Approfondimenti

Rinaldo Rui

ultima revisione:
11 febbraio 2022

3 Secondo Principio della Termodinamica

3.5 Lezione #13

3.5.2 Energia Interna ed Entropia dei Sistemi Idrostatici

Abbiamo sinora visto che un sistema idrostatico può essere espresso da una funzione delle tre coordinate termodinamiche $\{p, V, T\}$ e che le tre coordinate sono legate tra loro da un'Equazione di Stato (EoS), per cui il sistema diventa descrivibile da due sole coordinate indipendenti. Abbiamo poi introdotto le funzioni di stato termodinamico U (Energia Interna) ed S (Entropia). Il Primo Principio della Termodinamica per una trasformazione quasi statica diventa:

$$dU = \delta Q - \delta L \tag{1}$$

La definizione di Entropia $dS = \delta Q_{rev}/T$ ci permette di scrivere il I PTD come: è

$$dU = TdS - pdV \tag{2}$$

dove p è la pressione esterna, misurata lungo un percorso reversibile (e pertanto quasi statico), e quindi pdV rappresenta il lavoro fatto in modo reversibile. Questa equazione racchiude in se il I ed il II Principio della Termodinamica. Pur essendo stata derivata per le trasformazioni reversibili, ha validità universale essendo composta da sole funzioni di stato, e permette di valutare qualunque punto dello stato termodinamico di un sistema una volta note le funzioni stesse. Lo stesso non si può dire per l'eq. (1) che, pur avendo validità universale (rappresenta come ricordiamo il Principio di Conservazione dell'Energia) in generale non è calcolabile analiticamente (pensiamo alle infinite trasformazioni irreversibili). Importante: per quanto visto dal Teorema di Clausius, sappiamo che per una trasformazione qualsiasi da i a f risulta

$$\int_i^f \frac{\delta Q}{T} \leq \int_i^f \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_i^f dS$$

e pertanto vale anche la relazione infinitesima

$$\frac{\delta Q}{T} \leq dS \rightarrow \delta Q \leq TdS$$

Se confrontiamo le due espressioni otteniamo l'importante risultato

$$\delta Q \leq TdS \qquad \text{e} \qquad \delta L \leq pdV$$

che ci permette di affermare che per qualunque trasformazione da uno stato ad un altro il lavoro infinitesimo fatto in modo reversibile è sempre massimo. Nell'eq. (2) *sparisce* il calore (δQ)! In fisica statistica, dove la Termodinamica viene studiata attraverso la modellizzazione di stati microscopici, il concetto di calore non trova spazio, non essendo descrivibile microscopicamente. Il calore viene sostituito dall'Entropia, funzione di stato descritta partendo da principi primi, assieme all'Energia ed al Volume. Altra conseguenza dell'eq. (2): differenziando U rispetto ad S e V, si ricava

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

si verifica che temperatura e pressione del sistema sono definite come:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad ; \quad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

L'eq. (2) può anche essere riscritta come

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV \tag{3}$$

Le nuove *variabili naturali* $\{U, S, V\}$, funzioni di stato, sono le coordinate con cui si descrivono i sistemi termodinamici. Anche in questo caso, differenziamo S rispetto ad U e V, si ottiene

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U dV = \left(\frac{1}{T}\right) dU + \left(\frac{p}{T}\right) dV$$

che implica necessariamente

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T} \quad ; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T} \tag{4}$$

L'uguaglianza delle derivate parziali miste (Teorema di Schwarz) impone che

$$\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{1}{T}\right)\right]_U = \left[\frac{\partial}{\partial U}\left(\frac{p}{T}\right)\right]_V \tag{5}$$

le eqs. (3) e (5) legano tra loro le tre variabili U, S, V e pertanto rappresentano un sistema con un solo grado di libertà, che implica l'interdipendenza tra Energia Interna, EOS ed Entropia.

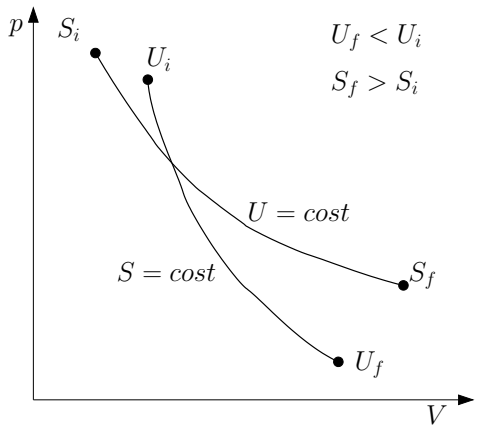

Figura 1: Nell'espansione le curve ad Entropia costante sono più pendenti di quelle a Energia Interna costante

Dalle equazioni che rappresentano la variazione di Energia Interna e di Entropia al variare del volume

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \quad ; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T}$$

Aumentando il volume ad Entropia costante l'Energia Interna diminuisce, viceversa ad Energia Interna costante, l'Entropia aumenta. Ne consegue immediatamente che la curva di espansione ad Entropia costante scenda più velocemente di quella ad Energia Interna costante (Isoterma nel caso di gas perfetti), indipendentemente dal tipo di sistema idrostatico preso in considerazione. In realtà questo comportamento si ricava immediatamente dal I PTD (ma utilizzando il Calore e non l'Entropia): nel caso di un'espansione adiabatica qualsiasi, $Q = 0$ ed essendo $L \geq 0$ ne consegue immediatamente che $\Delta U \leq 0$, e quindi una curva adiabatica scende più velocemente di una curva isoenergetica. .

Gas Perfetti

Possiamo verificare quanto appena affermato nel caso dei gas perfetti. Partendo dall'equazione di stato dei gas perfetti

$$pV = nRT$$

e ricordando che [1]

$$nc_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{dU}{dT} \rightarrow U = nc_V T + cost$$

dall'eq. (3) si ottiene (ponendo $cost = 0$ per semplicità dei calcoli)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T} = \frac{nc_V}{U} \quad ; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T} = \frac{nR}{V}$$

e quindi

$$\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{nc_V}{U}\right)\right]_U = \left[\frac{\partial}{\partial U}\left(\frac{nR}{V}\right)\right]_V = 0$$

Pertanto, pur non conoscendo ancora la funzione Entropia, possiamo comunque affermare che l'Energia Interna e l'EOS dei gas perfetti sono coerenti con il I ed il II Principio della Termodinamica (vedremo più avanti che queste due relazioni sono interdipendenti). Una qualunque descrizione di un sistema termodinamico che non sia coerente con questi principii deve essere rigettata[2].

[1] vedremo in seguito che queste due equazioni sono interdipendenti

[2] Vedremo che questo non vale nel caso del III PTD, ma ogni cosa a suo tempo...

A questo punto possiamo fare un passo ulteriore. Nota l'Energia Interna e l'EOS, possiamo ricavare l'espressione dell'Entropia $S(U,V)$. Vediamolo subito nel caso di un gas perfetto; per farlo dobbiamo integrare le derivate parziali dell'Entropia

$$S(U,V) = \int \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V dU = \int \frac{nc_V}{U} dU = nc_V \ln U + f(V)$$

e

$$S(U,V) = \int \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U dV = \int \frac{nR}{V} dV = nR \ln V + g(U)$$

in cui $f(V)$ e $g(U)$ sono "costanti" nel primo e secondo integrale, rispettivamente. Eguagliando le due equazioni

$$nc_V \ln U + f(V) = nR \ln V + g(U)$$

si ottiene

$$f(V) = nR \ln V \quad ; g(U) = nc_V \ln U$$

per cui alla fine l'espressione dell'Entropia diventa

$$S(U,V) = nc_V \ln U + nR \ln V + c$$

con c (che "riemerge" dall'avere esclusa la costante nell'Energia interna) indipendente da U e V. Va innanzitutto osservato che l'espressione appena trovata per l'Entropia NON è dimensionalmente accettabile a meno di non considerare opportune espressioni per U e per V in modo che esse siano un numero puro (essendo argomenti della funzione logaritmo), ma questo esula dai nostri compiti in quanto per noi l'Entropia è sempre una misura di una sua *variazione*. Differenziamo la funzione Entropia per un gas perfetto in modo da risolvere questo problema ed otteniamo

$$dS = nc_V \frac{dU}{U} + nR \frac{dV}{V}$$

Possiamo ora sostituire U con T e calcolare $S(T,V)$, perché conosciamo la funzione Energia Interna per un gas perfetto ed otteniamo

$$dS = nc_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

da qui per una **qualunque** trasformazione termodinamica di un gas perfetto da i a f possiamo ricavarci la sua variazione di Entropia:

$$\Delta S = nc_V \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Questa espressione vale per qualunque trasformazione da uno stato iniziale ad uno stato finale (ricordiamoci sempre che la variazione di entropia ha validità generale, e si applica a qualsiasi trasformazione termodinamica, irreversibile o reversibile che sia, in quanto l'Entropia si calcola sempre lungo un percorso

reversibile).
Se ora facciamo le opportune sostituzioni otteniamo

$$\begin{aligned}
\Delta S &= nc_V \ln \frac{T_f}{T_i} + nc_V(\gamma - 1) \ln \frac{V_f}{V_i} \\
&= nc_V \left(\ln \frac{T_f}{T_i} + \ln \frac{V_f^{\gamma-1}}{V_i^{\gamma-1}} \right) \\
&= nc_V \ln \frac{T_f V_f^{\gamma-1}}{T_i V_i^{\gamma-1}}
\end{aligned}$$

L'espressione appena trovata per la variazione di Entropia di un gas perfetto ci conferma che le trasformazioni adiabatiche reversibili, per le quali vale l'equazione di Poisson, coincidono con le curve isoentropiche.

La definizione di Entropia per un gas perfetto appena vista, può essere sviluppata nel caso di un gas perfetto monoatomico in cui $c_V = 3/2R$

$$\begin{aligned}
S(U,V) &= n\frac{3}{2}R \ln U + nR \ln V \\
&= nR \left[\ln U^{3/2} + \ln V \right] \\
&= Nk \ln \left[VU^{3/2} \right] \\
&= k \ln \left[VU^{3/2} \right]^N
\end{aligned}$$

e vedremo prossimamente un'analoga espressione per l'Entropia $S = k \ln \omega$, formulata da Ludwig Boltzmann nel capitolo relativo all'Entropia e Probabilità.

Il risultato fondamentale è che, d'altra parte, nota la funzione Entropia $S(U,V)$ di un sistema idrostatico si ricavano Energia Interna ed Equazione di Stato. Infatti, derivando rispetto ad U e a V si ottengono le eq. (4) già viste, dalla prima delle due si ricava

$$\frac{kN}{VU^{3/2}} \frac{3}{2} VU^{1/2} = \frac{1}{T} \rightarrow U = \frac{3}{2} kNT = nc_V T$$

e dalla seconda

$$\frac{kN}{VU^{3/2}} U^{3/2} = \frac{p}{T} \rightarrow pV = kNT = nRT$$

Gas Reali

Quanto visto può essere applicato a qualunque sistema idrostatico; possiamo certamente applicarlo ai gas reali descrivibili mediante l'equazione di Van der Waals

$$\left(p + a\frac{n^2}{V^2} \right) (V - bn) = nRT$$

con p la pressione e V il volume (misurati) del gas. L'equazione può essere riscritta come un'EoS dei gas perfetti

$$p_{eff} V_{eff} = nRT$$

con p_{eff} e V_{eff} la pressione ed il volume "effettivi", da cui

$$p_{eff} = p + a\frac{n^2}{V^2}$$

Calcoliamo ora il differenziale dell'Energia Interna $U(T, V)$:

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

Abbiamo già affrontato questo problema ed abbiamo visto che esiste la relazione generale[3]

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

da cui si ricava

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{nR}{V - bn}\right) - p = p + a\frac{n^2}{V^2} - p = a\frac{n^2}{V^2}$$

sostituendo

$$dU = nc_V dT + a\frac{n^2}{V^2}dV$$

ed integrando

$$U = nc_V T - a\frac{n^2}{V} + cost$$

abbiamo pertanto ricavato, a meno di una costante, l'espressione per l'Energia Interna di un gas reale partendo dall'EOS. Si osserva sperimentalmente che nel caso dell'espansione libera di un gas reale la sua temperatura diminuisce; l'espressione trovata è coerente con questa osservazione, infatti, poiché $dU = 0$ e $dV > 0$ si ricava proprio $dT < 0$ (Vedremo l'andamento nel grafico di Fig.2).

Abbiamo a questo punto l'Energia Interna e l'EoS per i gas reali e come prima possiamo ottenere l'espressione per l'Entropia $S(U, V)$. Anche in questo caso, derivando parzialmente:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T} = \frac{nc_V}{U + a\frac{n^2}{V}} = \frac{nc_V V}{UV + an^2}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T} = \frac{nR}{V - bn} - a\frac{n^2}{TV^2} = \frac{nR}{V - bn} - a\frac{n^3 c_V}{V(UV + an^2)}$$

Possiamo verificare l'uguaglianza delle derivate miste parziali:

$$\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{nc_V V}{UV + an^2}\right)\right]_U = \frac{an^3 c_V}{(UV + an^2)^2}$$

[3]vedi appunti 2.3.3 Relazione generale tra c_p e c_V

$$\left[\frac{\partial}{\partial U}\left(\frac{nR}{V-bn} - a\frac{n^3 c_V}{V(UV+an^2)}\right)\right]_V = \frac{an^3 c_V}{(UV+an^2)^2}$$

L'equazione di Van der Waals e l'Energia Interna soddisfano pertanto il I ed il II Principio della Termodinamica. Proviamo a ricavare l'espressione dell'Entropia $S = S(U,V)$ integrando le derivate parziali sopra scritte

$$\begin{aligned} S(U,V) &= \int \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V dU \\ &= \int \frac{nc_V V}{UV+an^2} dU \\ &= \int \frac{nc_V}{U+a\frac{n^2}{V}} d\left(U + a\frac{n^2}{V}\right) \\ &= nc_V \ln\left(U + a\frac{n^2}{V}\right) + f(V) \end{aligned}$$

e[4]

$$\begin{aligned} S(U,V) &= \int \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U dV \\ &= \int \frac{nR}{V-bn} dV - \int \frac{an^3 c_V}{V(UV+an^2)} dV \\ &= nR\ln(V-bn) + nc_V \ln\left(U + a\frac{n^2}{V}\right) + g(U) \end{aligned}$$

Eguagliando le due equazioni

$$nc_V \ln\left(U + a\frac{n^2}{V}\right) + f(V) = nR\ln(V-bn) + nc_V \ln\left(U + a\frac{n^2}{V}\right) + g(U)$$

si ottiene

$$f(V) = nR\ln(V-bn) + g(U)$$

ne consegue che $g(U)$ deve essere una costante e

$$f(V) = nR\ln(V-bn)$$

per cui alla fine l'espressione dell'Entropia per un gas reale diventa

$$S(U,V) = nR\ln(V-bn) + nc_V \ln\left(U + a\frac{n^2}{V}\right) + c$$

[4] il calcolo dell'integrale

$$\int \frac{dV}{V(UV+an^2)}$$

si fa utilizzando la regola per l'integrale in cui dati $f(x) = A + Bx$ e $g(x) = C + Dx$ vale l'equazione

$$\int \frac{dx}{f(x)g(x)} = \frac{1}{k}\ln\left(\frac{g(x)}{f(x)}\right)$$

con $k = AD - BC$

dove c è una costante arbitraria (non troppo... ma queste considerazioni sono per la fisica statistica). Anche in questo caso, come per l'Entropia dei gas perfetti, l'espressione presenta l'incongruenza della dimensione all'interno del logaritmo, comunque risolvibile nel momento in cui calcoliamo la variazione di Entropia tra due stati termodinamici. Possiamo infine sostituire l'Energia Interna con la temperatura

$$S(T,V) = nR\ln(V-bn) + nc_V\ln(nc_VT) + cost$$

ed ottenere

$$\Delta S = nc_V\ln\frac{T_f}{T_i} + nc_V(\gamma-1)\ln\frac{(V-bn)_f}{(V-bn)_i} = nc_V\ln\frac{T_f(V-bn)_f^{\gamma-1}}{T_i(V-bn)_i^{\gamma-1}}$$

espressione identica all'equazione di Poisson, se si considera il volume efficace al posto di quello misurato.

Vediamo ora il comportamento di un gas reale di Van der Waals nell'area gassosa, dove possiamo utilizzare l'equazione di stato senza incorrere nei problemi che ben conosciamo (soluzioni non fisiche nella zona di transizione di fase, come nella zona di liquido e solido). Nell'esempio in Fig.2 abbiamo espresso l'equazione di stato di una mole di vapore acqueo per una trasformazione isoterma a 400 K (curva blu).

$$p(T_0,V) = \frac{nRT_0}{V-nb} + a\frac{n^2}{V^2}$$

Per disegnare l'equazione di stato per una trasformazione isoenergetica, dobbiamo sostituire T_0 con $T(U_0,V)$ partendo dall'espressione dell'Energia Interna

$$U_0 = nc_VT_0 - a\frac{n^2}{V_0} + cost = nc_VT - a\frac{n^2}{V} + cost$$

da cui

$$T = T_0 - \frac{an}{c_V}\left(\frac{1}{V_0} - \frac{1}{V}\right)$$

e quindi

$$p(U_0,V) = \frac{nR}{V-nb}\left[T_0 - \frac{an}{c_V}\left(\frac{1}{V_0} - \frac{1}{V}\right)\right] + a\frac{n^2}{V^2}$$

in modo da avere lo stesso valore di pressione nel volume V_0 (curva rossa). Analogamente, sfruttando la conoscenza della funzione Entropia $S(T,V)$, possiamo scrivere (eliminando *cost* per non appesantire l'espressione)

$$S_0 = nR\ln(V_0-bn) + nc_V\ln(nc_VT_0) = nR\ln(V-bn) + nc_V\ln(nc_VT)$$

da cui

$$nR\ln(V_0-bn) - nR\ln(V-bn) = nc_V\ln(nc_VT) - nc_V\ln(nc_VT_0)$$

e

$$\ln\frac{T}{T_0} = \frac{R}{c_V}\ln\frac{V_0-bn}{V-bn}$$

e

$$T = T_0 \left(\frac{V_0 - bn}{V - bn} \right)^{\frac{R}{C_V}}$$

(per il vapore acqueo sopra i 100 $°C$, $c_V = 28.03$ J/mol/K) Di nuovo, sostituendo si trova infine

$$p(S_0, V) = \frac{nR}{V - nb} \left[T_0 \left(\frac{V_0 - bn}{V - bn} \right)^{\frac{R}{c_V}} \right] + a \frac{n^2}{V^2}$$

ed il risultato è rappresentato dalla curva nera di figura. Vediamo come la curva ad Energia Interna costante cali più velocemente dell'Isoterma, confermando l'evidenza sperimentale che nell'espansione libera di un gas reale la temperatura diminuisce.

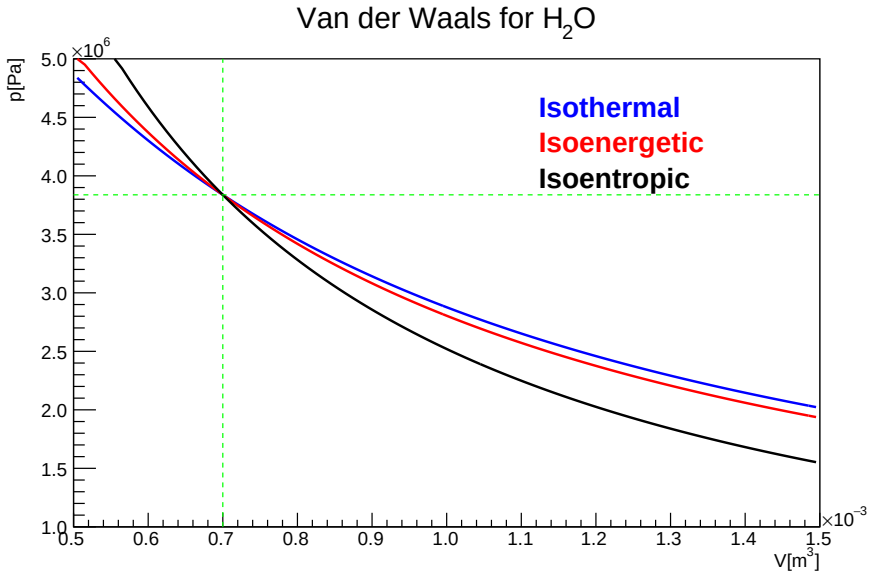

Figura 2: Andamento dell'equazione di Stato di Van der Waals per valori costanti di T (isoterma), U (Isoenergetica) ed S (isoentropica) rispettivamente