Approfondimenti

Rinaldo Rui

ultima revisione:
9 marzo 2022

2 Primo Principio della Termodinamica

2.1 Lezione #5

2.1.2 Equazioni differenziali del I PTD

Un breve accenno alle derivate parziali. Senza voler entrare nel formalismo corretto dello studio delle derivate parziali vogliamo solo utilizzare qui alcune elementari conoscenze delle stesse, una sorta di *partial derivatives for dummies*. Ricordiamo il concetto di derivata di una generica funzione y di una variabile x, che viene indicata come dy/dx.

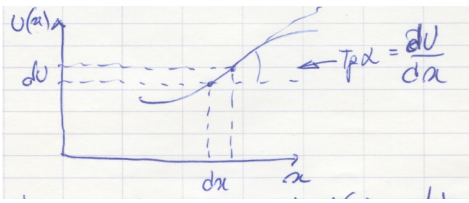

Figura 1: significato geometrico della derivata di una funzione di una variabile

Definiamo **derivata parziale** di una funzione di più variabili $U(x, y, z...)$ la derivata rispetto ad una delle variabili, assumendo le altre come costanti:

$$\frac{\partial U(x, y, z...)}{\partial x}$$

e come **differenziale totale** della funzione $U(x, y, z...)$:

$$dU = \frac{\partial U}{\partial x}dx + \frac{\partial U}{\partial y}dy + \frac{\partial U}{\partial z}dz + ...$$

dove abbiamo omesso di indicare esplicitamente le variabili della funzione $U(x, y, z...)$. Nel caso unidimensionale, l'espressione diventa

$$dU = \frac{\partial U}{\partial x}dx$$

che possiamo riscrivere come

$$\frac{dU}{dx} = \frac{\partial U}{\partial x}$$

e pertanto la derivata (totale) di una funzione coincide con la derivata parziale. La derivata di una funzione di una variabile sappiamo essere la tangente della curva $U(x)$ nel punto x, come da fig. 1, e la quantità dU rappresenta l'incremento infinitesimo della variabile U in funzione della variazione infinitesima dx, che nel limite a zero coincide con quanto scritto.

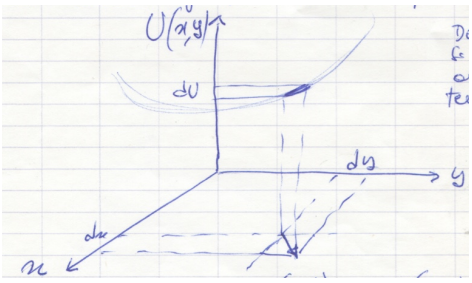

Figura 2: significato geometrico della derivata di una funzione di due variabili

Nel caso della funzione di due variabili, invece, la rappresentazione geometrica e' quella di una superficie definita dalla funzione $U(x, y)$, fig. 2, per cui la quantità dU rappresenta la somma di due incrementi infinitesimi per ottenere il valore di dU. Le derivate parziali sono le tangenti della superficie nelle due direzioni che moltiplicate per il rispettivo incremento danno il valore di dU:

$$dU = \frac{\partial U}{\partial x} dx + \frac{\partial U}{\partial y} dy$$

In pratica dU può essere pensato come il risultato di un prodotto scalare tra due vettori

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x} \ , \ \frac{\partial U}{\partial y} \right) \quad \text{e} \quad (dx \ , \ dy)$$

In questo modo il differenziale risulta indipendente dalla scelta degli assi (cambiando gli assi, cambiano le derivate), e quindi delle variabili utilizzate, e quindi l'indipendenza del valore di dU dalla scelta del sistema di riferimento (nel nostro caso la scelta delle variabili indipendenti). E qui ci fermiamo.

In termodinamica la quantità $U(V, T)$ rappresenta l'Energia Interna in funzione di due variabili V, T, come già visto e pertanto la variazione infinitesima di Energia Interna viene scritta come:

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

dove abbiamo indicato le derivate parziali tra parentesi, indicando come pedice la coordinata termodinamica che viene mantenuta costante. La ragione per inserire questa notazione è dovuta al fatto che vogliamo rimarcare in ogni istante quali sono le coordinate termodinamiche indipendenti (in questo caso V e T). In questa particolare circostanza è difficile sbagliarsi, ma vedremo più avanti che conviene tenere questo pedice per evitare confusioni. In generale l'Energia Interna può essere funzione di due delle tre coordinate

termodinamiche p, V e T, pertanto potremmo scrivere

$$dU = \begin{cases} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT & \to U = U(V,T) \\ \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT & \to U = U(p,T) \\ \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p dV & \to U = U(p,V) \end{cases}$$

A questo punto non ci resta che riscrivere il I PTD in modo opportuno per calcolare la variazione infinitesima di calore

$$\delta Q = dU + pdV$$

come:

$$\delta Q = \begin{cases} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \\ \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right] dp + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] dT \\ \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V dp + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p + p\right] dV \end{cases}$$

dove nella seconda equazione abbiamo inserito opportunamente $V = V(p,T)$ come:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT$$

Facciamo ora un esempio. Supponiamo di conoscere, oltre l'Equazione di Stato dei gas perfetti $pV = nRT$, anche la funzione Energia Interna $U(V,T) = ncT$ ricavata dalla teoria cinetica dei gas perfetti (con $c = 3/2Nk = 3/2nR$). Vediamo il risultato equazione per equazione. Ma prima di farlo valutiamo alcune grandezze differenziali:

$$dU = ncdT$$

$$d(pV) = d(nRT) \to pdV + Vdp = nRdT$$

Nel caso di (V,T):

$$\begin{aligned} \delta Q &= [0 + p]\, dV + ncdT \\ &= pdV + ncdT \\ &= pdV + dU \end{aligned}$$

Nel caso (p,T):

$$\begin{aligned} \delta Q &= \left[0 - p\frac{nRT}{p^2}\right] dp + \left[nc + p\frac{nR}{p}\right] dT \\ &= -Vdp + nRdT + ncdT \\ &= (-Vdp + nRdT) + ncdT \\ &= pdV + ncdT \\ &= pdV + dU \end{aligned}$$

Ed infine nel caso (p,V), dobbiamo innanzitutto modificare la funzione $U(T) = ncT$ che diventa $U(pV) = nc(pV/nR)$, e pertanto

$$\begin{aligned}
\delta Q &= \frac{ncV}{nR}dp + \left[\frac{ncp}{nR} + p\right] dV \\
&= \frac{nc}{nR}\left(Vdp + pdV\right) + pdV \\
&= \frac{nc}{nR}d(pV) + pdV \\
&= \frac{nc}{nR}d(nRT) + pdV \\
&= ncdT + pdV \\
&= dU + pdV
\end{aligned}$$

E le tre equazioni portano allo stesso risultato.