

La funzione energia interna nei gas ideali

Si vuole dimostrare che per quei gas i cui stati sono descritti dall'equazione $pV = nRT$ l'energia interna è funzione solo della temperatura. In altri termini si verificherà che in un gas ideale $U = U(T)$. Per far ciò, assumiamo inizialmente il contrario e cioè che in un gas ideale, come in qualsiasi altra sostanza, l'energia interna è funzione di più variabili (che possono essere pressione o volume). Per descrivere gli stati della nostra sostanza disponiamo per l'appunto di tre variabili p, V, T , ciascuna delle quali è per forza funzione delle altre due. Per comodità possiamo servirci della funzione $V = V(p, T)$ ed esprimerne il differenziale totale

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

Fisicamente, quando una sostanza è sottoposta ad una variazione del suo volume, il valore di questa variazione dipenderà dalle condizioni ambientali, e cioè dal valore della pressione e della temperatura durante la compressione e la loro reciproca evoluzione. Sperimentalmente è stato dimostrato che esistono dei coefficienti che aiutano a predire il comportamento di specifiche sostanze durante queste trasformazioni. È doveroso perciò introdurre il *modulo di compressibilità* \wp , per il quale esiste una relazione

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

D'altra parte è anche vero che un corpo sottoposto ad una variazione di temperatura risponde con una variazione del suo volume. Questo comportamento, la cui criticità è caratteristica di ogni sostanza, è per l'appunto descritto da un coefficiente di dilatazione cubica φ per il quale sussiste la relazione

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

Risulta di immediata comodità l'esplicitazione dei coefficienti delle derivate parziali attraverso i coefficienti sopracitati. Si può pertanto riscrivere il differenziale totale

$$dV = -\frac{V}{\wp} dp + \varphi V dT$$

Dal quale si ricavano le espressioni dei differenziali per le altre due variabili

$$dp = \varphi \wp dT - \frac{\wp}{V} dV$$

$$dT = \frac{1}{\varphi V} dV + \frac{1}{\varphi \wp} dp$$

Mantenendo costante ciascuna variabile a turno ed esprimendo i rapporti dei differenziali si possono ricavare i valori specifici rispetto alle diverse trasformazioni che si possono effettuare su di una sostanza. A noi sono già noti i rapporti di variazione volumica in funzione di una variazione di pressione a temperatura costante e in funzione di una variazione di temperatura a pressione costante

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{V}{\wp}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \varphi V$$

Se durante la trasformazione manteniamo costante il volume, dovrà essere $dT = \frac{1}{\alpha \beta} dp$. Per una trasformazione in cui si mantiene costante la temperatura si ricava allo stesso modo $dp = -\frac{\beta}{V} dV$. In definitiva, si ottengono le relazioni

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha V, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \frac{1}{\alpha \beta} \\ \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{1}{\alpha V}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \alpha \beta \end{array} \right.$$

Ci proponiamo ora di ricavare il valore di questi coefficienti per quelle sostanze che obbediscono alla relazione $pV = nRT$ e cioè i gas ideali. Dall'equazione di stato ricaviamo la funzione

$$V(p, T) = \frac{nRT}{p}$$

Mantenendo costante la pressione, la derivata rispetto alla temperatura sarà

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p}$$

In base alle relazioni dei coefficienti trovate in precedenza, si ha che

$$\frac{nR}{p} = \alpha V$$

Allora si ricava il coefficiente α

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

poiché si evince facilmente dall'equazione di stato che $T = \frac{pV}{nR}$.

Esplicitando a scelta un'altra variabile dalla funzione di stato ricaveremo il valore del coefficiente di compressibilità. Sia

$$p(V, T) = \frac{nRT}{V}$$

Considerando una trasformazione isocora, la derivata rispetto alla temperatura sarà

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V} = \alpha \beta$$

Ovvero il modulo di compressibilità assume un valore

$$\beta = \frac{nRT}{V} = p$$

Dunque per un gas ideale i coefficienti di dilatazione volumica e di compressibilità valgono

$$\begin{cases} \varphi = \frac{1}{T} \\ \wp = p \end{cases}$$

Avendo assunto che l'energia interna dei gas ideali sia funzione di più variabili, ovvero

$$U = U(T, V) \quad , \quad U = U(T, p) \quad , \quad U = U(p, V)$$

per queste funzioni varranno i rispettivi differenziali totali

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

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

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p dV$$

Consideriamo ora il primo principio della termodinamica $dQ = dU + p dV$ dove per semplicità e affinità con la definizione di lavoro termodinamico, scegliamo di sostituire la funzione $U = U(T, V)$.

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

D'altra parte è definita *calore specifico a volume costante* la quantità $\frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = c_V$ dove n è il numero di moli. In definitiva il primo principio della termodinamica può essere scritto come

$$dQ = n c_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV$$

Quest'ultima equazione può essere espressa attraverso l'utilizzo dei potenziali termodinamici (rispettivamente: *entalpia, energia libera, potenziale di Gibbs*)

$$H = U + pV \quad , \quad F = U - TS \quad , \quad G = H - TS$$

servendoci della definizione di entropia di un sistema $dS = \frac{dQ}{T} \rightarrow dU = TdS - p dV$

Scriviamo il differenziale di ciascun potenziale

$$dH = d(U + pV) = dU + p dV + V dp = TdS + V dp$$

$$dF = d(U - TS) = dU - S dT - T dS = -S dT - p dV$$

$$dG = d(H - TS) = dH - TdS - SdT = Vdp - SdT$$

$$\begin{cases} dU = TdS - p dV \\ dH = TdS + Vdp \\ dF = -SdT - p dV \\ dG = Vdp - SdT \end{cases}$$

Se l'energia interna è funzione di più variabili allora ognuno dei differenziali trovati dovrà soddisfare questa condizione. Prima di ciò sarà necessario calcolare i valori dei vari coefficienti dei potenziali appena trovati. Iniziamo col mantenere costante la variabile pressione nelle tre equazioni dei potenziali. Ci si accorge che in particolar modo si avrà

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

Se ora assumiamo $T = \text{costante}$ notiamo che

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \quad , \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

Del pari, per una isoentropica

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V \quad , \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$$

Infine, mantenendo costante il volume si ha che

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad , \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$$

Possiamo relazionare i risultati ottenuti

$$\left\{ \begin{array}{l} V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \\ T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \\ p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \\ S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \end{array} \right.$$

Alla luce di ciò, considerando il differenziale dell'energia interna

$$dU = TdS - p dV$$

dove abbiamo dimostrato che $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ e $-p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$, applichiamo il teorema sulla simmetria delle derivate seconde miste, per il principio di integrabilità. In tal modo si ha

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

Ovvero

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

Procedendo in modo analogo, otteniamo le *relazioni di Maxwell*

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \\ \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \\ \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \end{array} \right.$$

Queste equazioni valgono in qualsiasi stato di equilibrio di un sistema pVT .

Ora, in funzione dei potenziali termodinamici abbiamo scritto la variazione infinitesima di energia interna come $dU = TdS - pdV$ dove la variazione di entropia può essere espressa tramite i differenziali totali nelle variabili p, V, T

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

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

Per definizione $dS = dQ/T$ allora

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p$$

Si rammenti che in una trasformazione a volume costante il rapporto tra la quantità di calore scambiato e la conseguente variazione di temperatura è definito come capacità termica $C = nc_V$, mentre nell'isobara questo rapporto vale nc_p . In precedenza però abbiamo definito il calore specifico c_V come rapporto tra variazione di energia interna e variazione di temperatura. Per precisare ciò, iniziamo col dimostrare che l'equivalenza tra calore ed energia interna dipende di fatto dal tipo di trasformazione. Consideriamo dapprima una isocora, dove si avrà $dV = 0$. Dalla definizione di variazione di energia interna e dal primo principio della termodinamica con il termine del lavoro nullo

$$nc_V dT = dQ$$

e abbiamo dimostrato che per una trasformazione a volume costante la capacità termica è anche uguale al rapporto tra calore scambiato e variazione di temperatura.

Consideriamo ora un'isobara, dove il primo principio assume la forma generica

$$nc_V dT + p dV = dQ$$

D'altra parte il differenziale della funzione di stato si può scrivere

$$p dV + V dp = nRdT$$

Pertanto dovrà essere

$$nc_V dT + nRdT - Vdp = dQ$$

Essendo $dp=0$ nella isobara

$$n(c_v + R)dT = dQ$$

Per la facilmente dimostrabile relazione di Mayer $c_p - c_v = R$ si ottiene infine

$$n c_p dT = dQ$$

come volevasi dimostrare. Di conseguenza risulterà naturale riscrivere le relazioni trovate in precedenza

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = \frac{n c_v}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{n c_p}{T}$$

Il differenziale dell'entropia assume la forma più immediata

$$dS = n c_v \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

$$dS = n c_p \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp$$

Ora, dalle relazioni di Maxwell è abbiamo appurato che

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

In virtù di ciò, si sostituisce nel differenziale dell'energia interna

$$dU = T \left[n c_v \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \right] dV - p dV = n c_v dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p \right] dV$$

In questa equazione l'energia interna risulta funzione di temperatura e volume. Ne concludiamo che dovrà esistere un'analogia tra il differenziale totale di $U = U(T, V)$ e l'equazione sopraccitata.

$$dU = n c_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = n c_v dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p \right] dV$$

Dovrà infatti valere l'uguaglianza

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

Dove sappiamo che il coefficiente della derivata parziale assume il valore

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \varphi \wp$$

Detto ciò, dovrà essere vero che

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

Ma in un gas ideale è stato dimostrato che $\varphi = \frac{1}{T}$ e $\wp = p$, andando a sostituire questi valori otteniamo

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

L'energia interna di un gas ideale non può quindi essere funzione del volume, contrariamente alla nostra assunzione iniziale.

Consideriamo ora l'energia interna come funzione $U = U(T, p)$ e ancora l'equazione infinitesimale $dU = TdS - p dV$ dove andiamo a sostituire convenientemente il differenziale per l'entropia

$$dS = n c_p \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp$$

Allora il differenziale della funzione $U = U(T, p)$ può essere eguagliato a

$$dU = T \left[n c_p \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp \right] - p dV$$

$$dU = n c_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp = n c_p dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp - p dV$$

Dalle relazioni di Maxwell

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

Avendo trovato in precedenza che

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

Pertanto sarà

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

Dal valore dei coefficienti ricavati per un gas ideale si ha che

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

Dal differenziale dell'equazione di stato

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp = -V dp - nRdT + V dp$$

In definitiva

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp = -nRdT$$

Ma per la validità di questa equazione è stato assunto $T = \text{costante}$, dovrà necessariamente essere $dT = 0$ pertanto

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0$$

Contrariamente alla nostra assunzione iniziale, l'energia interna non può essere funzione della pressione. Conseguentemente ai risultati ottenuti, anche l'ultimo differenziale totale

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p dV$$

sarà necessariamente eguale a zero.

Si evince quindi che tutte le nostre assunzioni iniziali erano false, e che come volevasi dimostrare, in un gas ideale l'energia interna è funzione solo ed esclusivamente della temperatura.

Questo risultato caratteristico, valido solamente per i gas ideali, è giustificato dalla teoria cinetica

molecolare, secondo la quale $U = \frac{l}{2} N k_B T$ dove l è il numero di gradi di libertà delle molecole ed

N il numero totale di queste ultime, mentre k_B è la costante di Boltzmann. Questo risultato fu

inoltre verificato sperimentalmente fin dal XIX secolo da Joule quando, facendo espandere liberamente un gas da un recipiente ad un altro contenuti in un calorimetro e collegati da un rubinetto, registrava variazioni della temperatura pressoché nulle nel suo termometro.

Nell'espansione libera non si ha variazione di volume, in quanto il gas finisce semplicemente con l'occupare tutto il nuovo volume a disposizione senza compiere lavoro esterno. Per il primo principio della termodinamica $\Delta U = Q$, ma a giudicare dalle variazioni di temperatura registrate, non si ha scambio di calore $Q=0$ e quindi anche $\Delta U=0$. Joule dovette concludere che in una espansione libera a temperatura costante non si ha variazione di energia interna, quest'ultima sarà dunque funzione solo della temperatura.

Matteo Parriciatu