) = L(\gamma_1) + L(\gamma_2)$.
- b) *Indipendenza dalla parametrizzazione*: il lavoro dipende solo dagli stati attraverso i quali la trasformazione passa, ma non dal modo (dalla legge temporale) con cui è percorsa, purché resti reversibile.

Se sono dati solo gli estremi della trasformazione, sappiamo che il lavoro non è determinato; però se essi sono molto vicini possiamo sempre confondere la curva col segmento di retta che li unisce: la fig. 49-3 descrive l'idea nel piano (V, P) . Infatti il lavoro sull'archetto AB e quello sul segmento di uguali estremi differiscono per l'area racchiusa, e quest'area per una curva differenziabile è infinitesima di ordine superiore al secondo rispetto alla lunghezza della trasformazione.

Possiamo dunque dire che a meno di termini di ordine superiore il lavoro dipende solo dallo spostamento $\mathbf{u} \Delta t$; anzi è ovvio che sarà proporzionale a Δt , ma per ora non sappiamo come dipende da \mathbf{u} , e in particolare dalla direzione della trasformazione. In breve (fig. 49-4):

$$\diamond \quad L = \boldsymbol{\lambda}(\mathbf{u}) \Delta t \quad (49-1)$$

(il simbolo \diamond a sinistra sta a ricordare, qui e in seguito, che la relazione scritta vale solo al primo ordine in Δt).

Si verifica però facilmente che *la dipendenza da \mathbf{u} è lineare*. Consideriamo infatti la fig. 49-5, dove si vede la trasformazione AB, descritta da $\mathbf{u} \Delta t$, la trasformazione BC, descritta da $\mathbf{v} \Delta t$, e infine la AC data da $\mathbf{w} \Delta t$, con $\mathbf{w} = \mathbf{u} + \mathbf{v}$. Come al solito, non sarà $L_{AC} = L_{AB} + L_{BC}$; ma la differenza, essendo l'area del triangolo, è infinitesima di secondo ordine in Δt e può essere trascurata. Dunque, usando la notazione introdotta nella (49-1):

$$\boldsymbol{\lambda}(\mathbf{w}) = \boldsymbol{\lambda}(\mathbf{u}) + \boldsymbol{\lambda}(\mathbf{v}). \quad (49-2)$$

Di passaggio abbiamo così definito la *legge di composizione* delle velocità generalizzate: queste formano uno spazio vettoriale di dimensione n , perché con n gradi di libertà ci sono n direzioni indipendenti per la trasformazione.

La (49-2) dimostra che $\boldsymbol{\lambda}(\mathbf{u})$ è una funzione lineare dallo spazio vettoriale \mathcal{V} delle velocità ai reali, il che è quanto dire $\boldsymbol{\lambda} \in \mathcal{V}^*$ (duale di \mathcal{V}). Gli elementi di \mathcal{V}^* si chiamano *forme differenziali*. È opportuno ricordare che \mathcal{V}^* è anch'esso uno spazio vettoriale di dimensione n , nel quale potremo definire una base, ecc.

È facile vedere che *anche il calore è una forma differenziale*. Per capirlo, osserviamo che la differenza dei Q tra due trasformazioni con gli stessi estremi coincide con la differenza degli L (a parte il segno) grazie al primo principio; ne segue che tutto quanto abbiamo detto, al primo ordine in Δt , per la dipendenza di L dalla trasformazione vale anche per Q . Scriveremo quindi

$$\diamond \quad Q = \boldsymbol{\omega}(\mathbf{u}) \Delta t \quad (49-3)$$

che è l'esatta analoga della (49-1).

Nota: Se $\boldsymbol{\sigma}$ è una qualunque forma differenziale, per l'espressione $\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{u})$ è in uso corrente la notazione $\langle \boldsymbol{\sigma}, \mathbf{u} \rangle$; perciò le (49-1), (49-3) saranno scritte in seguito

$$\diamond \quad L = \langle \boldsymbol{\lambda}, \mathbf{u} \rangle \Delta t \quad Q = \langle \boldsymbol{\omega}, \mathbf{u} \rangle \Delta t. \quad (49-4)$$

Nel ragionamento fatto fin qui, le velocità e le forme differenziali sono definite *in un punto* A; ma naturalmente questo punto è qualunque, per cui si può avere una forma differenziale *definita in ogni punto* di Σ . Generalmente quando si dice "forma differenziale" s'intende questo.

Esempio: È bene ora scendere al concreto, applicando il discorso a un caso familiare: il lavoro su di un fluido. Sappiamo che $L = -P \Delta V$: come si traduce questo nel nuovo linguaggio? Data una trasformazione, ossia una curva, avremo una determinata legge di variazione del volume: $V = V(t)$ e di conseguenza

$$\diamond \quad L = -P \frac{dV}{dt} \Delta t. \quad (49-5)$$

La velocità \mathbf{u} è nota quando siano assegnate le derivate di tutte le funzioni di stato: dV/dt , dP/dt , dT/dt , dE/dt , ecc. Anzi, non occorre darle tutte, perché non sono indipendenti: nel nostro caso due bastano, per es. dV/dt e dP/dt . La (49-5) confrontata con la prima delle (49-4) definisce la funzione $\boldsymbol{\lambda}$:

$$\langle \boldsymbol{\lambda}, \mathbf{u} \rangle = -P \frac{dV}{dt}. \quad (49-6)$$

Integrali di forme differenziali

Se consideriamo non una trasformazione “piccola,” ma una qualunque, come si calcolano Q e L ? Dopo quanto abbiamo detto è intuitivo che si tratterà di spezzare la trasformazione in tanti trattini, applicare a questi le (49-4), e sommare (passando poi al limite $\Delta t \rightarrow 0$). La notazione per esprimere in generale questo calcolo è

$$L = \int_{\gamma} \boldsymbol{\lambda} = \int_{t_A}^{t_B} \langle \boldsymbol{\lambda}, \mathbf{u} \rangle dt \quad Q = \int_{\gamma} \boldsymbol{\omega} = \int_{t_A}^{t_B} \langle \boldsymbol{\omega}, \mathbf{u} \rangle dt,$$

e ad es. per il lavoro su di un fluido avremo

$$L = - \int_{t_A}^{t_B} P(t) \frac{dV}{dt} dt.$$

Per vedere come si calcola l'integrale di una forma differenziale in un caso qualunque, dobbiamo fare un altro passo.

Differenziale di una funzione

Sappiamo che la variazione di una funzione differenziabile $f : \Sigma \rightarrow \mathbf{R}$ dipende linearmente dagli incrementi delle variabili indipendenti (si veda il Cap. 10) il che è quanto dire che dipende linearmente da $\mathbf{u} \Delta t$. Potremo dunque scrivere

$$\diamond \quad f(B) - f(A) = \langle \mathbf{d}f, \mathbf{u} \rangle \Delta t \quad (49-7)$$

dove $\mathbf{d}f$ è una particolare forma differenziale, che si chiama *differenziale* di f .

Nota: Il differenziale di una funzione, come ora definito, coincide col *gradiente*, di cui abbiamo già parlato nel Cap. 17 e nel Cap. 41.

Esempio: Se la nostra funzione è l'energia interna di un fluido, usando le coordinate (V, P) avremo

$$\begin{aligned} E(B) - E(A) &= \frac{\partial E}{\partial V} \Delta V + \frac{\partial E}{\partial P} \Delta P = \frac{\partial E}{\partial V} \frac{dV}{dt} \Delta t + \frac{\partial E}{\partial P} \frac{dP}{dt} \Delta t \\ \diamond & \\ &= \left(\frac{\partial E}{\partial V} \frac{dV}{dt} + \frac{\partial E}{\partial P} \frac{dP}{dt} \right) \Delta t \end{aligned}$$

e quindi

$$\langle \mathbf{d}E, \mathbf{u} \rangle = \frac{\partial E}{\partial V} \frac{dV}{dt} + \frac{\partial E}{\partial P} \frac{dP}{dt}. \quad (49-8)$$

Potremmo altrettanto bene usare come coordinate (T, V) : avremmo allora

$$\begin{aligned} \diamond & \\ E(B) - E(A) &= \left(\frac{\partial E}{\partial T} \frac{dT}{dt} + \frac{\partial E}{\partial V} \frac{dV}{dt} \right) \Delta t \\ \langle \mathbf{d}E, \mathbf{u} \rangle &= \frac{\partial E}{\partial T} \frac{dT}{dt} + \frac{\partial E}{\partial V} \frac{dV}{dt}. \quad (49-9) \end{aligned}$$

Tanto \mathbf{u} quanto $\mathbf{d}E$ sono gli stessi di prima, ma espressi in diverse coordinate.

Attenzione: È importante notare che invece $\partial E / \partial V$ nella (49-9) non ha lo stesso significato che nella (49-8), perché l'altra coordinata è diversa: nella derivata di E rispetto a V che appare nella (49-8) *si tiene costante la pressione*, mentre nella (49-9) *si tiene costante la temperatura*. Per evitare questa ambiguità si usa di solito scrivere esplicitamente, come indice, la/e coordinata/e da tenere costante/i nella derivata parziale. Es.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_P \quad \text{oppure} \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T.$$

Possiamo integrare $\mathbf{d}f$ lungo una curva, come qualsiasi altra forma differenziale, ma il calcolo è molto più semplice. È infatti ovvio dalla definizione (49-7) che

$$\int_{\gamma} \mathbf{d}f = f(B) - f(A)$$

qualunque sia la curva γ : *l'integrale del differenziale di una funzione dipende solo dagli estremi della curva, e coincide con la variazione della funzione tra gli estremi.*

Applichiamo ora la definizione di differenziale a quelle particolari funzioni che sono le coordinate. Ad es.

$$\diamond \quad V(B) - V(A) = \frac{dV}{dt} \Delta t,$$

per cui

$$\langle dV, \mathbf{u} \rangle = \frac{dV}{dt} \quad (49-10)$$

e analogamente

$$\langle dP, \mathbf{u} \rangle = \frac{dP}{dt}.$$

Quindi dalla (49-8)

$$\langle dE, \mathbf{u} \rangle = \frac{\partial E}{\partial V} \langle dV, \mathbf{u} \rangle + \frac{\partial E}{\partial P} \langle dP, \mathbf{u} \rangle.$$

Poiché questa vale qualunque sia \mathbf{u} , ne segue

$$dE = \frac{\partial E}{\partial V} dV + \frac{\partial E}{\partial P} dP. \quad (49-11)$$

Superficialmente la (49-11) è la stessa che avevamo scritto alla fine del Cap. 10, ma ora il significato è più preciso: essa esprime il differenziale di una qualsiasi funzione (che è una forma differenziale) come combinazione lineare dei differenziali delle coordinate.

Si verifica senza difficoltà che per le funzioni composte valgono le proprietà già note: così ad es. se E dipende solo da T potremo scrivere

$$dE = \frac{dE}{dT} dT.$$

Questo equivale a dire che i due differenziali dE e dT (che sono entrambi elementi di \mathcal{V}^*) sono tra loro (linearmente) dipendenti.

Si dimostra che è anche vero il viceversa: se in tutti i punti di un aperto di Σ i differenziali dE e dT sono *linearmente dipendenti* (non è necessario che i coefficienti della dipendenza lineare siano costanti) allora E e T sono *funzionalmente dipendenti*, ossia E è funzione di T (o viceversa).

Componenti di una forma differenziale

La (49-11) mostra che il differenziale di qualsiasi funzione può essere espresso come combinazione lineare dei differenziali delle coordinate. Ma dalla definizione generale di forma differenziale appare che qualunque forma differenziale può essere così rappresentata: ciò perché le forme differenziali formano uno

spazio vettoriale di dimensione n , e i differenziali delle coordinate (che sono particolari forme differenziali) sono giusto n e sono linearmente indipendenti. Lasciando gli esempi particolari, se le coordinate sono $Y_1 \dots Y_n$ avremo

$$\boldsymbol{\sigma} = \sigma_1 dY_1 + \dots + \sigma_n dY_n, \quad (49-12)$$

dove le $\sigma_1 \dots \sigma_n$, che in generale variano da un punto all'altro di Σ , sono le *componenti* di $\boldsymbol{\sigma}$ nelle coordinate $Y_1 \dots Y_n$.

Nelle coordinate $Y_1 \dots Y_n$ la curva γ sarà rappresentata dalle equazioni parametriche

$$Y_1 = Y_1(t), \dots, Y_n = Y_n(t), \quad t \in [t_A, t_B];$$

ne segue

$$\langle \boldsymbol{\sigma}, \mathbf{u} \rangle = \sigma_1 \frac{dY_1}{dt} + \dots + \sigma_n \frac{dY_n}{dt}$$

e una forma esplicita per l'integrale di $\boldsymbol{\sigma}$:

$$\int_{\gamma} \boldsymbol{\sigma} = \int_{t_A}^{t_B} \left(\sigma_1 \frac{dY_1}{dt} + \dots + \sigma_n \frac{dY_n}{dt} \right) dt. \quad (49-13)$$

La (49-13) permette il calcolo pratico dell'integrale per qualsiasi trasformazione.

Scelta del parametro

Finora abbiamo sempre preso il tempo come parametro per descrivere le trasformazioni. Non sarà sfuggito tuttavia che il tempo ha un ruolo molto diverso che in meccanica: finché la trasformazione è reversibile *non ha alcuna importanza la legge temporale con cui è percorsa*. Di conseguenza il tempo non ha qui un preciso significato fisico, ma solo il ruolo ausiliario di etichettare i successivi stati per i quali la trasformazione passa.

Se è così, la scelta di t come parametro non è l'unica possibile, e i risultati *non dipenderanno dalla scelta fatta*: potremmo, se ci risultasse utile, prendere la temperatura, oppure il volume, o qualunque altra grandezza; la sola condizione è che sia strettamente crescente (o decrescente), in modo che non accada mai che il parametro assuma lo stesso valore in due momenti diversi della trasformazione.

Osserviamo che l'argomento che abbiamo portato rende plausibile un risultato che in realtà occorre dimostrare rigorosamente: infatti le forme differenziali e i loro integrali sono concetti matematici, e perciò l'arbitrarietà nella scelta del parametro dev'essere un preciso teorema. Noi ci limitiamo ad asserire che il teorema è vero, ma non lo dimostriamo.

Ritorno alla meccanica

Abbiamo ora gli strumenti, concettuali e pratici, per riprendere il problema lasciato in sospenso nel Cap. 33a: che cosa significa la relazione $dT = \vec{F} \cdot d\vec{r}$? O l'altra $dE = 0$?

Pensiamo per semplicità a un punto materiale soggetto a una forza conservativa: la sua energia dipende dalla posizione (attraverso l'energia potenziale) e dalla velocità (attraverso l'energia cinetica): si tratta dunque di una funzione a valori reali definita nello spazio delle fasi (che ha 6 dimensioni). Anche in questo caso possiamo definire un differenziale dE , che naturalmente non è affatto nullo; perciò sarebbe scorretto scrivere $dE = 0$.

Se però consideriamo una curva oraria γ , dato che E è una costante del moto sappiamo che essa non varia lungo γ , il che in termini differenziali ci porta a dire

$$\langle dE, \mathbf{w} \rangle = 0$$

avendo indicato con \mathbf{w} , come al solito, la velocità nello spazio delle fasi.

A questo punto anche il teorema delle forze vive può essere scritto in modo preciso: non diremo che il differenziale dell'energia cinetica uguaglia il lavoro, bensì che

$$\langle dT, \mathbf{w} \rangle = \langle \boldsymbol{\lambda}, \mathbf{w} \rangle$$

dove $\boldsymbol{\lambda}$ sta ancora a indicare la *forma differenziale* che misura il lavoro. La consueta definizione di lavoro $\vec{F} \cdot d\vec{r}$ si scrive più estesamente

$$\boldsymbol{\lambda} = F_x dx + F_y dy + F_z dz$$

dove si riconosce un caso particolare della (49–12): la forza dà le componenti del lavoro (forma differenziale) rispetto alle coordinate cartesiane x, y, z . La condizione che la forza sia conservativa equivale a dire che il lavoro è un differenziale esatto:

$$\boldsymbol{\lambda} = -dV.$$

Infine, dalle relazioni scritte si ricavano le corrispondenti forme integrali:

$$\Delta T = \int_{\gamma} \boldsymbol{\lambda} = -\Delta V.$$

Mentre la prima uguaglianza è sempre vera, la seconda vale se la forza è conservativa: soltanto in quest'ipotesi il lavoro, e quindi la variazione di energia cinetica, non dipende dal moto effettivo, ma solo dalle posizioni iniziale e finale.

50. Esempi di uso delle forme differenziali

In questo capitolo faremo uso della tecnica introdotta nel cap. precedente, dapprima per ritrovare risultati già noti, e poi per procedere a nuovi sviluppi. Non introdurremo quindi idee fisiche sostanzialmente nuove, ma procederemo per via deduttiva, dai principi e dalle definizioni alle loro conseguenze.

Alla fine del capitolo introdurremo — limitatamente al gas perfetto — una nuova funzione di stato: l'entropia. Vedremo in seguito la fondamentale importanza di questa funzione per la termodinamica, in relazione al secondo principio.

Espressione del primo principio

Il primo principio è stato scritto finora in una forma che si applica a una trasformazione (ossia a una curva) qualsiasi:

$$Q + L = \Delta E; \quad (50-1)$$

questa si chiama un'espressione *integrale*. Possiamo però anche dargli un'espressione *differenziale*: vediamo come.

Basta ricordare che per una trasformazione “piccola” la (50-1) diventa

$$\diamond \quad \langle \boldsymbol{\omega}, \mathbf{u} \rangle \Delta t + \langle \boldsymbol{\lambda}, \mathbf{u} \rangle \Delta t = \langle \mathbf{d}E, \mathbf{u} \rangle \Delta t$$

e ne segue subito

$$\boldsymbol{\omega} + \boldsymbol{\lambda} = \mathbf{d}E. \quad (50-2)$$

Alla (50-2) si può arrivare anche così: la (50-1), stante quello che abbiamo visto nel cap. precedente, equivale a scrivere

$$\int_{\gamma} \boldsymbol{\omega} + \int_{\gamma} \boldsymbol{\lambda} = \int_{\gamma} \mathbf{d}E$$

per qualunque trasformazione γ ; ma allora la stessa relazione deve valere tra le forme differenziali sotto integrale.

Esempi

Come applicazione delle forme differenziali cominciamo con lo scrivere l'espressione del lavoro su di un fluido. Confrontando la (49-6) e la (49-10) si vede che

$$\boldsymbol{\lambda} = -P \mathbf{d}V. \quad (50-3)$$

Riprendiamo ora, a titolo d'esercizio, alcuni degli esempi visti al Cap. 48. Cominciamo coi calori specifici dei gas. Se adottiamo ad es. le coordinate T, V potremo scrivere per il calore, usando la (49-12):

$$\boldsymbol{\omega} = A \mathbf{d}T + B \mathbf{d}V \quad (50-4)$$

dove abbiamo chiamato A , B le componenti della forma differenziale ω . Dobbiamo ora scoprire quale sia il significato fisico di A e di B .

Se \mathbf{u} è la velocità di una trasformazione a volume costante $\langle dV, \mathbf{u} \rangle = 0$ e perciò

$$\langle \omega, \mathbf{u} \rangle = A \langle dT, \mathbf{u} \rangle = A \frac{dT}{dt}$$

$$Q = \langle \omega, \mathbf{u} \rangle \Delta t = A \Delta T;$$

dunque $A = C_V$, la capacità termica a volume costante (rimane ancora da determinare la componente B). In maniera del tutto analoga, se si usano le coordinate T , P :

$$\omega = C_P dT + B' dP \quad (50-5)$$

e resta di nuovo indeterminata la componente B' nella nuova base.

Per l'energia interna abbiamo

$$dE = \omega + \lambda = C_V dT + (B - P) dV \quad (50-6)$$

oppure

$$dE = C_P dT + B' dP - P dV \quad (50-7)$$

a seconda che si usino le coordinate T , V o le T , P .

Dato che E dipende solo da T , il secondo termine nella (50-6) si deve annullare; quindi $B = P$ e

$$dE = C_V dT. \quad (50-8)$$

Da questa segue senz'altro

$$C_V = \frac{dE}{dT},$$

come già sapevamo.

Quanto alla (50-7), possiamo eliminare $P dV$ ricorrendo all'equazione di stato:

$$PV = RT \quad \Rightarrow \quad P dV + V dP = R dT,$$

e otteniamo

$$dE = (C_P - R) dT + (B' + V) dP.$$

Di nuovo, il coefficiente di dP dev'essere nullo, ossia $B' = -V$; inoltre, confrontando con la (50-8), $C_P - R = C_V$, che è la relazione di Mayer.

Riepilogando, abbiamo ottenuto due espressioni per il calore:

$$\omega = C_V dT + P dV \quad (50-9)$$

$$\omega = C_P dT - V dP. \quad (50-10)$$

L'entropia di un gas perfetto

Ricaviamo ora un'importante funzione di stato di un gas perfetto, che — come vedremo in seguito — non è altro che l'entropia. Partiamo dalla (50–9) ed eliminiamo P con l'equazione di stato:

$$\begin{aligned}\omega &= C_V dT + \frac{RT}{V} dV \\ \frac{1}{T}\omega &= \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V} dV = C_V d \ln T + R d \ln V = d(C_V \ln T + R \ln V)\end{aligned}$$

(abbiamo supposto C_V costante).

Dunque ω/T è il differenziale di una funzione di stato (differenziale *esatto*) che indicheremo con S :

$$\begin{aligned}\frac{1}{T}\omega &= dS, & \omega &= T dS \\ S &= C_V \ln T + R \ln V.\end{aligned}\tag{50–11}$$

In una trasformazione adiabatica il vettore velocità soddisfa $\langle \omega, \mathbf{u} \rangle = 0$, ossia $\langle dS, \mathbf{u} \rangle = 0$, il che è quanto dire che *in un'adiabatica reversibile la funzione S rimane costante*. Poiché S si chiama *entropia*, le adiabatiche reversibili si dicono anche *isentropiche*. Ovviamente dall'espressione (50–11) dell'entropia di un gas perfetto si ricavano le relazioni già viste tra le variabili T , P , V lungo un'adiabatica.

Finora abbiamo sempre ragionato per una mole di gas; l'espressione generale dell'entropia si ottiene tenendo presente che tanto il volume quanto la capacità termica nella (50–9) sono proporzionali alla quantità di materia, e perciò lo stesso vale per ω e per S :

$$S = nC_V \ln T + nR \ln V.\tag{50–12}$$

Osserviamo inoltre che per come l'abbiamo ricavata, l'entropia è definita *a meno di una costante additiva*; infatti l'aggiunta di una costante non cambia il differenziale. Si può disporre della costante come abbiamo fatto per l'energia interna: assegnando uno stato di riferimento di entropia nulla. Se V_0 , T_0 sono volume e temperatura di questo stato, avremo in luogo della (50–12)

$$S = nC_V \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0},\tag{50–13}$$

che è anche più corretta, perché gli argomenti dei logaritmi sono numeri puri.