

Termodinamica

Come accennato nelle slide introduttive a questo modulo, la *termodinamica* è quella disciplina che tratta degli ***scambi di energia e di materia tra sistemi in contatto reciproco***. Nel campo delle Scienze della Terra è proprio lo *strumento* che viene utilizzato per *studiare, predire e interpretare* i ***passaggi di fase*** di minerali in funzione della temperatura (T) e pressione (P); lo ***scambio e la ripartizione di componenti*** (*specie chimiche*) tra fasi minerali diverse; le ***fasi minerali in equilibrio*** (*paragenesi*), insieme con la loro chimica specifica, in date condizioni P/T .

Le origini della termodinamica risalgono a molto indietro nel tempo. Possiamo infatti classificare come *termodinamica* i primissimi studi quantitativi sulle *proprietà dei gas*, vedi [legge di Boyle](#) (1662) o [l'equazione di stato dei gas ideali](#) che già avete visto nei corsi elementari.

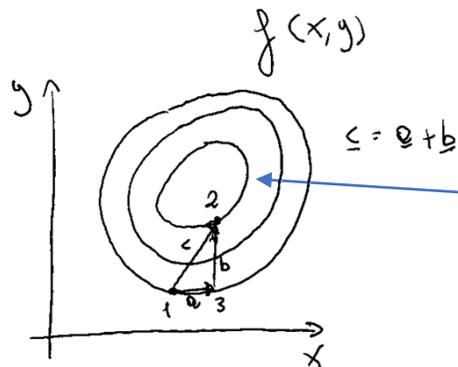
I *gas* hanno sempre giocato un *ruolo protagonista* nello sviluppo della termodinamica, essenzialmente perché con essi era relativamente *facile* fare misure quantitative più o meno accurate su pressioni e volumi (e loro relazioni); molto più facile che non su liquidi o su solidi che si comprimono in misura *impercettibile e non misurabile* con gli strumenti che potevano essere a disposizione dei chimici e fisici di qualche secolo fa.

Inoltre, così come avviene tutt'ora in molte branche della Scienza, molti studi era finalizzati ad applicazioni ingegneristiche per l'industria civile e quella bellica, dove si faceva uso del vapore (quindi un gas) per movimentare macchine e mezzi di trasporto. Non a caso, il *periodo d'oro della termodinamica classica* coincide con la *Rivoluzione Industriale*, con l'avvento della *locomotiva a vapore*, e con le annose *guerre*, competizioni e rivalità tra Francia e Inghilterra.

Alcuni personaggi che oggi danno il nome a importanti *unità di misura*, risalgono a quel periodo: l'inglese *Joule*, lo scozzese *Watt* (ingegnere costruttore di macchine a vapore); poi ci sono i francesi *Fourier*, *Carnot*, *Lagrange* (quest'ultimo ha insegnato anche a Torino) e molti altri che hanno contribuito allo sviluppo della termodinamica, proprio prendendo le mosse dal comportamento dei gas.

Per questo molto del formalismo che si studia in termodinamica viene tutt'oggi sviluppato con riferimento ai gas, per poi essere trasferito con qualche modifica a tutti gli altri sistemi che gassosi non sono (per esempio, alle *rocce*...).

Prima di partire entrando nel merito della termodinamica, assicuratevi di aver ripassato (sulle dispense) l'appendice relativa ai richiami matematici!



Vista l'importanza e l'utilità delle funzioni in più variabili in termodinamica, aggiungo qui qualche considerazione relativamente all'espressione A.4 che trovate nell'appendice delle dispense.

A sinistra avete il grafico schematico di una funzione f che dipende dalle variabili x e y , di cui sono rappresentate delle *curve di livello* (f costante: le tre curve chiuse).

Immaginate di dover esprimere la *variazione* di f passando dal punto **1** al punto **2**: potete farlo seguendo il percorso *diretto* rappresentato dal vettore \underline{c} , oppure seguendo un percorso *composito* dato dalla *somma vettoriale* dei vettori \underline{a} e \underline{b} , passando per il *punto intermedio 3*. Lungo \underline{a} , y è costante; mentre lungo \underline{b} è costante la variabile x .

$$(\Delta f)_c = f(2) - f(1) = f(2) - f(3) + f(3) - f(1)$$

$$= [f(2) - f(3)] + [f(3) - f(1)] =$$

Alla differenza $f(2)-f(1)$ sommate e sottraete la quantità $f(3)$

Alle quantità $[f(2)-f(3)]$ e $[f(3)-f(1)]$ corrispondono rispettivamente le differenze di f lungo \underline{b} e lungo \underline{a}

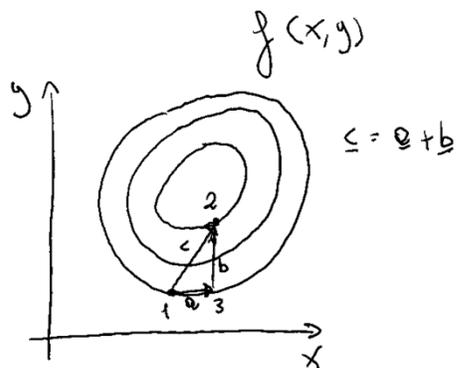
$$= (\Delta f)_b + (\Delta f)_a = \left(\frac{\Delta f}{\Delta y}\right)_x \Delta y + \left(\frac{\Delta f}{\Delta x}\right)_y \Delta x$$

Dividete e moltiplicate ciascun termine per Δy o Δx (i pedici x e y in basso a destra di ogni coppia di parentesi indicano la variabile tenuta *costante*)

$$\Downarrow$$

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy + \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx$$

Passate al limite per Δx e Δy tendenti a zero e avete l'espressione del **differenziale di una funzione in due variabili**



Le quantità $\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x$ e $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y$ vengono dette **derivate parziali**, di f rispetto a y , a x costante, e rispetto a x , a y costante.

$$\begin{aligned} (\Delta f)_c &= f(2) - f(1) = f(2) - f(3) + f(3) - f(1) \\ &= [f(2) - f(3)] + [f(3) - f(1)] \\ &= (\Delta f)_b + (\Delta f)_a = \left(\frac{\Delta f}{\Delta y}\right)_x \Delta y + \left(\frac{\Delta f}{\Delta x}\right)_y \Delta x \end{aligned}$$

\Downarrow

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy + \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx$$

Il differenziale di f è dato dalla somma di due derivate parziali, moltiplicate per i differenziali dx e dy delle variabili da cui f dipende.

ESEMPIO: EQUAZIONE DI STATO DEI
GAS IDEALI

Vediamo qualche esempio di uso di queste espressioni
dei differenziali e delle derivate parziali, applicate al
caso dei gas ideali

$$PV = RT \quad (\text{riferito a 1 mole} \rightarrow n=1)$$

↓

$$P = \frac{RT}{V} \rightarrow P(V, T) = \frac{RT}{V}$$

La pressione (P) è funzione del volume (V) e
della temperatura (T)

P è funzione di V e T

↓

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

Possiamo scrivere il suo differenziale

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\frac{RT}{V^2} \\ \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V} \end{cases}$$

$$\Rightarrow dP = -\frac{RT}{V^2} dV + \frac{R}{V} dT$$

e calcolare facilmente le due derivate parziali coinvolte

Tra l'altro, il coefficiente

$$k = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$$

"INCOMPRESSIBILITÀ" (o BULK MODULUS)

è l'inverso della "COMPRESSIBILITÀ"

Per un gas ideale $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\frac{RT}{V^2}$

da cui

$RT = PV$: EQUAZIONE DI STATO

$$k = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{RT}{V} = \frac{PV}{V} = P$$

⇓

$$k = P$$

Si definisce come **espansione termica** (α) la derivata parziale (divisa per il volume) del volume rispetto alla temperatura, a pressione costante.

$$\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \alpha$$

⇓

GAS IDEALE

Per il gas ideale, $V(P, T)$

$$V = \frac{RT}{P} \rightarrow \alpha = \frac{1}{V} \cdot \frac{R}{P} = \frac{R}{RT} = \frac{1}{T}$$

↑

$$PV = RT$$

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

ESPANSIONE TERMICA DEL
GAS IDEALE

Usando l'espressione A.16 dell'appendice alle dispense, abbiamo:

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

Moltiplichiamo e dividiamo per V

$$-V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \cdot \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Richiamando le espressioni per K e α , possiamo esprimere la derivata della pressione rispetto alla temperatura (a volume costante) proprio come il prodotto di $K \cdot \alpha$

$$\left. \begin{array}{l} \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha \\ -V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = K \end{array} \right\} \rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = K \cdot \alpha$$

\Downarrow

Otteniamo dunque questa espressione generale per dP

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT = -\frac{K}{V} dV + K \alpha dT$$

\Downarrow GAS IDEALE

che, specializzata al caso dei gas ideali, diventa:

$$dP = -\frac{P}{V} dV + \frac{P}{T} dT$$

Per quanto riguarda la *(in)compressibilità (bulk modulus K)*, come ulteriore importante esempio di applicazione della matematica sviluppata in appendice, si provi a seguire il ragionamento della sezione A.2.3 *sull'equazione di stato* di un solido.

Nel caso dei gas (*ideali*) sappiamo che l'equazione di stato a cui obbediscono è $PV=RT$ (riferita a una mole di gas) e questo conduce, come abbiamo visto, a un'espressione per il bulk modulus che è $K=P$. La compressibilità di un gas (*ideale*), che è l'inverso di K , sarà allora $1/P$. Questo vuol dire che al tendere di P a zero, la compressibilità tende a *infinito*. Ovviamente questo risultato *non può essere vero* per un sistema *reale*, soprattutto per un solido (o un liquido) che hanno una compressibilità molto bassa (bulk modulus alto) anche a bassa pressione...

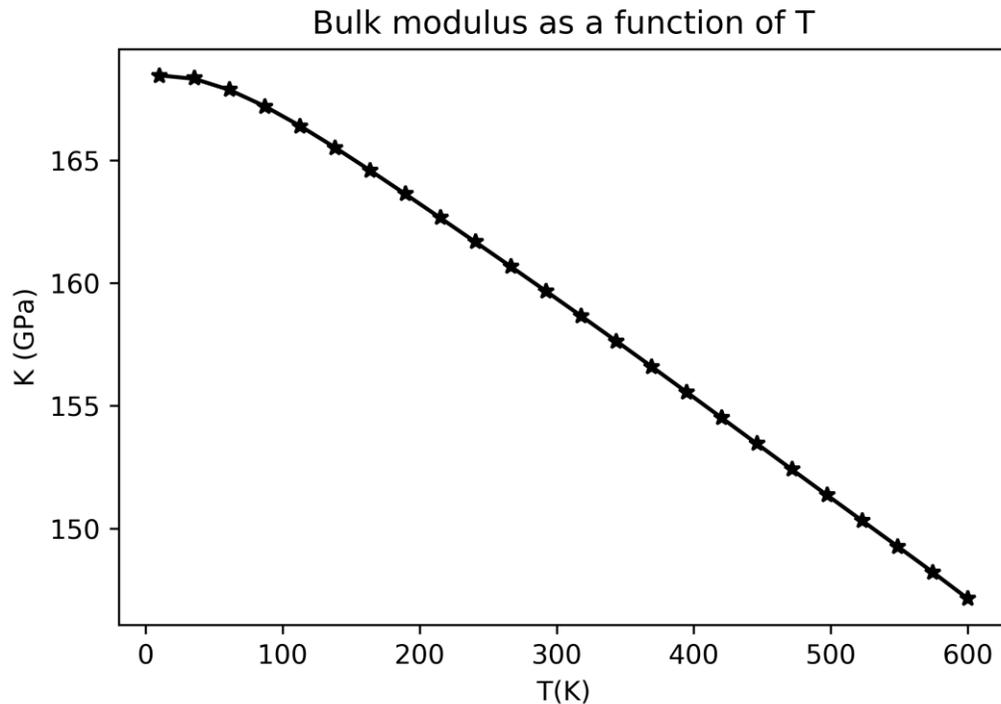
L'idea è quindi quella di ricavare un'equazione di stato per un solido, partendo da un'espressione *fenomenologica* per K : poiché ci aspettiamo che a $P=0$ la *incompressibilità non sia nulla*, ma abbia un valore che poniamo uguale a K_0 e poiché ci aspettiamo anche che all'aumentare della pressione il solido diventi sempre *meno comprimibile*, per cui K *aumenti linearmente* con P (la *dipendenza lineare* di K da P è un *assunto del modello*), secondo un coefficiente K' , poniamo $K=K_0+K'P$.

Si provi ora a seguire l'appendice fino ad arrivare all'equazione A.18 che è *l'equazione di stato di Murnaghan* per un solido.

Dalla definizione di K , si provi a determinare quali siano le sue *dimensioni fisiche* e, quindi, quelle di K_0 e K' .

Si noti che **l'equazione di Murnaghan non è un'equazione termica** nel senso che *non contiene esplicitamente* la variabile *temperatura* (questo a differenza di quanto abbiamo con l'equazione dei gas ideali).

Nella Murnaghan, P è funzione di V e dipende *parametricamente* da K_0 e K' . Nelle applicazioni la dipendenza di P da T per un solido, *usando quell'equazione*, si realizza facendo dipendere K_0 da T : per ogni temperatura abbiamo un K_0 diverso e quindi una diversa $P(V)$.



A sinistra è rappresentato il classico andamento del bulk modulus K_0 con la temperatura. L'esempio si riferisce al caso del *piropo*. A parte la regione di bassa temperatura (fino a circa 150 K), K_0 scende linearmente con T .

$$dK_0/dT \approx -0.055 \text{ GPa/K nella regione lineare}$$

Per il piropo, a $T=300$ K, $K_0=159$ GPa e $K'=4.9$

Si noti l'unità di misura di K_0 : GPa (giga Pascal).
1 GPa = 0.01 Mbar (Mbar: mega bar = 10^6 bar)

Per quanto riguarda l'espansione termica, come visto questa viene espressa attraverso il coefficiente

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Quali sono le dimensioni fisiche di α ?

Abbiamo anche visto che, *per un gas ideale*, $\alpha = 1/T$. Questa espressione ci dice che, in generale, α non è una costante, ma dipende dalla temperatura. L'espressione ricavata per l'espansione termica di un gas ideale, mostra i limiti del modello (appunto del gas ideale) quando si vada a temperature molto basse: in effetti α tende a infinito, quando T tenda a zero (0K), il che non è realistico...

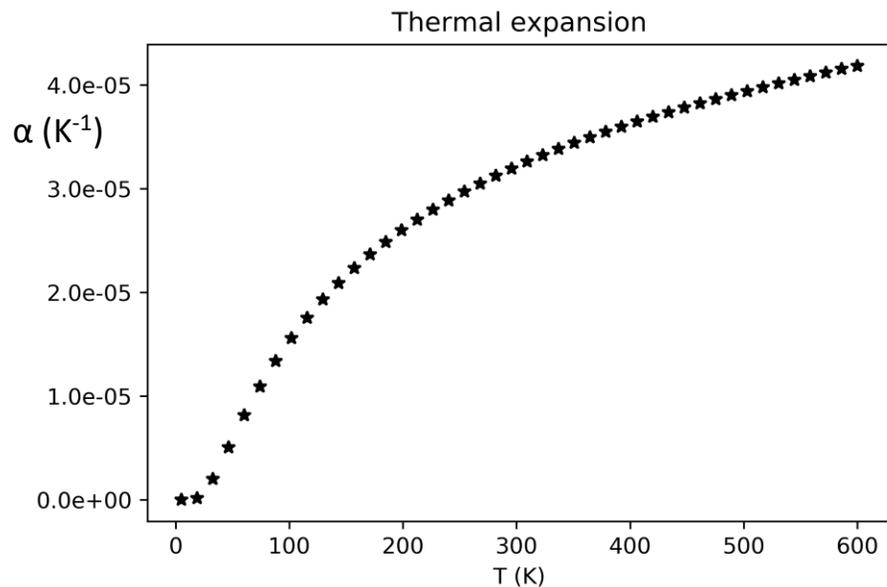
Questo andamento non corretto alle basse temperature (un gas o un solido non hanno un'espansione termica che si comporta in questo modo), non è però dovuto al fatto che si consideri *ideale* il gas (a livello *microscopico*, l'*idealità* starebbe nel non prevedere alcuna *forza di interazione* tra le molecole del gas medesimo), ma all'insorgenza di *effetti di natura quantistica* la cui importanza relativa aumenta al diminuire di T . La situazione è molto simile a quella che avevamo visto nel problema del *corpo nero*, per il quale il trattamento *classico* conduceva alla *catastrofe ultravioletta*; al contrario, la trattazione *quantistica* (dovuta a Planck) riproduceva bene i dati sperimentali. Qui vale la stessa cosa: alle basse temperature il gas ideale non è correttamente descritto entro un quadro *classico*. Alle *alte* temperature (*alte* relativamente allo zero assoluto: -273.15°C) gli effetti *quantistici* perdono di importanza e il trattamento *classico* torna a funzionare. Nel campo delle Scienze della Terra, difficilmente siamo interessati al campo delle basse temperature...

Nella figura sottostante è mostrato, il tipico andamento (*reale*) dell'espansione termica di un *solido* (data in K^{-1}): si tratta in questo caso del *piropo*. L'espansione termica *tende a zero* per T *tendente a zero*.

Molto spesso, $\alpha(T)$ viene *empiricamente* espressa attraverso semplici funzioni *polinomiali* in T per descriverne l'andamento con la temperatura; per esempio

$$\alpha(T) = a + bT + cT^2 + dT^{-1} + eT^{0.5} + \dots$$

dove i coefficienti $a, b, c, d, e...$ sono determinati per *best fit* sui dati misurati di α in un certo intervallo di temperature.



Vedere [qui](#) per un approfondimento sul significato e sulle tecniche di *best fit* (con [esercitazione annessa](#) da eseguirsi nell'ambiente Spyder per chi l'abbia installato sul proprio PC).

Per un esempio di uso del server binder per eseguire programmi python in un Jupyter notebook, senza installare nulla sul proprio PC, vedere [qui](#).

Un fit dell'espansione termica del piropo, tra $T=300$ e 800 K, con un'espressione del tipo:

$$\alpha = a + bT^2 + cT^{-2} + dT^{-1} + eT^{-0.5}$$

fornisce:

$$a=4.68 \cdot 10^{-5}, b=8.50 \cdot 10^{-12}, c=3.84 \cdot 10^{-1}, d=-7.03 \cdot 10^{-3}, e=6.58 \cdot 10^{-5}.$$

Nota α in funzione di T , poiché

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \rightarrow \frac{1}{V} dV = \alpha(T) dT$$

Integrando tra la temperatura T_0 e cui corrisponde il volume V_0 , e la temperatura T e cui corrisponde il volume V , abbiamo:

$$\int_{V_0}^V \frac{1}{V} dV = \int_{T_0}^T \alpha(T) dT \rightarrow \ln \frac{V}{V_0} = \int_{T_0}^T \alpha(T) dT$$

$$V = V_0 e^{\int_{T_0}^T \alpha(T) dT}$$

Se, ad esempio, esprimiamo α come

$$\alpha(T) = a + bT + cT^{-1}$$

$$\int_{T_0}^T \alpha(T) dT = \int_{T_0}^T (a + bT + cT^{-1}) dT =$$

$$= a \int_{T_0}^T dT + b \int_{T_0}^T T dT + c \int_{T_0}^T \frac{1}{T} dT =$$

$$= a(T - T_0) + \frac{1}{2} b (T^2 - T_0^2) + c \ln \frac{T}{T_0}$$

$$V = V_0 e^{\left[a(T - T_0) + \frac{1}{2} b (T^2 - T_0^2) + c \ln \frac{T}{T_0} \right]}$$

In questo modo possiamo calcolarci l'andamento del volume del sistema con la temperatura

Da notare che, nel caso del gas ideale, $\alpha = \frac{1}{T}$

$$\int_{T_0}^T \alpha(T) dT = \int_{T_0}^T \frac{1}{T} dT = \ln \frac{T}{T_0}$$

\Downarrow

$$V = V_0 e^{\ln T/T_0} \equiv V_0 \frac{T}{T_0}$$

\Downarrow

$$\frac{V}{T} = \frac{V_0}{T_0}$$

← che è la legge di Charles dei gas ideali: V/T è costante a pressione costante

Esempio sul caso ideale