

FONDAMENTI MATEMATICI NELLA STABILITÀ TERMODINAMICA: LE TEORIE DI GIBBS E CARATHÉODORY

Umberto Lucia¹

Sunto: Si analizzano i fondamenti matematici della stabilità termodinamica, comparando le teorie di Carathéodory e Gibbs. Si pone in evidenza la loro formulazione complementare.

Abstract: The mathematical fundamentals of the stability theory in thermodynamics are analysed, comparing the theories of Gibbs and Carathéodory. It is pointed out their complementary formulation.

Parole chiave (keywords): Carathéodory, fondamenti matematici della termodinamica, Gibbs, stabilità termodinamica.

¹ SISM - Società Italiana di Storia delle Matematiche, I.T.I.S. "A. Volta", Spalto Marengo 42, 15100 Alessandria, umberto.lucia@istruzione.it

1. INTRODUZIONE

La Termodinamica dell'equilibrio è il presupposto della teorie della Termodinamica lineare e non-lineare. Essa presenta due formulazioni di base che possono essere riassunte come la teoria di Carathéodory e la teoria di Gibbs.

Fondamentale in Termodinamica è la definizione del sistema che si prende in esame per sviluppare la teoria; essi si suddividono in isolati, chiusi o aperti. Un sistema isolato non presenta alcun trasferimento né di energia né di materia con l'esterno, un sistema chiuso, invece, è caratterizzato da uno scambio di energia, ma non di materia, con l'esterno ed infine un sistema aperto presenta sia scambio di materia che di energia con l'esterno. In questo contesto Carathéodory introdusse la definizione di sistema composto per ottenere le condizioni di equilibrio in una teoria nella quale non sono definiti gli stati di non-equilibrio, quale è la Termodinamica dell'equilibrio. Il sistema composto è un sistema isolato suddiviso in sottosistemi² da pareti che permettono il passaggio di energia tra i sottosistemi stessi.

Nella teoria di Carathéodory si considerano solo due tipi di partizioni: (a) una adiabatica, che impedisce il trasferimento del calore, e (b) una diatermica che permette il passaggio del calore, utilizzata per stabilire le condizioni di equilibrio termico.

Nella teoria di Gibbs, invece, le partizioni possibili sono in numero maggiore per comprendere anche criteri di equilibrio non necessariamente vincolati solo dalle condizioni termiche del sistema. Infatti in aggiunta alle partizioni (a) e (b) si considerano anche (c) una partizione semipermeabile, che impedisce il passaggio di determinati costituenti, e (d) una permeabile che consente il passaggio della materia tra i sottosistemi. Inoltre le partizioni (c) e (d) sono diatermiche (b).

Per stabilire le condizioni di equilibrio si prende in esame un sistema composto in cui si è operata una partizione diatermica in due sottosistemi e nel quale i sottosistemi sono completamente caratterizzati dalle pressioni P_1 e P_2 e dai volumi V_1 e V_2 . La condizione di equilibrio deve essere espressa per mezzo di una relazione che dipende solamente dalle proprietà dei sottosistemi stessi. Nella teoria di Ca-

² Carathéodory introduce una partizione del sistema isolato in sottosistemi per mezzo delle "pareti" e sviluppa una teoria che permetta di stabilire le condizioni di equilibrio tra i sottosistemi. Questo approccio è anche alla base della teoria di Gibbs.

rathéodory questa relazione equivale ad imporre l'equilibrio termico³ tra le temperature empiriche:

$$T_1(P_1, V_1) = T_2(P_2, V_2) \quad (1)$$

Dopo aver stabilito la condizione di equilibrio occorre prendere in considerazione i tipi di processi che intervengono sul sistema esaminato; in questo contesto si può operare la suddivisione in processi quasi-statici, cioè che si realizzano attraverso una successione continua di stati di equilibrio⁴, e non-statici, negli altri casi.⁵

2. LA TEORIA DI CARATHÉODORY

Nella teoria di Carathéodory l'energia interna è definita solo in termini meccanici, mentre il calore rappresenta un concetto derivato il cui significato è legato alla Prima Legge della Termodinamica. Quest'ultima, infatti, esprime il principio di conservazione dell'energia per sistemi soggetti a scambio di calore. Per una qualsiasi trasformazione l'energia interna E è una funzione di stato⁶, mentre il lavoro L ed il calore Q non lo sono⁷. L'espressione matematica del primo principio della termodinamica è che la somma algebrica delle variazioni elementari di L e di Q è il differenziale esatto E , ed il suo significato fisi-

³ L'equilibrio termico può essere esteso a qualsiasi numero di sottosistemi perché soddisfa la proprietà transitiva: "se due sottosistemi sono in equilibrio termico con un terzo sottosistema, essi sono tutti in equilibrio termico tra loro".

⁴ Quasi-statico viene usato come equivalente di reversibile, al fine di prendere in considerazione quelle trasformazioni che presentano variazioni di pressione che avvengono in un tempo inferiore a quello di risposta del sistema; queste sono approssimabili con trasformazioni reversibili.

⁵ Non-statico viene usato come equivalente di irreversibile.

⁶ Matematicamente questo significa che la funzione energia interna E , se differenziata, conduce ad un differenziale esatto (d) e l'integrale di questo è indipendente dal cammino termodinamico seguito dalla trasformazione per passare dallo stato iniziale a quello finale, ma dipende solo dagli estremi dell'intervallo di integrazione.

⁷ Matematicamente questo significa che le funzioni lavoro L e calore Q , se differenziate, conducono ad un differenziale non-esatto (δ) cioè l'integrale di questo dipende dal cammino termodinamico γ seguito dalla trasformazione per passare dallo stato iniziale a quello finale. I soli casi in cui il lavoro risulta un differenziale esatto sono le trasformazioni adiabatiche e quelle isocore.

co consiste nell'esprimere in modo generale il principio di conservazione dell'energia; allora si ha:

$$dE = \delta L + \delta Q \quad (2)$$

L'energia interna è una grandezza additiva e, nei processi termodinamici, occorre considerarne le variazioni causate da ogni fenomeno, compreso il lavoro necessario per la costituzione della superficie di separazione, che si genera per contatto o per la presenza di fasi differenti, tra due sistemi. In genere tale energia può non essere considerata perché, essendo proporzionale alla superficie di contatto, essa risulta piccola in confronto ai termini energetici proporzionali ai volumi⁸.

La prima legge presenta il limite di non fornire informazioni sulla direzione in cui il processo avviene in quanto lo stato iniziale e quello finale sono tra loro fisicamente equivalenti. La seconda legge della termodinamica, quindi, svolge il ruolo di completare la descrizione fisica di un sistema e delle trasformazioni termodinamiche che intervengono su di esso; infatti la seconda legge può essere considerata come una legge della “impossibilità” che permette di stabilire se un processo può o no realizzarsi. Il fondamento di tale legge si trova nel principio di Clausius secondo il quale “è impossibile realizzare una trasformazione il cui unico effetto sia il trasferimento di calore da una sorgente a temperatura inferiore ad un'altra a temperatura superiore”, ed in quello equivalente di Kelvin-Planck secondo cui “è impossibile realizzare una macchina termica il cui unico effetto finale sia di produrre lavoro scambiando calore con una sola sorgente”. Carathéodory dimostrò, facendo uso delle proprietà matematiche delle equazioni Pfaffiane, che la temperatura assoluta è un denominatore integrante per δQ , così la seconda legge può essere espressa come l'impossibilità di raggiungere stati arbitrariamente vicini ad un determinato stato per mezzo di un processo adiabatico. È così possibile introdurre la definizione di entropia totale di un sistema composto per un processo quasi-statico, cioè:

⁸ L'energia superficiale viene trascurata se il rapporto tra volume e superficie dei sistemi è una quantità grande.

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} \quad (3)$$

La generalizzazione ai processi non-statici permette di rilevare che se l'entropia, durante una trasformazione, aumentasse in certi casi e diminuisse in altri, sarebbe sempre possibile raggiungere un qualunque stato vicino a quello iniziale per mezzo di un processo adiabatico, ma questo non è ammissibile perché contraddice il principio di Carathéodory. In conseguenza si ottiene che l'entropia deve essere una funzione monotona non-decrescente.

3. LA TEORIA DI GIBBS

Nella teoria di Gibbs si procede affinché non compaia ulteriormente in forma esplicita la variazione elementare del calore nell'espressione analitica (2) della prima legge e questo si realizza sostituendo il differenziale della (3) nella (2), ottenendo per un processo quasi-statico⁹:

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{PdV}{T} \quad (4)$$

Nella equazione (4) le grandezze indipendenti sono l'energia interna ed il volume, ma se la trasformazione è non-singolare il ruolo delle variabili dipendenti ed indipendenti nelle equazioni di stato può essere scambiato; nella (4) i termini $(1/T)$ e (P/T) si ricavano dalle equazioni di stato:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= g_1(E, V) \\ \frac{P}{T} &= g_2(E, V) \end{aligned} \quad (5)$$

⁹ L'espressione è stata ottenuta nel caso particolare del lavoro di compressione $dL = - P dV$, ma può essere generalizzato considerando i termini come numeri algebrici.

con la condizione:

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{T} \right)_E = \left(\frac{\partial}{\partial E} \frac{P}{T} \right)_V \quad (6)$$

che rappresenta la condizione di esattezza ed integrabilità per l'entropia, se il dominio di integrazione è connesso. Integrando la (4) per mezzo della condizione (6) si ottiene l'equazione fondamentale:

$$S = S(E, V) \quad (7)$$

da cui si ricavano per differenziazione le equazioni di stato (5):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V &= \frac{1}{T} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E &= \frac{P}{T} \end{aligned} \quad (8)$$

e la conoscenza delle (8) è equivalente alla conoscenza completa del sistema termodinamico.

Nella teoria di Gibbs appare evidente la differenza tra grandezze estensive ed intensive: le grandezze estensive caratterizzano il sistema termodinamico, mentre quelle intensive l'interazione tra sistema e mondo esterno. Per i sistemi isolati le variabili estensive devono essere invarianti additivi e da questo si deriva l'equazione di Gibbs:

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \sum_i \frac{\mu_i}{T} dm_i \quad (9)$$

dove μ_i sono i potenziali chimici, o energie libere di Gibbs, specifici dei componenti ed m_i le masse. Le grandezze che non vengono esplicitate nella teoria classica dell'equilibrio sono dette variabili pseudo-termodinamiche e sono nulle nello stato di equilibrio.

Applicando nella teoria di Gibbs il concetto di sistema composto si ritrova la condizione di equilibrio termico (1), la condizione che le

grandezze estensive siano invarianti additivi ed infine quella di equilibrio meccanico:

$$P_1 = P_2 \quad (10)$$

È possibile stabilire anche l'ordine in cui si possono realizzare i differenti tipi di equilibrio; infatti potendosi stabilire un flusso termico indipendentemente dal trasferimento di materia, allora deve realizzarsi prima l'equilibrio termico e poi quello chimico.

Inoltre il criterio di stabilità di Gibbs afferma che in un sistema isolato l'energia libera $F = U - TS$ tende ad un minimo per U costante, che equivale ad affermare che l'entropia S tende ad un massimo ad energia costante. Questo principio di massimo per l'entropia è un principio di equilibrio differenziale e viene applicato per determinare le condizioni di equilibrio e di stabilità.

4. CONCLUSIONI

Nella termodinamica dell'equilibrio, il principio fondamentale per determinare l'equilibrio e la stabilità di un sistema isolato le cui grandezze estensive siano invarianti additivi è che la funzione di stato entropia sia monotona non-decrescente, come dimostrato da Carathéodory, ed inoltre che essa debba raggiungere il suo massimo, come dimostrato da Gibbs. In questo principio le due formulazioni risultano complementari tra loro, in quanto pur partendo da un differente approccio nell'analisi dei sistemi, giungono a definire la condizione di stabilità per mezzo della proprietà di estremo (massimo) della stessa funzione di stato, l'entropia.

BIBLIOGRAFIA

- [1] BEJAN A. (1988) Heat transfer-based reconstruction of the concepts and laws of classical Thermodynamics, *J. Heat Transfer, Transaction of the ASME*, 20, 243-249.
- [2] CALLEN H. (1972) *Termodinamica*, Tamburini Editore, Milano.
- [3] DE GROOT S.R., MAZUR P. (1962) *Non equilibrium thermodynamics*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam.
- [4] GYARMATI I. (1970) *Non-equilibrium thermodynamics*, Springer-Verlag, Berlin.
- [5] HOLMAR J.P. (1980) *Thermodynamics*, McGraw-Hill Book Company, New York.
- [6] KESTIN J. (1976) The Second Law of Thermodynamics, Benchmark Papers on Energy, Vol.5, Dowden, Hutchinson & Ross, Inc., Halsted Press, London.
- [7] LAVANDA B.H. (1980) *Termodinamica dei Processi Irreversibili*, Liguori Editore, Napoli.
- [8] LUCIA U. (1995) Mathematical consequences of the Gyarmati's principle in Rational Thermodynamics, *Il Nuovo Cimento*, B20, 10, 1227-1235.
- [9] SERTORIO L. (1991) *Thermodynamics of complex systems*, World Scientific Publishing Company, London.
- [10] TRUESDELL C. (1984) *Rational Thermodynamics*, Springer-Verlag, Berlino.
- [11] VAN WYLEN G.J., SONNTAG R.E. (1985) *Fundamental of classical Thermodynamics*, John Wiley & Sons, New York.