

Esempi di calcolo differenziale

Indice generale

Introduzione.....	2
Scenario di lavoro.....	3
Ciclo infinitesimo di Carnot.....	3
Derivate parziali.....	6
Esempi di calcolo differenziale.....	8
Approssimazione orizzontale.....	8
Approssimazione verticale.....	10
Approcci alternativi.....	12
Macchina frigorifera.....	13
Confronto tra infinitesimi.....	15
Conclusioni.....	17
Appendice.....	18
Bibliografia.....	19

Introduzione

In fisica si utilizza spesso un approccio al calcolo infinitesimale meno rigoroso rispetto alla matematica. Ad esempio, invece di scrivere esplicitamente i limiti del rapporto incrementale o gli sviluppi in serie di Taylor, i fisici ragionano graficamente sul modello in esame e lo approssimano "ad occhio" con grandezze infinitesime. Questo approccio presenta alcune ambiguità, e se applicato in modo scorretto può condurre a risultati errati.

Iniziamo con il precisare i punti principali della metodologia:

- Si rappresentano graficamente gli elementi del sistema, scegliendo un **punto di riferimento**, ovvero uno stato identificato dalle variabili $X_1 \dots X_n$
- Si identificano graficamente gli incrementi infinitesimali delle varie grandezze rispetto al punto di riferimento, ovvero gli **infinitesimi** $dX_1 \dots dX_n$
- Si decide quali sono gli **infinitesimi di ordine superiore** (ovvero quelli che possono essere trascurati) e si sviluppa il problema coerentemente con questa scelta

Il primo passaggio non dovrebbe presentare alcuna difficoltà. Gli altri due invece introducono una certa ambiguità, perché dobbiamo decidere *quali* sono gli infinitesimi trascurabili, senza ricorrere al formalismo matematico.

Esempio: Consideriamo un ciclo di Carnot infinitesimale

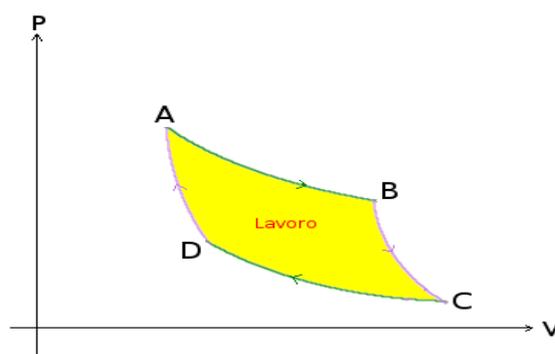


Figura 1: ciclo di Carnot infinitesimale di un generico sistema

In questo caso, se scegliamo A come punto di riferimento, le coordinate (X_1, X_2, X_3) sono i valori P, V, T del punto A, ovvero: $P = P_A, V = V_A, T = T_A$. Non è però immediato come scegliere gli incrementi dP, dV e dT . Nei prossimi capitoli discuteremo alcune delle opzioni possibili.

Scenario di lavoro

Prima di applicare il calcolo differenziale dobbiamo precisare il contesto di lavoro, ovvero scegliere uno scenario in cui applicare l'analisi differenziale. Tra i numerosi scenari possibili scegliamo di analizzare il comportamento dell'energia interna $U(P,V,T)$ di un gas reale (quindi non faremo ricorso all'equazione di stato dei gas perfetti). Lo studio astratto della funzione $U(P,V,T)$ è infatti un argomento cardine dei **potenziali termodinamici**: quando si introducono grandezze come l'entalpia, l'energia libera di Gibbs o quella di Helmholtz, si calcolano le derivate parziali del tipo $\delta U/\delta X_i$ (con ad esempio $X_1 = P$, $X_2 = V$, $X_3 = T$) allo scopo di ottenere informazioni sulla funzione $U(P,V,T)$, inizialmente incognita.

Alcune di queste derivate parziali sono però difficili da misurare sperimentalmente, per cui si preferisce esprimerle in funzione di altre grandezze. Ad esempio, per un sistema termodinamico qualsiasi, la derivata dell'energia interna U rispetto al volume (a temperatura costante) può essere espressa come:

$$(I) \quad (\delta U/\delta V)_T = T \cdot (\delta P/\delta T)_V - P$$

Nei prossimi capitoli vedremo come è possibile ottenere questa espressione usando il calcolo differenziale.

Ciclo infinitesimo di Carnot

Allo scopo di esprimere le derivate parziali $\delta U/\delta X_i$ in funzione di altre grandezze, analizziamo un ciclo di Carnot infinitesimale. Ciò significa applicare il calcolo differenziale al modello di figura 1 (vedasi pagina precedente), dove le trasformazioni $A \rightarrow B$, $B \rightarrow C$ ecc. vanno intese come *trasformazione infinitesimali*.

Iniziamo con lo scegliere il **punto di riferimento**, che può essere uno qualsiasi dei punti A, B, C, D di figura 1. Poiché tale decisione è arbitraria scegliamo il punto A , per cui d'ora innanzi le grandezza P, V, T saranno riferite ad A , ovvero fissiamo $P = P_A$, $V = V_A$ e $T = T_A$.

Il secondo passaggio consiste nell'identificare gli **incrementi** dP , dV e dT . Consideriamo ad esempio le seguenti due opzioni:

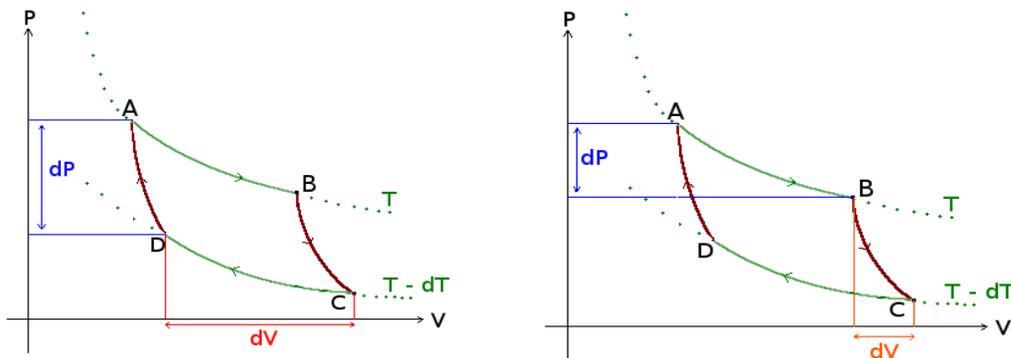


Figura 2: due possibili scelte degli incrementi dP e dV

La prima domanda potrebbe essere:

perché non abbiamo scelto dP tale da avere $dP = dP_{AC}$? Oppure $dV = dV_{AC}$?

A rigore tali scelte sarebbero corrette, ma quel che conta è scegliere qualcosa che sia **utile** allo scopo della nostra analisi. In altre parole: dobbiamo sapere a priori *cosa* vogliamo ottenere, in modo da scegliere degli incrementi dP , dV e dT utili allo scopo. In questo caso, siccome vogliamo approssimare il ciclo di Carnot attraverso delle trasformazioni elementari (due **isoterme** e due **adiabatiche**), abbiamo scelto dP , dV tali da corrispondere ad una singola trasformazione. La scelta $dP = dP_{AC}$ significherebbe associare il differenziale dP a *due* trasformazioni, ovvero all'insieme dell'**isoterma** $A \rightarrow B$ e dell'**adiabatica** $B \rightarrow C$. Come vedremo nelle prossime pagine, affinché sia possibile studiare il comportamento della funzione $U(P,V,T)$, le scelte di figura 2 sono quelle più utili ai fini dell'obiettivo.

Ciò non risolve però l'ambiguità, perché non ci dice *come* scegliere tra le due opzioni di figura 2. Anzi, il dubbio rimane: sono entrambe corrette? E se sono entrambe valide, *quale* dobbiamo usare? Per rispondere osserviamo che le due opzioni corrispondono rispettivamente a due modi diversi di approssimare un ciclo di Carnot infinitesimale:

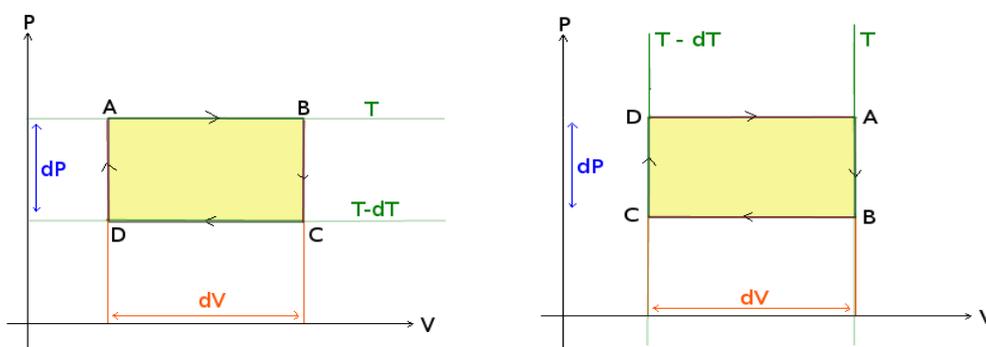


Figura 3: schematizzazione delle due approssimazioni di figura 2

Per comodità chiameremo "approssimazione orizzontale" il rettangolo di sinistra, e "approssimazione verticale" il rettangolo di destra. Si ha infatti:

- Approssimazione orizzontale: significa assumere che in figura 2 sia $dP_{AD} > dP_{DC}$, che equivale a dire $dP_{AC} = dP_{AD} + dP_{DC} \approx dP_{AC}$, cioè $dP_{DC} \approx 0$. In pratica è come assumere che i tratti marroni (*adiabatiche*) siano più "verticali" di quelli verdi (*isoterme*), per cui le *isoterme* sono approssimate da *isobare*, ovvero da rette orizzontali
- Approssimazione verticale: significa assumere che in figura 2 sia $dP_{AD} < dP_{DC}$, cioè che $dP_{AC} = dP_{AD} + dP_{DC} \approx dP_{DC}$, cioè $dP_{AD} \approx 0$. In pratica è come assumere che i tratti verdi (*isoterme*) siano più "verticali" di quelli marroni (*adiabatiche*), per cui le *isoterme* possono approssimate da *isocore*, ovvero da rette verticali

Chiaramente, se fossimo a conoscenza della vera "forma" del ciclo elementare, sarebbe facile capire quale delle due è l'approssimazione corretta. Ma siccome il comportamento del sistema è incognito, questa informazione potrebbe al più essere uno dei *risultati* della nostra analisi, quindi non può essere scelta come ipotesi di lavoro.

Un esperto di termodinamica potrebbe non porsi la domanda, perché nella maggior parte dei casi l'espansione del gas che avviene durante un'isoterma è di più importante di quella che avviene durante l'adiabatica, per cui "è apparentemente ovvio" che sia $dV_{DC} > dV_{AD}$, da cui $dP_{AD} > dP_{DC}$ e quindi, $dP_{AB} \approx dP_{DC} \approx 0$. Si potrebbe perciò dedurre che "durante l'isoterma la pressione è costante a meno di infinitesimi di ordine superiore". Da ciò seguirebbe che l'approssimazione "orizzontale" è quella corretta (opzioni a sinistra in figura 2 e 3).

Ma è sempre vero? Ad esempio, nel caso di un gas ideale, quando il volume del sistema è molto piccolo e la pressione molto grande, i grafici di figura 2 si collocano in una zona dove le isoterme sono molto verticali, per cui viene difficile pensare che gli incrementi dP_{AB} e dP_{DC} siano trascurabili. In questo caso sembra quindi che l'approssimazione "verticale" sia quella corretta.

Quest'ultima osservazione complica la questione, perché adesso il problema non riguarda solo come scegliere l'approssimazione corretta (o migliore), ma addirittura capire se la scelta dipende dal punto di lavoro, ovvero se l'approssimazione migliore dipende dalla scelta del punto A. Per rispondere a questa domanda facciamo un passo indietro e affrontiamo il problema dal punto di vista matematico.

Derivate parziali

Per risolvere il problema della scelta degli incrementi $dX_1 \dots dX_n$ occorre ragionare sul *significato* di derivata parziale. Ricordiamo che il nostro obiettivo è studiare il comportamento dell'energia interna $U(P,V,T)$ rispetto a variazioni infinitesimali dP , dV e dT , ovvero trovare le relazioni tra le varie diverse derivate parziali del tipo $\delta U / \delta X_i$. In altre parole si tratta di trovare le derivate parziali di una funzione del tipo:

$$\mathbf{U}: \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}$$

$$\mathbf{U}: P,V,T \rightarrow U(P,V,T)$$

in generale è lecito assumere l'esistenza di una *equazione di stato* che leghi tra loro i valori ammissibili delle variabili P,V,T , come avviene ad esempio nel caso dei gas ideali (dove vale $PV = nRT$), anche se tale equazione di stato resta implicita. In questo caso si dice che le variabili P,V,T non sono libere di variare in tutto \mathbb{R}^3 ma devono muoversi lungo un **vincolo**, ovvero lungo una *varietà differenziale*. Dal punto di vista pratico ciò significa che, anche se il legame tra P,V,T è ignoto, la presenza del vincolo permette di definire *localmente* una funzione \mathbf{f} tale che

$$\mathbf{f}: \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}$$

$$\mathbf{f}: P,V \rightarrow T = f(P,V)$$

Lo stesso dicasi per le altre variabili (ovvero si può pensare a funzioni $\mathbf{g}: P,T \rightarrow V$ e $\mathbf{h}: V,T \rightarrow P$). Ciò significa che possiamo scegliere una qualsiasi delle variabili P,V,T e pensarla come se fosse l'immagine di una funzione del tipo $f(x,y): \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}$, ovvero come alla "quota" associata ad una funzione delle altre due variabili. Possiamo perciò immaginare che i valori di T siano rappresentabili in qualche modo tracciando delle "linee di livello" nel piano PV :

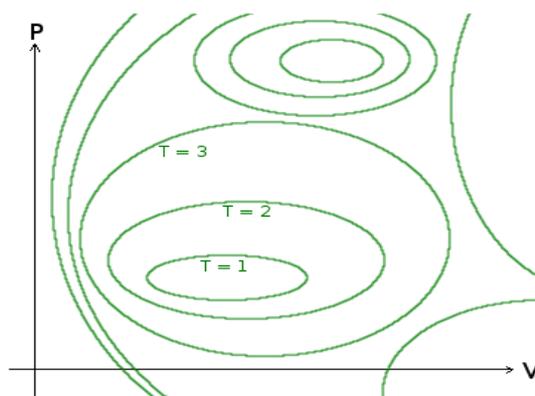


Figura 4: rappresentazione di un ipotetico vincolo tra le variabili P,V,T

L'esistenza del vincolo permette di esprimere anche P come funzione di V, T (cioè $P = P(V, T)$) oppure V come funzione di P, T (cioè $V = V(P, T)$), perciò possiamo visualizzare graficamente le varie derivate parziali. Ad esempio, la derivata parziale di P rispetto a T (con V costante) vale:

$$(\partial P / \partial T)_V = dP/dT \quad (\text{dove } dP, dT \text{ sono scelti lungo un tragitto a } \textit{volume} \text{ costante})$$

che può essere pensato come il rapporto tra l'incremento dP e la variazione di temperatura dT nella trasformazione $A \rightarrow A'$ (figura 5), perché lungo tale percorso il volume resta costante.

Analogamente, la derivata parziale:

$$(\partial V / \partial T)_P = dV/dT \quad (\text{dove } dV, dT \text{ sono scelti lungo un tragitto a } \textit{pressione} \text{ costante})$$

può essere pensata come il rapporto tra l'incremento dV e la variazione di temperatura dT nella trasformazione $B \rightarrow B'$ (figura 5), calcolato lungo un tragitto a pressione costante.

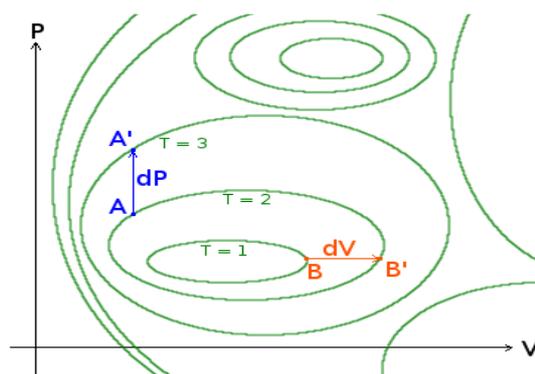


Figura 5: rappresentazione grafica di alcune derivate parziali

In entrambi i casi infatti la temperatura varia di un differenziale dT , che nel primo caso può essere pensato pari a $dT=T_3-T_2$, mentre nel secondo caso si ha $dT=T_2-T_1$.

Ribadiamo che la rappresentazione di figura 5 è intesa solo ad aiutare la visualizzazione delle derivate seconde, poiché a rigore le isoterme di figura 4 e 5 andrebbero intese infinitamente vicine tra loro, per cui le differenze $T_3 - T_2$ oppure $T_2 - T_1$ sono in realtà variazioni infinitesimali della temperatura (ovvero coincidono, per definizione, con l'incremento dT).

Esempi di calcolo differenziale

Adesso che abbiamo visto come interpretare graficamente le diverse derivate parziali possiamo applicare il calcolo differenziale al nostro modello (cioè un ciclo infinitesimo di Carnot) e rispondere alle domande poste all'inizio della trattazione. Iniziamo con l'analizzare il ciclo di Carnot infinitesimo usando l'approssimazione "orizzontale", ovvero approssimando le **isoterme** come **isobare** e le **adiabatiche** come **isocore**.

Approssimazione orizzontale

Consideriamo il *ciclo di Carnot infinitesimo* di figura 6, ovvero un ciclo tra due **isoterme** molto vicine tra loro, aventi rispettivamente temperatura T e $T-dT$. Scegliere l'approssimazione orizzontale equivale ad approssimare le **isoterme** come **isobare** e le **adiabatiche** come **isocore**.

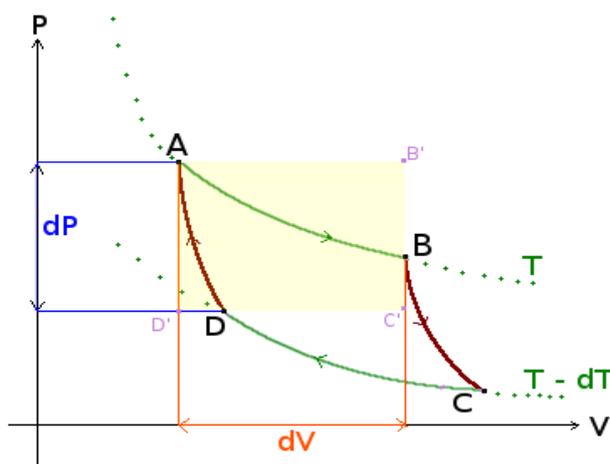


Figura 6: approssimazione "orizzontale" di un ciclo di Carnot infinitesimo

Il rettangolo **giallo** $AB'C'D'$ identifica l'approssimazione $dP \times dV$ di questo modello. L'area racchiusa dal ciclo rappresenta il lavoro meccanico compiuto durante il ciclo ($\Theta W = dP \cdot dV$).

Dalla definizione di rendimento di una macchina di Carnot si scrive [2]:

$$\eta = \Theta W / \Theta Q_c \quad \rightarrow \quad \Theta W = \eta \cdot \Theta Q_c$$

Dove ΘQ_c è il calore ceduto al sistema dalla sorgente calda. Dall'espressione del rendimento di una macchina ideale si trova che:

$$\eta = 1 - (T_f / T_c) = 1 - (T - dT) / T = dT / T$$

per cui l'espressione ∂W si può scrivere:

$$\partial W = \eta \cdot \partial Q_c = (dT/T) \cdot \partial Q_c \quad \rightarrow \quad \partial W = dP \cdot dV = (dT/T) \cdot \partial Q_c$$

Avendo scelto di associare dP alla trasformazione **adiabatica** $A \rightarrow D$, e di approssimare tale **adiabatica** con un'**isocora**, la grandezza dP rappresenta la variazione di pressione δP rispetto ad una variazione di temperatura δT per un processo a volume costante:

$$dP = (\delta P / \delta T)_V \cdot dT$$

da cui si ottiene:

$$dP \cdot dV = (\delta P / \delta T)_V \cdot dT \cdot dV = (dT/T) \cdot \partial Q_c \quad \rightarrow \quad (\delta P / \delta T)_V \cdot dV = \partial Q_c / T$$

ovvero:

$$\partial Q_c = T \cdot (\delta P / \delta T)_V \cdot dV \quad (\text{calore infinitesimo ceduto al sistema dalla sorgente calda})$$

Poiché ∂Q_c è il calore ceduto dalla sorgente calda, esso coincide con il calore scambiato lungo l'**isoterma** $A \rightarrow B$. Durante tale processo si ha $P \approx P_A$ (perché il punto A è lo stato di riferimento delle coordinate P, V, T) per cui possiamo scrivere:

$$dU_{AB} = \partial Q_c - \partial W_{AB} \quad \rightarrow \quad dU_{AB} = T \cdot (\delta P / \delta T)_V \cdot dV - P \cdot dV$$

dove, per definizione di **isoterma** (T costante), la variazione di energia interna dU_{AB} lungo il tratto $A \rightarrow B$ si può scrivere:

$$dU_{AB} = (\delta U / \delta V)_T \cdot dV$$

Unendo le due ultime espressioni si ottiene:

$$(\delta U / \delta V)_T \cdot dV = T \cdot (\delta P / \delta T)_V \cdot dV - P \cdot dV$$

che fornisce la relazione già annunciata, ovvero:

$$\mathbf{(I) \quad (\delta U / \delta V)_T = T \cdot (\delta P / \delta T)_V - P}$$

Approssimazione verticale

Proviamo ora a ripetere i passaggi del capitolo precedente nel caso dell'approssimazione verticale. Come già visto, ciò equivale ad approssimare le **adiabatiche** come **isobare** e le **isoterme** come **isocore**.

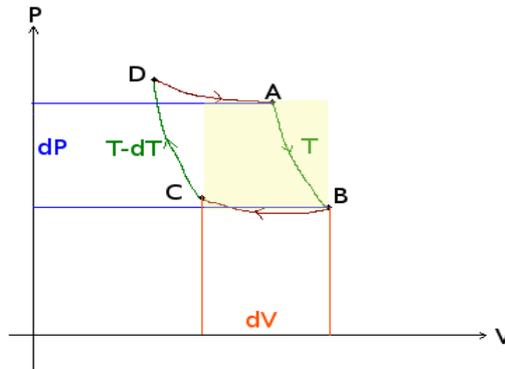


Figura 6: approssimazione "verticale" di un ciclo di Carnot infinitesimale

Dove il rettangolo **giallo** rappresenta la nuova approssimazione $dP \times dV$ (diversa dalla precedente). Proviamo a ripetere il ragionamento che ha permesso di esprimere la quantità $(\delta U / \delta V)_T$ in funzione di altre grandezze (vedasi "Ciclo orizzontale"). Trattandosi di una macchina termica (rendimento $\eta = \partial W / \partial Q_c$) i primi passaggi sono gli stessi del capitolo precedente, per cui si ottiene:

$$\partial W = \eta \cdot \partial Q_c = (dT/T) \cdot \partial Q_c \quad \rightarrow \quad \partial W = dP \cdot dV = (dT/T) \cdot \partial Q_c$$

La differenza rispetto a prima è che adesso abbiamo associato dP alla trasformazione **isoterma**, e approssimato tale **isoterma** con un'**isocora**. La grandezza dP quindi **non** può essere associata alla variazione di pressione δP rispetto alla variazione di temperatura δT , perché durante un'**isoterma** la temperatura non cambia ($dT = 0$). In altre parole, siccome abbiamo scelto in modo diverso gli spostamenti dP, dV, dT , questa volta non possiamo scrivere:

$$dP = (\delta P / \delta T)_v \cdot dT \quad (\text{sbagliato, perché } dP \text{ corrisponde ad un } dT \text{ nullo})$$

Questa è la principale differenza rispetto all'approssimazione precedente. In questo caso gli spostamenti dP, dV, dT identificano infatti un'altra derivata parziale, perché lo spostamento dT è adesso associato alla trasformazione **adiabatica**, da cui $dT \neq 0$ se e solo se quando $dV \neq 0$. Perciò la derivata parziale identificata dall'approssimazione "verticale" è quella associata alla variazione dV rispetto a dT a pressione costante (**adiabatica** $B \rightarrow C$), ovvero:

$$dV = (\delta V / \delta T)_P \cdot dT$$

da cui si ottiene

$$dP \cdot dV = dP \cdot (\delta V / \delta T)_P \cdot dT = (dT/T) \cdot \Theta Q_c \quad \rightarrow \quad dP \cdot (\delta V / \delta T)_P = \Theta Q_c / T$$

ovvero:

$$\Theta Q_c = T \cdot (\delta V / \delta T)_P \cdot dP \quad (\text{calore infinitesimo ceduto dalla sorgente calda al sistema})$$

Poiché ΘQ_c è il calore ceduto dalla sorgente calda, esso coincide con il calore scambiato lungo l'**isoterma** A → B. Questa volta durante tale processo si ha $V \approx V_A$, per cui applicando il primo principio della termodinamica all'**isoterma** A → B si ottiene:

$$dU_{AB} = \Theta Q_c - \Theta W_{AB} \quad \rightarrow \quad dU_{AB} = T \cdot (\delta V / \delta T)_P \cdot dP - \Theta W_{AB}$$

dove, per definizione di isoterma (T costante), la variazione di energia interna dU lungo il tratto A → B si può scrivere:

$$dU_{AB} = (\delta U / \delta P)_T \cdot dP$$

Unendo le due ultime espressioni si ottiene:

$$(\delta U / \delta P)_T \cdot dP = T \cdot (\delta V / \delta T)_P \cdot dP - \Theta W_{AB}$$

Se ipotizziamo che si possa scrivere $\Theta W_{AB} = V \cdot dP$ (**vedi appendice**) si avrebbe:

$$\text{(II)} \quad (\delta U / \delta P)_T = T \cdot (\delta V / \delta T)_P - V$$

mentre nel caso dell'approssimazione "orizzontale" avevamo trovato:

$$\text{(I)} \quad (\delta U / \delta V)_T = T \cdot (\delta P / \delta T)_V - P$$

Ciò risponde alla domanda iniziale, ovvero: quale delle approssimazioni discusse in figura 2 e 3 è corretta? La risposta è entrambe, perché tutto dipende da *quali* derivate parziali vogliamo mettere in relazione tra loro: a seconda di come scegliamo dP, dV, dT si trovano derivate parziali diverse, quindi la scelta di dP, dV, dT dipende perciò da quello che vogliamo ottenere.

Approcci alternativi

Come visto sopra, il fatto che sia possibile scegliere in modo diverso gli incrementi infinitesimali $dX_1 \dots dX_n$ delle variabili $X_1 \dots X_n$ significa che ciascuna opzione corrisponde ad una diversa scelta delle *derivate parziali* che entrano in gioco. Quindi, una volta scelti gli incrementi $dX_1 \dots dX_n$, si dovrebbe giungere sempre allo stesso risultato. Ma cosa succede se cambiamo la relazione tra punto di riferimento e incrementi infinitesimali?

Ad esempio, se consideriamo l'**approssimazione verticale** di figura 6, nulla vieta di collocare il punto di riferimento A in alto a sinistra (invece che in alto a destra). Ciò equivale a scegliere $T_f = T$ e $T_c = T + dT$, mentre nel caso precedente (figura 6) si aveva l'opposto, ovvero: $T_c = T$ e $T_f = T - dT$. Qual è la differenza tra le due scelte?

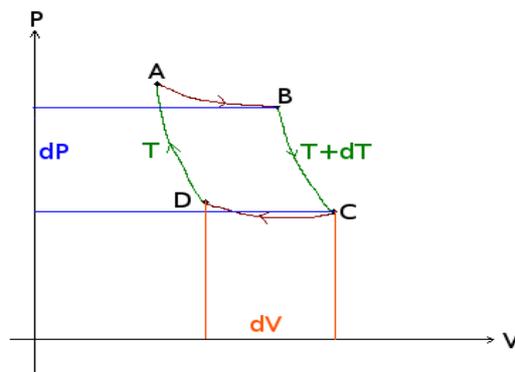


Figura 7: approssimazione verticale "alternativa" (vedasi figura 6)

Riportiamo direttamente il risultato di questa scelta (senza ripetere tutti i passaggi):

$$(II)_{bis} \quad (\delta U / \delta P)_T = (T + dT) \cdot (\delta V / \delta T)_P - (V + dV)$$

Questa formula sembra diversa dalla precedente, perché le espressioni II e II_{bis} sono apparentemente differenti. In realtà dobbiamo ricordare che il calcolo differenziale è solo un modo di gestire i rapporti incrementali per $dX_i \rightarrow 0$, per cui il risultato va interpretato assumendo tutte le grandezze dX_i vadano a zero. Perciò, al momento di calcolare i limiti dei rapporti incrementali per $dX_i \rightarrow 0$, termini come dV e $dT \cdot (\delta V / \delta T)_P$ diventano infinitesimali di ordine superiore rispetto agli altri e vanno trascurati. La II_{bis} diventa quindi:

$$(II) \quad (\delta U / \delta P)_T = T \cdot (\delta V / \delta T)_P - V$$

identica alla precedente. Questo risultato conferma che l'unica cosa che conta è come approssimiamo il modello infinitesimale (ad esempio: verticale o orizzontale?), mentre le altre opzioni sono irrilevanti ai fini del risultato finale (com'era logico aspettarsi).

Macchina frigorifera

Per completezza riportiamo il risultato che si otterrebbe utilizzando l'*approssimazione verticale* nel caso di un ciclo **antiorario**. Ciò significa che il modello scelto approssima il ciclo di una macchina frigorifera (lavoro ΘW negativo e calore ΘQ_f positivo, perché "entra" nel sistema), per cui alcuni dei passaggi sono diversi.

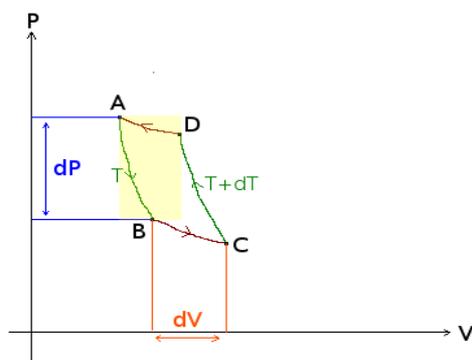


Figura 8: ciclo verticale anti-orario (macchina frigorifera)

In questo caso l'area racchiusa dal ciclo rappresenta il lavoro meccanico **consumato** durante un ciclo ($|\Theta W| = dP \cdot dV$). Dalla definizione di rendimento di una macchina di Carnot si può scrivere [2]:

$$\zeta = Q_f / |W| \quad \rightarrow \quad |\Theta W| = \Theta Q_f / \zeta$$

Dove ΘQ_f è il calore sottratto dal sistema dalla sorgente fredda (positivo per convenzione). Dall'espressione del rendimento di una macchina ideale si trova:

$$\zeta = T_f / (T_c - T_f) = T / (T + dT - T) = T / dT$$

per cui l'ultima espressione $|\Theta W|$ si può scrivere:

$$|\Theta W| = \Theta Q_f / \zeta = (dT/T) \cdot \Theta Q_f \quad \rightarrow \quad |\Theta W| = dP \cdot dV = (dT/T) \cdot \Theta Q_f$$

in questo caso la variazione di volume dV è associata alla trasformazione **adiabatica** da B ad C, perciò dV rappresenta la variazione di volume δV rispetto ad una variazione di temperatura δT per un processo a pressione costante (approssimazione di un **adiabatica** come **isobara**):

$$dV = (\delta V / \delta T)_p \cdot dT$$

da cui si ottiene:

$$dP \cdot dV = dP \cdot (\delta V / \delta T)_P \cdot dT = (dT/T) \cdot \partial Q_f \quad \rightarrow \quad dP \cdot (\delta V / \delta T)_P = \partial Q_f / T$$

ovvero:

$$\partial Q_f = T \cdot dP \cdot (\delta V / \delta T)_P \quad (\text{calore infinitesimo che il sistema sottrae alla sorgente fredda})$$

Poiché ∂Q_f è il calore sottratto alla sorgente fredda, esso coincide con il calore scambiato lungo l'**isoterma** $A \rightarrow B$. Durante tale processo si ha $V = V_A \approx V_B$ (approssimazione di un'**isoterma** come **isocora**) per cui possiamo scrivere:

$$dU_{AB} = \partial Q_f - \partial W_{AB} \quad \rightarrow \quad dU_{AB} = T \cdot dP \cdot (\delta V / \delta T)_P - \partial W_{AB}$$

dove, per definizione di **isoterma** (T costante), la variazione di energia interna dU_{AB} lungo il tratto $A \rightarrow B$ si può scrivere:

$$dU_{AB} = (\delta U / \delta P)_T \cdot dP$$

Unendo le due ultime espressioni si ottiene:

$$(\delta U / \delta P)_T \cdot dP = T \cdot dP \cdot (\delta V / \delta T)_P - \partial W_{AB}$$

Se ipotizziamo che valga $\partial W_{AB} = V \cdot dP$ (**vedi appendice**) si ottiene:

$$\mathbf{(II) \quad (\delta U / \delta P)_T = T \cdot (\delta V / \delta T)_P - V}$$

Che coincide con quanto trovato nei casi precedenti. Ciò conferma ancora una volta che l'unica condizione a fare la differenza è la scelta degli incrementi $dX_1 \dots dX_n$. Una volta fissato il punto di riferimento e deciso come "orientare" tali incrementi rispetto ad esso, il risultato sarà lo stesso per qualsiasi scelta delle altre opzioni disponibili.

Esempio: se si approssima il ciclo infinitesimale di una macchina frigorifera con il modello "orizzontale" visto nei primi capitoli, si trova nuovamente l'espressione I. Lasciamo tale esercizio al lettore (suggerimento: scegliere come punto A l'angolo in basso a sinistra nel ciclo di Carnot).

Confronto tra infinitesimi

Durante l'analisi di un ciclo di Carnot infinitesimo ci siamo posti la seguente domanda: se il ciclo infinitesimo viene realizzato per alte pressioni e bassi volumi, le iperboli delle curve **isoterme** sono quasi verticali, per cui durante la trasformazione $A \rightarrow B$ la variazione dP_{ISOTERMA} potrebbe essere più importante di quella che avviene durante le **adiabatiche**. Perciò non è detto che la variazione dP_{AB} sia un infinitesimo *trascurabile* rispetto alla variazione dP_{BC} della trasformazione **adiabatica**.

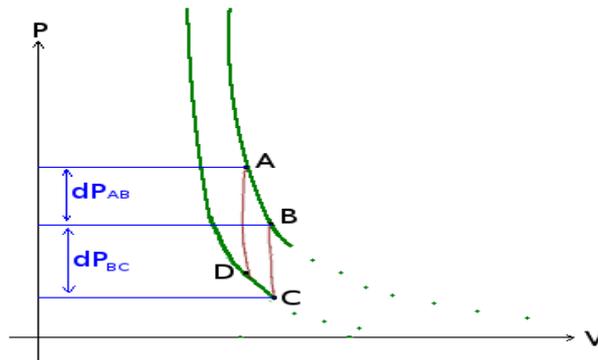


Figura 9: quale dei due infinitesimi è di ordine superiore?

Se vogliamo rispondere in modo rigoroso dobbiamo calcolare i differenziali delle due curve. Ciò significa rinunciare all'approccio generale e scegliere un sistema specifico, altrimenti le relazioni tra P e V restano incognite. Proviamo perciò ad analizzare il problema nel caso di un **gas ideale**. In questo caso per un'**isoterma** (iperbole) si ha:

$$dP_{\text{ISOTERMA}} = -(c/V^2) \cdot dV \quad (\text{derivata di una generica iperbole } P(V) = c/V)$$

mentre lungo un'**adiabatica**, ricordando che per i gas ideali vale $P \cdot V^\gamma = \text{costante}$, si ha:

$$dP_{\text{ADIABATICA}} = -(\gamma c/V^{\gamma+1}) \cdot dV \quad (\text{derivata della funzione } P(V) = c/V^\gamma \text{ delle adiabatiche})$$

dove γ è definito come $\gamma = c_p / c_v$ (per i gas ideali). Il parametro γ vale $5/3$ per i gas monoatomici e $7/5$ per quelli biatomici, quindi possiamo assumere che γ sia un numero compreso tra 1 e 2. L'esponente del differenziale $dP_{\text{ADIABATICA}}$ vale quindi:

$$1 < \gamma < 2 \quad \rightarrow \quad 2 < (\gamma + 1) < 3$$

Se indichiamo con t l'esponente del termine $dP_{\text{ADIABATICA}}$ (ovvero $t = \gamma + 1$) gli ordini degli infinitesimi in gioco diventano (a meno di costanti moltiplicative):

$$dP_{\text{ISOTERMA}} \sim -1/V^2 \cdot dV$$

$$dP_{\text{ADIABATICA}} \sim -1/V^t \cdot dV$$

$$\text{con} \quad 2 < t < 3$$

che fornisce due risultati diversi a seconda del valore della variabile V , ovvero:

$$\text{se } V > 1 \quad \rightarrow \quad 1/V^2 > 1/V^t \quad \rightarrow \quad dP_{\text{ISOTERMA}} > dP_{\text{ADIABATICA}}$$

$$\text{se } V < 1 \quad \rightarrow \quad 1/V^2 < 1/V^t \quad \rightarrow \quad dP_{\text{ISOTERMA}} < dP_{\text{ADIABATICA}}$$

che conferma quanto detto nelle prime pagine: quando le **isoterme** sono molto verticali ($V < 1$) non è corretto approssimare una trasformazione **isoterma** con un'**isobara**, per cui un ciclo di Carnot infinitesimale andrebbe approssimato in modo "verticale" e non "orizzontale" (vedasi figure 2 e 3). Questa conclusione è però poco utile, per almeno due motivi:

- Abbiamo analizzato il problema assumendo di conoscere le equazioni di stato del sistema (in questo caso $PV=nRT$ e $P \cdot V^t = \text{costante}$). Ciò corrisponde a mettere dei vincoli **specifici** sulla funzione $U(P,V,T)$, per cui l'analisi non ha più valore generale
- La misura del volume dipende dalla scelta dell'unità di misura, per cui la condizione $V < 1$ ha poco significato in termini fisici

L'ultima osservazione (ovvero la condizione $V < 1$) è un "campanello d'allarme" che suggerisce che qualcosa sia sbagliato in questa analisi. Infatti nel confronto tra infinitesimi abbiamo attribuito al volume V il ruolo di variabile indipendente e alla pressione P quello di variabile dipendente (perché abbiamo scritto dP in funzione di dV). Quest'approccio non è corretto, perché quando si lavora con le derivate parziali tutti gli incrementi $dX_1 \dots dX_n$ dovrebbero essere *indipendenti* tra loro.

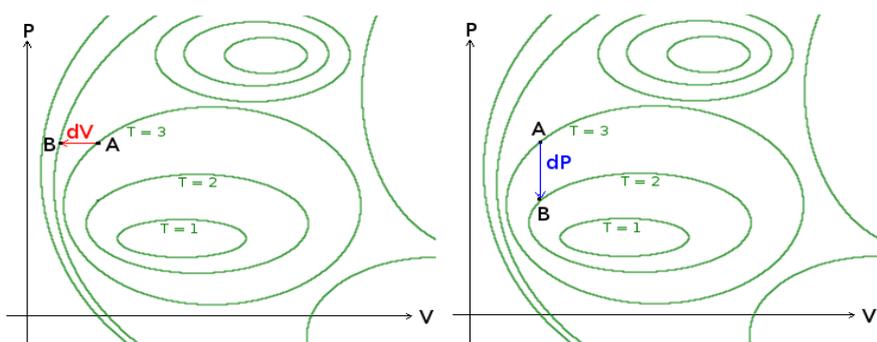


Figura 10: scelta della derivate parziale

In altre parole, non è corretto dire che abbiamo approssimato un ciclo di Carnot infinitesimale con dei rettangoli $dV \times dP$, perché in realtà abbiamo fatto l'opposto, ovvero: siamo **noi** ad aver fissato gli incrementi dV , dP di figura 3 e poi interpretato tali rettangoli come dei ciclo di Carnot infinitesimali. Una volta fissato il punto di riferimento A , siamo *noi* a decidere se vogliamo calcolare la derivata parziale $(\delta V/\delta T)_P$ (dP costante, a sinistra in figura 10) oppure la derivata parziale $(\delta P/\delta T)_V$ (dV costante, a destra in figura 10). Quindi non dobbiamo chiederci se la nostra scelta approssima bene un modello, perché non c'è alcun modello da approssimare. Infatti, per un sistema generico, *non* è detto che le sue isoterme siano rappresentabili da iperboli, in quanto l'associazione tra isoterma e iperbole è conseguenza dell'equazione di stato $PV = nRT$ (non valida in generale).

Ecco perché i dubbi posti all'inizio di questo documento sono semplicemente "domande mal poste": quando si studiano le derivate parziali di una generica $U(P,V,T)$ dobbiamo "dimenticarci" del comportamento del sistema fisico e ragionare solo in termini matematici, senza pensare frasi del tipo "ma quando le isoterme sono molto verticali, avrà senso approssimarle come isobare?". Se invece assumiamo di conoscere già le relazioni tra le variabili P,V,T , allora il calcolo differenziale è "viziato" dalle nostre conoscenze, e perde di validità generale.

Conclusioni

Finché il calcolo differenziale riguarda funzioni di una sola variabile non vi è alcuna ambiguità, ovvero possiamo sempre scrivere espressioni del tipo:

$$dy = df(x) \approx f'(x) \cdot dx \quad (\text{a meno di infinitesimi di ordine superiore})$$

Al contrario, quando abbiamo a che fare con funzioni di più variabili, siamo *noi* a dover scegliere quale derivata parziale vogliamo far entrare in gioco, e quindi spetta a *noi* scegliere come "orientare" gli incrementi $dX_1 \dots dX_n$. Ad ogni scelta degli incrementi $dX_1 \dots dX_n$ corrisponderà una diversa derivata parziale. Dopo aver fatto questa scelta è più facile capire qual è il modello fisico ad essa associato. Ovviamente è corretto anche fare il contrario, ovvero partire dal modello fisico e individuare le derivate parziali associate, ma ciò richiede un po' di attenzione. Quindi è normale che agli occhi del profano i procedimenti discussi nei primi capitoli appaiano come dei "giochi di prestigio": chi li ha "scoperti" per primo aveva già in mente quali derivate parziali voleva tirare in ballo, per cui il modello di partenza (ovvero: approssimazione "orizzontale" o "verticale") era stato scelto *ad hoc* proprio per utilizzare la derivata parziale ad esso associato.

Appendice

In occasione dello studio della "approssimazione verticale" di un ciclo di Carnot infinitesimale abbiamo applicato il I° principio della termodinamica all'isoterma A → B:

$$dU_{AB} = \partial Q_C - \partial W_{AB} \rightarrow dU_{AB} = T \cdot (\delta V / \delta T)_P \cdot dP - \partial W_{AB}$$

dove abbiamo scritto:

$$\partial W_{AB} = V \cdot dP$$

che è sbagliata! Infatti nell'approssimazione verticale le isoterme sono approssimate da isocore, e durante un'isocora il lavoro di espansione è pari a zero (il punto di applicazione delle forze esterne non cambia) per cui $\partial W_{AB} = 0$. La scelta di scrivere

$$\partial W_{AB} = V \cdot dP$$

è stata fatta perché al momento della nostra analisi ([Maggio 2022](#)) nessun testo né altro esperto è riuscito a confermare che la relazione II:

$$(II) \quad (\delta U / \delta P)_T = T \cdot (\delta V / \delta T)_P - V$$

sia errata. Anzi: tale relazione funziona bene per i gas ideali. Al contrario, se assumiamo $\partial W_{AB} = 0$ si ottiene la relazione:

$$(II)_{bis} \quad (\delta U / \delta P)_T = T \cdot (\delta V / \delta T)_P$$

che se applicata ad un gas ideale ($V = nRT/P$) fornisce:

$$(\delta V / \delta T)_P = [\delta(nRT/P) / \delta T]_P = nR/P$$

da cui si avrebbe $(\delta U / \delta P)_T = nRT/P = V$, mentre per un gas ideale dovrebbe essere $(\delta U / \delta P)_T = 0$. Quest'ultimo risultato si ottiene se invece si utilizza la II, perché si ha:

$$(\delta U / \delta P)_T = nRT/P - V = V - V = 0.$$

Chiunque abbia la risposta può scrivermi a adriani@altervista.org.

Bibliografia

[1] Stefano Adriani, *Potenziali Termodinamici*, 2022

<http://adriani.altervista.org/author/notes.php>

[2] Stefano Adriani, *Primo principio della Termodinamica*, 2022

<http://adriani.altervista.org/author/notes.php>

[3] Stefano Adriani, *Secondo principio della Termodinamica*, 2022

<http://adriani.altervista.org/author/notes.php>