

Relazioni di Maxwell

Indice generale

Premessa.....	2
Derivate parziali.....	2
Energia interna di un gas.....	4
Gas ideale.....	6
Gas reale.....	8
Relazioni di Maxwell.....	9
Entalpia.....	10
Energia di Helmholtz.....	11
Energia di Gibbs.....	12
Approfondimenti.....	13
Energia interna e pressione.....	14
Conclusioni.....	16
Bibliografia.....	18

Premessa

I presenti appunti assumono le seguenti conoscenze pregresse:

- Nozioni fondamentali di matematica, fisica e chimica
- I° principio e II° principio della termodinamica
- Potenziali termodinamici (Entalpia, Helmholtz, Gibbs)
- Calcolo differenziale e derivate parziali

Per una rapida consultazione di queste propedeuticità rimandiamo ai testi in bibliografia.

Derivate parziali

Le relazioni di Maxwell non sono né un'estensione né un corollario della termodinamica classica, ma un modo diverso di approcciare l'argomento. La situazione assomiglia alla differenza tra meccanica classica (Galileo, Newton ecc.) e meccanica razionale (Lagrange, Hamilton ecc.): entrambe le discipline studiano gli stessi fenomeni, ma in modo diverso.

Prima di affrontare le relazioni di Maxwell, vediamo come è possibile usare il calcolo differenziale di una generica funzione di più variabili (ovvero le derivate parziali della funzione) per ottenere informazioni sulla funzione stessa.

Consideriamo ad esempio la funzione energia interna **U**, che nella termodinamica classica è quasi sempre lasciata implicita. Un modo di trovare l'espressione esplicita di U (per un certo sistema) consiste nel misurare sperimentalmente le *variazioni* di U *rispetto* alle altre variabili interne X_1, \dots, X_n (che nel caso di un gas ideale sono P, V, T), ovvero misurare il valore delle derivate parziali del tipo $\delta U / \delta X_i$. Ad esempio, per un gas ideale vale:

$$(\delta U / \delta V)_T = 0 \quad (\text{derivata parziale rispetto a } V, \text{ a temperatura costante})$$

infatti è possibile far espandere un gas ideale molto lentamente ($P \cdot V = \text{costante}$) senza variarne la temperatura, e quindi l'energia interna [2]. Si capisce quindi che, se fosse possibile misurare le derivate parziali del tipo $\delta U / \delta X_i$ per *tutte* le variabili X_1, \dots, X_n , si potrebbero "integrare" tali derivate e trovare l'espressione esplicita della funzione $U(X_1, \dots, X_n)$.

Nella pratica però è difficile misurare le derivate per alcune specifiche variabili X_i . Un modo di aggirare il problema consiste nello riscrivere le formule della termodinamica classica in termini delle derivate parziali: ciò permette di esprimere quelle derivate $\delta U/\delta X_i$ che sono "difficili da misurare" in funzione di altre grandezze, di più facile misurazione.

Esempio: dal I° principio della termodinamica e dalla definizione di entropia si ha, per una trasformazione infinitesimale e reversibile (se il lavoro è solo volumetrico):

$$(I) \quad dU = \delta Q - \delta W = T \cdot dS - P \cdot dV \quad (\text{perché } dS = \delta Q/T \text{ per trasformazioni reversibili})$$

la quale ci dice che il sistema ammette un'equazione di stato (anche se ignota) che esprime U in funzione delle **variabili naturali** S, V , ovvero $\mathbf{U} = U(S, V)$, da cui:

$$dU = (\delta U/\delta S)_V \cdot dS + (\delta U/\delta V)_S \cdot dV$$

che confrontata con l'espressione I fornisce:

$$(II) \quad (\delta U/\delta S)_V = T$$

$$(III) \quad (\delta U/\delta V)_S = -P$$

La prima relazione permette di definire la temperatura \mathbf{T} come la derivata parziale dell'energia U rispetto all'entropia S (per un processo a volume costante). La seconda relazione permette invece di misurare la derivata $(\delta U/\delta V)_S$ senza doversi "inventare" un modo di variare il volume V mantenendo costante l'entropia S : il valore di tale derivata è infatti semplicemente il negativo della pressione P . Abbiamo così espresso una derivata parziale $\delta U/\delta X_i$ "difficile da misurare" (in questo caso: $(\delta U/\delta V)_S$) in funzione di una variabile interna di facile misurazione, ovvero la pressione.

La relazione III ci dice inoltre un'altra cosa: siccome la pressione è sempre positiva, si avrà sempre $(\delta U/\delta V)_S < 0$, ovvero: affinché un sistema possa espandersi ($\delta V > 0$) in maniera *reversibile* senza variare la propria entropia, la sua energia interna U deve diminuire ($\delta U < 0$).

Le espressioni II e III sono un primo esempio di **relazioni di Maxwell**. Prima di dimostrare le altre relazioni di Maxwell, vediamo come si può ricavare l'espressione esplicita dell'energia interna U là dove sia nota un'equazione di stato, usando il calcolo differenziale. Successivamente troveremo lo stesso risultato usando le relazioni di Maxwell.

Energia interna di un gas

Vediamo come utilizzare lo studio delle derivate parziali per ricavare l'espressione esplicita dell'energia interna U di un gas. Come già detto, per un gas ideale vale:

$$(\delta U / \delta V)_T = 0$$

nel caso di un gas reale è invece difficile misurare sperimentalmente tale derivata.

Proviamo ad aggirare il problema con il calcolo differenziale. Si consideri un *ciclo di Carnot infinitesimo*, ovvero un ciclo tra due isoterme molto vicine tra loro, aventi rispettivamente temperatura T e $T-dT$. L'area racchiusa dal ciclo rappresenta il lavoro meccanico compiuto durante il ciclo ($\Theta W = dP \cdot dV$), che viene assunto solo volumetrico. Dalla definizione di rendimento di una macchina di Carnot si può scrivere [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, avente temperatura T . Dall'espressione del rendimento di una macchina ideale si trova:

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

per cui l'ultima espressione ΘW si può scrivere:

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

la variazione di pressione dP può essere approssimata (a meno di infinitesimi di ordine superiore) con una trasformazione isocora da A ad D' . In pratica ciò significa approssimare il ciclo di Carnot con il rettangolo giallo $AB'C'D'$ di figura 1 [5].

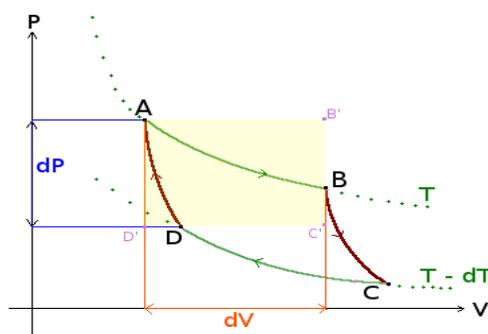


Figura 1: approssimazione di un ciclo di Carnot infinitesimale

Approssimare l'adiabatica $A \rightarrow D$ come isocora $A \rightarrow D'$ significa che possiamo interpretare la grandezza dP come la variazione di pressione δP rispetto ad una variazione di temperatura δT per un processo a volume costante [5]:

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

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:

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

Poiché ∂Q_c è il calore assorbito 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 il riferimento degli incrementi dV , dP) 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 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:

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

ovvero:

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

che risolve il problema della misura della derivata parziale $(\delta U / \delta V)_T$, perché le grandezze al secondo membro sono in genere di facile misurazione. Il termine $(\delta P / \delta T)_V$ si ottiene infatti misurando la variazione di pressione in funzione della temperatura a volume costante, per cui basta scaldare il sistema in un recipiente con pareti rigide. Tale processo è in genere molto più

semplice che misurare sperimentalmente la variazione di energia interna in funzione di una variazione di volume a temperatura costante.

Se si ripete il ragionamento qui sopra considerando un diverso ciclo infinitesimale, approssimando le adiabatiche come isobare, e le isoterme come isocore, si trova invece [5]:

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

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

che mettono in relazione tra loro altre derivate parziali. Purtroppo non è chiaro quale delle due espressioni (la V o la V_{alt}) sia quella corretta (vedi conclusioni) !?!

Nota: le relazioni V e V_{alt} non sono verificate da altri autori, per cui non andrebbero usate. Nell'ambito di questo documento la loro presunta validità è irrilevante al fine delle conclusioni, per cui l'incertezza sulla correttezza della loro dimostrazione può essere trascurata.

Gas ideale

Per un gas ideale, la termodinamica classica fornisce le relazioni:

$$\partial Q = n \cdot c_v \cdot dT \quad e \quad \partial Q = n \cdot c_p \cdot dT$$

le quali, se il sistema non compie lavoro, corrispondono alle espressioni "dU = n · c_v · dT" e "dU = n · c_p · dT". Possiamo quindi scrivere (se $\partial W = 0$):

$$(\delta U / \delta T)_v = n \cdot c_v \quad e \quad (\delta U / \delta T)_p = n \cdot c_p$$

Fin qui nulla di nuovo, perché abbiamo semplicemente espresso le formule della "termodinamica classica" in termini di derivate parziali. Vediamo adesso come ottenere lo stesso risultato usando un approccio più astratto, ovvero partendo dall'espressione IV del capitolo precedente. Scrivendo la pressione P come nRT/V si ottiene:

$$(\delta P / \delta T)_v = nR/V$$

che sostituita nella IV diventa:

$$(\delta U / \delta V)_T = T \cdot (\delta P / \delta T)_v - P = nRT/V - P = 0$$

ovvero abbiamo "riscoperto" quanto già sapevamo, ovvero che per un gas ideale vale la:

$$(\delta U / \delta V)_T = 0$$

Analogamente, si può verificare che vale (deriverebbe anche dalle V, ma preferiamo non usarla):

$$(\delta U / \delta P)_T = 0$$

Per cui, avendo verificato che vale $(\delta U / \delta V)_T = (\delta U / \delta P)_T = 0$, segue che per un gas ideale vale $U = U(T)$ (come già sapevamo). Il risultato sembra banale, ma serve a confermare che espressioni come la IV, valide per un sistema generico, forniscano risultati coerenti con quanto già noto. Adesso che abbiamo verificato la bontà della IV, sfruttiamo il risultato appena trovato per scrivere l'espressione esplicita della funzione $U(T)$. Siccome per i gas ideali vale l'equazione di stato $PV = nRT$, possiamo scegliere come variabili indipendenti la coppia T, V e scrivere:

$$dU = (\delta U / \delta T)_V \cdot dT + (\delta U / \delta V)_T \cdot dV \quad (\text{differenziale di una generica funzione in } \mathbb{R}^2)$$

che, siccome $(\delta U / \delta V)_T = 0$, diventa:

$$dU = (\delta U / \delta T)_V \cdot dT + 0 \cdot dV = (\delta U / \delta T)_V \cdot dT$$

sostituendo in quest'ultima l'espressione $(\delta U / \delta T)_V = n \cdot c_v$ (vedi sopra) si ha:

$$dU = (\delta U / \delta T)_V \cdot dT = n \cdot c_v \cdot dT$$

che integrata lungo un processo a volume costante fornisce:

$$U(T) = n \cdot c_v \cdot T + U_0 \quad (\text{dove } U_0 \text{ è una generica costante dipendente dal volume})$$

coerente (a meno di costanti additive) con l'espressione già nota, ovvero:

$$U(T) = N \cdot E_c = (3/2) \cdot NKT \quad (\text{dove } K \text{ è la costante di Boltzmann, } K = R/N_A)$$

Infatti, ricordando che N rappresenta il numero di molecole di un gas monoatomico, si ha:

$$(3/2) \cdot N \cdot K = n \cdot c_v \quad \rightarrow \quad (3/2) \cdot n \cdot N_A \cdot (R/N_A) = n \cdot c_v \quad \rightarrow \quad c_v = (3/2) \cdot R$$

Riassumendo: nella termodinamica classica si partiva da osservazioni *sperimentali specifiche* (ad esempio $\partial Q = n \cdot c_V \cdot dT$ e quindi $dU = n \cdot c_V \cdot dT$) e si otteneva che $U = U(T)$.

Adesso invece siamo partiti da espressioni *teoriche generali* (le derivate parziali dell'energia interna U) e trovato gli stessi risultati. Ciò è servito a confermare che l'approccio matematico introdotto in questi appunti sia non contraddittorio.

Gas reale

Applichiamo l'approccio matematico anche ad un gas reale, partendo dall'equazione di stato di **Van der Waals**, ovvero:

$$(P + a n^2/V^2) \cdot (V - nb) = nRT \rightarrow P = nRT/(V - nb) - a n^2/V^2$$

da cui si ottiene, derivando:

$$(\partial P / \partial T)_V = nR / (V - nb)$$

inserendo le ultime due espressioni nella IV si ha:

$$(\partial U / \partial V)_T = T \cdot nR / (V - nb) - nRT / (V - nb) + a n^2/V^2 = a n^2/V^2$$

il risultato si spiega osservando che per un gas reale un'espansione $dV > 0$ a temperatura costante implica che le molecole del gas si allontanino tra loro, per cui l'aumento dell'energia U è attribuibile all'aumento dell'**energia potenziale** dovuta all'attrazione tra le molecole:

$$dU = a n^2/V^2 \cdot dV \quad (\text{per un processo a temperatura costante})$$

che integrata per una variazione a temperatura costante fornisce:

$$U = a n^2/V + C_T \quad (C_T \text{ è una generica costante dipendente da } T)$$

La costante C_T dipende dalla temperatura perché l'espressione $U(V)$ è ottenuta integrando a temperatura costante, per cui è lecito supporre che C_T abbia un valore diverso a seconda della temperatura scelta, ovvero che sia $C_T = C(T)$. Deve quindi valere:

$$(\partial U / \partial T)_V = [\partial (a n^2/V + C_T) / \partial T]_V = [\partial C_T / \partial T]_V = dC(T) / dT = C'(T)$$

dove sappiamo che vale $(\delta U/\delta T)_V = n \cdot c_V$, per cui $C'(T) = n \cdot c_V$ e quindi:

$$\mathbf{U(V,T)} = an^2/V + n \cdot c_V \cdot T + \text{costante} \quad (\text{per un gas reale di Van der Waals})$$

che descrive l'energia interna per un gas reale di Van der Waals, tenendo conto anche del contributo dovuto all'attrazione tra le molecole del gas.

Relazioni di Maxwell

Nei capitoli precedenti abbiamo visto come l'approccio formale offerto dallo studio delle derivate parziali offra principalmente tre vantaggi:

- Possibilità di studiare un qualsiasi sistema termodinamico in condizioni generali, senza avere informazioni sui vincoli (esempio: gas reale in condizioni non standard)
- Possibilità di misurare alcune grandezze (difficili da misurare) in funzione di altre grandezze (di più facile misurazione)
- Possibilità di integrare le espressioni differenziali per ottenere la formula *esplicita* di grandezze altrimenti incognite (come ad esempio l'energia interna U)

In particolare, differenziando l'espressione dell'energia interna U per una trasformazione reversibile, abbiamo trovato la relazione I, ovvero:

$$\mathbf{(I)} \quad dU = \delta Q - P \cdot dV = T \cdot dS - P \cdot dV$$

che ha permesso di trovare le prime due relazioni di Maxwell:

$$\mathbf{(II)} \quad (\delta U/\delta S)_V = T$$

$$\mathbf{(III)} \quad (\delta U/\delta V)_S = -P$$

Il risultato suggerisce che se esistessero altre forme di energia, potrebbe essere possibile ricavare nuove relazioni di Maxwell ripetendo il ragionamento che ha permesso di trovare le relazioni II e III partendo dall'espressione I. Ma quali "altre forme" di energia potremmo usare, a parte l'energia interna U? Ricordando che i potenziali termodinamici sono simili al concetto di energia potenziale [7], è lecito provare applicare il ragionamento ai potenziali termodinamici, ovvero: l'entalpia **H**, l'energia di Helmholtz **F** e l'energia di Gibbs **G**.

Il procedimento generale è quindi il seguente:

- Si scrive un'equazione della termodinamica classica in **forma differenziale**.

Ad esempio: $dU = \delta Q - P \cdot dV = T \cdot dS - P \cdot dV$

- Si usa tale espressione per capire quali sono le **variabili naturali** associate a quel potenziale termodinamico (per l'energia interna U: variabili S e V)
- Confrontiamo la forma differenziale con il differenziale della funzione rispetto alle variabili naturali, in questo caso $dU = (\delta U / \delta S)_V \cdot dS + (\delta U / \delta V)_S \cdot dV$

Entalpia

In termodinamica classica l'entalpia viene definita come:

$$H = U + PV$$

che, nel caso di trasformazioni a pressione costante coincide con il calore δQ scambiato durante la trasformazione [6]. Applichiamo ora il metodo dell'analisi differenziale alla formula dell'entalpia: se consideriamo una trasformazione generica, ovvero un processo che avviene per un generico sistema privo di vincoli (i.e. i parametri P,V,T sono indipendenti tra loro):

$$dH = dU + dP \cdot V + P \cdot dV = dU + \delta W + dP \cdot V = \delta Q + dP \cdot V$$

che nel caso di una trasformazione reversibile permette di associare la variazione di entropia dS al calore δQ tramite la relazione $dS = \delta Q / T$, e quindi scrivere [3]:

$$dH = \delta Q + dP \cdot V = dS \cdot T + dP \cdot V$$

questa espressione indica che le **variabili naturali** dell'entalpia sono S e P, ovvero che l'entalpia può essere sempre espressa come una funzione $H = H(S,P)$.

La forma differenziale corrispondente è quindi:

$$dH = (\delta H / \delta S)_P \cdot dS + (\delta H / \delta P)_S \cdot dP \quad (\text{differenziale della funzione } H(S,P))$$

dal confronto delle ultime due espressioni si ottiene:

$$\text{(VI)} \quad (\delta H / \delta S)_P = T$$

$$\text{(VII)} \quad (\delta H / \delta P)_S = V$$

che sono le relazioni di Maxwell ricavabili dall'entalpia. Esse permettono di calcolare delle derivate parziali piuttosto "strane" (ovvero $(\delta H / \delta S)_P$ e $(\delta H / \delta P)_S$) semplicemente misurando temperatura e volume.

Ma possiamo fare di più. Infatti, le relazioni VI e VII manifestano un certa simmetria: la VI è la derivata di S a P costante, mentre la VII è la derivata in P ad S costante. Ciò suggerisce di tirare in ballo il teorema di Schwartz sulle derivate parziali, ovvero:

$$\delta^2 H / \delta S \cdot \delta P = \delta^2 H / \delta P \cdot \delta S \quad (\text{teorema di Schwartz})$$

da cui si ottiene:

$$\delta(\delta H / \delta S)_P / \delta P = \delta^2 H / \delta S \cdot \delta P = \delta^2 H / \delta P \cdot \delta S = \delta(\delta H / \delta P)_S / \delta S$$

per cui, sostituendo le espressioni di T,V date dalle VI e VII si ha infine:

$$\text{(VIII)} \quad (\delta T / \delta P)_S = (\delta V / \delta S)_P$$

Quest'ultima espressione, così come le precedenti, è una nuova relazione di Maxwell. Essa permette di stimare la grandezza $(\delta V / \delta S)_P$, di difficile valutazione sperimentale, mediante la misura della grandezza $(\delta T / \delta P)_S$, più facile da determinare (esempio: trasformazione adiabatica reversibile).

Energia di Helmholtz

Anche dalla definizione dell'energia "libera" di Helmholtz

$$\mathbf{F = U - TS} \quad (\text{a volte indicata con A oppure H})$$

è possibile ricavare altre relazioni di Maxwell. Il differenziale di $F = U - TS$ vale infatti:

$$dF = dU - dT \cdot S - T \cdot dS = \delta Q - \delta W - dT \cdot S - T \cdot dS = \delta Q - P \cdot dV - dT \cdot S - T \cdot dS$$

che per una *trasformazione reversibile* ($\delta Q = T \cdot dS$) diventa [3]:

$$dF = T \cdot dS - P \cdot dV - dT \cdot S - T \cdot dS = -P \cdot dV - dT \cdot S$$

il quale suggerisce che le **variabili naturali** della funzione F siano V e T, ovvero che il differenziale dF della funzione F(V,T) valga

$$dF = (\delta F / \delta V)_T \cdot dV + (\delta F / \delta T)_V \cdot dT$$

da cui si trova, per confronto:

$$\text{(IX)} \quad (\delta F / \delta V)_T = -P$$

$$\text{(X)} \quad (\delta F / \delta T)_V = -S$$

Utilizzando il solito teorema di Schwartz (come nel caso dell'entalpia), le espressioni IX e X possono essere scritte in forma sintetica come:

$$\text{(XI)} \quad (\delta P / \delta T)_V = (\delta S / \delta V)_T$$

la quale permette di esprimere la variazione $(\delta S / \delta V)_T$ (difficile da misurare) in funzione della derivata parziale $(\delta P / \delta T)_V$ (di più facile misurazione).

Energia di Gibbs

Anche dalla definizione di energia di Gibbs è possibile ricavare nuove relazioni di Maxwell.

In modo simile all'energia di Helmholtz, nel caso di una trasformazione reversibile ($\Theta Q = T \cdot dS$) il differenziale di $G = U + PV - TS$ vale:

$$dG = dU + P \cdot dV + V \cdot dP - dT \cdot S - T \cdot dS = \Theta Q - \Theta W + P \cdot dV + V \cdot dP - dT \cdot S - T \cdot dS$$

$$dG = -\Theta W + P \cdot dV + V \cdot dP - dT \cdot S$$

se il lavoro ΘW è solo volumetrico, ovvero $\Theta W = P \cdot dV$, si ottiene:

$$dG = V \cdot dP - S \cdot dT$$

mentre il differenziale astratto dG della funzione G(P,T) vale

$$dG = (\delta G / \delta P)_T \cdot dP + (\delta G / \delta T)_V \cdot dT$$

per cui, per confronto:

$$\text{(XII)} \quad (\delta G / \delta P)_T = V$$

$$\text{(XIII)} \quad (\delta G / \delta T)_P = -S$$

mentre applicando il teorema di Scharwtz si ottiene, in questo caso:

$$\text{(XIV)} \quad (\delta V / \delta T)_P = - (\delta S / \delta P)_T$$

dove l'ultima relazione permette di esprimere la variazione $(\delta S / \delta P)_T$ (difficile da misurare) in funzione della derivata parziale $(\delta V / \delta T)_P$ (di più facile misurazione).

Approfondimenti

Ora che abbiamo ricavato tutte le relazioni di Maxwell, mostriamo come l'espressione IV sia ricavabile direttamente da esse, senza dover ricorrere allo studio di un ciclo infinitesimale di una macchina di Carnot ideale. Dalla definizioni dell'energia **F** di **Helmholtz** si ha infatti:

$$U = F + TS \quad \rightarrow \quad (\delta U / \delta V)_T = (\delta F / \delta V)_T + T \cdot (\delta S / \delta V)_T$$

per cui, ricordando le relazioni di Maxwell:

$$\text{(IX)} \quad (\delta F / \delta V)_T = -P \quad \text{(ricavata dal differenziale dell'energia di Helmholtz)}$$

$$\text{(XI)} \quad (\delta P / \delta T)_V = (\delta S / \delta V)_T \quad \text{(ricavata dall'energia di Helmholtz mediante Schwartz)}$$

si ottiene:

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

che corrisponde esattamente all'espressione IV, trovata all'inizio del testo. Come già anticipato, in questo caso le relazioni di Maxwell permettono di dimostrare la relazione IV in modo molto più semplice e corretto, senza dover applicare il calcolo differenziale ad un ciclo infinitesimale di Carnot (che è un procedimento con scarso rigore formale).

Analogamente, partendo dall'espressione **G** = H - TS di **Gibbs** si ottiene:

$$H = G + TS \quad \rightarrow \quad (\delta H/\delta P)_T = (\delta G/\delta P)_T + T \cdot (\delta S/\delta P)_T$$

per cui, richiamando le relazioni di Maxwell:

$$\text{(XII)} \quad (\delta G/\delta P)_T = V \quad \text{(ricavata dal differenziale dell'energia di Gibbs)}$$

$$\text{(XI)} \quad (\delta S/\delta P)_T = - (\delta V/\delta T)_P \quad \text{(ricavata dall'energia di Gibbs mediante Schwartz)}$$

si ottiene:

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

che in qualche modo assomiglia all'espressione IV, ma con l'entalpia al posto dell'energia interna U (attenzione: la XV è ricavata solo in questi appunti, non è riportata da altri autori: usatela con cautela).

Energia interna e pressione

Avendo dimostrato (in due modi diversi) la bontà della relazione IV, ovvero:

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

Partendo dalle sole relazioni di Maxwell, abbiamo inoltre dimostrato la XV:

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

Ci potrebbe chiedere: esiste una formula simile alla XV, ma dove l'energia U mantiene il suo ruolo di "protagonista", ovvero un'espressione del tipo:

$$(\delta U/\delta P)_T = ?$$

Proviamo a ricavare questa derivata sfruttando le relazioni di Maxwell. Dalla definizione di entalpia come $H = U + PV$ si ha:

$$(\delta H/\delta P)_T = (\delta U/\delta P)_T + (\delta PV/\delta P)_T = (\delta U/\delta P)_T + V + P \cdot (\delta V/\delta P)_T$$

da cui:

$$(\delta U/\delta P)_T = (\delta H/\delta P)_T - V - P \cdot (\delta PV/\delta P)_T$$

dove, utilizzando l'espressione XV della derivata parziale $(\delta H/\delta P)_T$:

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

per cui si ottiene:

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

che in qualche modo assomiglia sia alla IV, sia alla XV, ma sembra contraddire entrambi i risultati proposti dalle relazioni V e V_{alt} , trovate approssimando un ciclo di Carnot infinitesimale in modo "verticale", ovvero:

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

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

Attenzione: anche la XVI è ricavata solo in questi appunti, non è riportata da altri autori. Usatela con cautela.

Proviamo a verificare la XVI nel caso di un gas ideale, per cui $V = nRT/P$.

$$(\delta V/\delta T)_P = nR/P \quad e \quad (\delta V/\delta P)_T = -nRT/P^2$$

da cui

$$(\delta U/\delta P)_T = -TnR/P + P \cdot (nRT/P^2) = -V + V = 0$$

Come è nota che sia nel caso di un gas perfetto.

Conclusioni

In questi appunti abbiamo dimostrato le 8 relazioni di Maxwell, che permettono di esprimere altrettante derivate parziali delle funzioni "energia" U, H, F, G in funzione delle coordinate termodinamiche classiche, ovvero P, V, T, S . Queste 8 relazioni possono essere espresse in modo sintetico tramite il teorema di Schwarz, come riassunto in tabella.

Energia interna U	Entalpia H
$dU = T \cdot dS - P \cdot dV$	$dH = T \cdot dS + V \cdot dP$
$(\delta U / \delta S)_V = T$	$(\delta H / \delta S)_P = T$
$(\delta U / \delta V)_S = -P$	$(\delta H / \delta P)_S = V$
$(\delta T / \delta V)_S = -(\delta P / \delta S)_V$	$(\delta T / \delta P)_S = (\delta V / \delta S)_P$

Energia di Helmholtz F	Energia di Gibbs G
$dF = -P \cdot dV - S \cdot dT$	$dG = V \cdot dP - S \cdot dT$
$(\delta F / \delta V)_T = -P$	$(\delta G / \delta P)_T = V$
$(\delta F / \delta T)_V = -S$	$(\delta G / \delta T)_P = -S$
$(\delta P / \delta T)_V = (\delta S / \delta V)_T$	$(\delta V / \delta T)_P = -(\delta S / \delta P)_T$

Utilizzando il calcolo differenziale si è invece dimostrata la relazione:

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

che può essere ottenuta anche dalle relazioni di Maxwell.

Resto però un punto aperto: ripetendo il ragionamento utilizzato per dimostrare la IV ad un ciclo di Carnot infinitesimale approssimato in modo "verticale" si trova (pag. 11, [5]):

$$(V) \quad (\delta U / \delta P)_T = T \cdot (\delta V / \delta T)_P - V \quad (\text{se si ipotizza } \delta W_{AB} = V \cdot dP \neq 0, \text{ teoricamente sbagliato})$$

oppure

$$(V)_{alt} \quad (\delta U / \delta P)_T = T \cdot (\delta V / \delta T)_P \quad (\text{se si ipotizza } \delta W_{AB} = 0, \text{ perché } A \rightarrow B \text{ isocora})$$

dove la cosa strana è che la V , teoricamente sbagliata, funziona anche nel caso dei gas ideali, perché permette di verificare che valga $(\delta U / \delta P)_T = 0$. Al contrario la V_{alt} , che è teoricamente giusta, **non** fornisce il risultato $(\delta U / \delta P)_T = 0$ se applicata ai gas ideali.

Quale delle due è l'espressione corretta, tra la V e la V_{alt} ? E perché?

Per rispondere a questa domanda abbiamo provato a calcolare la derivata $(\delta U/\delta P)_T$ dalle equazioni di Maxwell, ottenendo come risultato:

$$\text{(XV)} \quad (\delta H/\delta P)_T = V - T \cdot (\delta V/\delta T)_P \quad (\text{non dimostrata da altri autori})$$

A questo punto abbiamo usato la XV per ricavare l'espressione $(\delta U/\delta P)_T$, nella speranza di capire quale era la formula corretta tra la V e la V_{alt} . Purtroppo abbiamo "peggiolato" la situazione, perché abbiamo trovato una terza espressione per tale derivata!

$$\text{(XVI)} \quad (\delta U/\delta P)_T = -T \cdot (\delta V/\delta T)_P - P \cdot (\delta V/\delta P)_T \quad (\text{non dimostrata da altri autori})$$

Riassumendo: il procedimento che ha permesso di dimostrare la IV, se applicato ad un "ciclo verticale", fornisce la V oppure la V_{alt} (a seconda se si assume $\delta W = 0$ oppure $\delta W \neq 0$ per un'isocora), dove paradossalmente la V, ottenuta col procedimento forse sbagliato funziona meglio della V_{alt} , ottenuta col procedimento forse corretto.

Abbiamo tentato di risolvere il dilemma usando le relazioni di Maxwell, ma così facendo siamo giunti alla XV e XVI, che sembrano entrambe corrette (funzionano per i gas ideali, e sono compatibili con le relazioni di Maxwell), ma contraddicono sia la V che la V_{alt} : abbiamo sbagliato il modello di "ciclo infinitesimale di Carnot verticale", oppure è il metodo che è sbagliato? Se così fosse, allora la dimostrazione della IV, ottenuta mediante un "ciclo infinitesimale di Carnot orizzontale", funziona solo per caso?

E infine, visto che le XV e XVI sembrano funzionare bene, perché non le troviamo in nessun altro testo o riferimento? Se qualcuno avesse le risposte a queste domande, può scrivermi a adriani@altervista.org.

Bibliografia

- [1] Silvestrini, Mencuccini, *Fisica I Meccanica Termodinamica*, Liguori editore, 1990
- [2] Stefano Adriani, *I° principio della Termodinamica*, 2022
<http://adriani.altervista.org/author/notes.php>
- [3] Stefano Adriani, *II° principio della Termodinamica*, 2022
<http://adriani.altervista.org/author/notes.php>
- [4] Nino Zanghì, *Manualetto di Termodinamica*, Università di Genova
- [5] Stefano Adriani, *Esempi di calcolo differenziale*, 2022
<http://adriani.altervista.org/author/notes.php>
- [6] Stefano Adriani, *Il concetto di Entalpia*, 2022
<http://adriani.altervista.org/author/notes.php>
- [7] Stefano Adriani, *Potenziali Termodinamici*, 2022
<http://adriani.altervista.org/author/notes.php>