

# Approfondimenti

Rinaldo Rui

ultima revisione:

15 luglio 2024

## 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  $dy/dx$ .

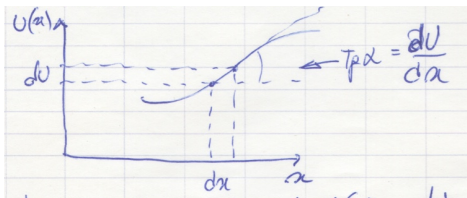


Figura 1: significato geometrico della derivata di una funzione di una variabile

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

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

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

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

dove abbiamo ommesso di indicare esplicitamente le variabili della funzione  $U(x, y, z, \dots)$ . 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.

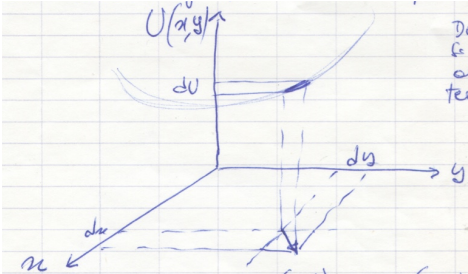


Figura 2: significato geometrico della derivata di una funzione di due variabili

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

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

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

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

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:

$$dU = ncdT$$

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

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

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

E le tre equazioni portano allo stesso risultato.