

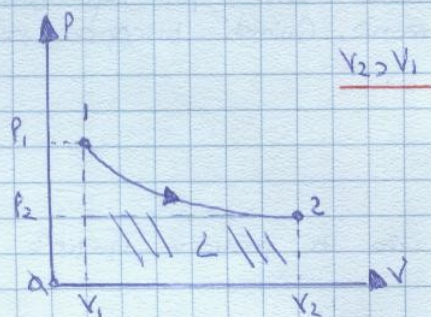
Indichiamo che $P > p$ sia la pressione agente sul sistema. Una pressione di questo tipo comporta una riduzione del volume del sistema, e quindi comporta una **compressione** dello stesso.



Viceversa, una pressione negativa ($P < p$) è una pressione diretta verso l'ambiente. Con una pressione di questo tipo, il volume del sistema tende ad aumentare e questo comporta un' **espansione** (latazione) dello stesso.



È chiaro che un fluido può sopportare solo una compressione e non una latazione. Si ricordi che per **fluidi** intendiamo qualsiasi sostanza che si trovi a in uno stato di aggregazione liquido o in uno stato di aggregazione gassoso. Comunque questa variazione di volume comporta la presenza di lavoro fatto dal sistema se $P < p$, oppure subito dal sistema se $P > p$. In ogni caso, questa prima di lavoro è legata alle variazioni di volume del sistema stesso. Fisso si annulla quando è nulla la variazione di volume. Se rappresentiamo una generica espansione su un piano (P, V) , otteniamo:



Quindi nel piano (P, V) , l'area sotto la curva, e pari al lavoro prodotto o subito dal sistema. Ricambiarsi la definizione di lavoro, si ha:

$$L = F \cdot \ell \quad \text{dove } \ell \text{ è lo spostamento.}$$

In termini infinitesimali si ha:

$$dL = F \cdot d\ell$$

Siccome $P = \frac{F}{A} \Rightarrow P \cdot A = F \Rightarrow dL = P \cdot A \cdot d\ell = P \cdot dV$. Quindi possiamo scrivere:

$$dL = P \cdot dV$$

Integrando si ottiene:

$$\int dL = \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV$$

Se $P = \text{costante}$ si ha:

$$L = P \int_{V_1}^{V_2} dV = P(V_2 - V_1)$$

Attenzione però che questa formula è valida solo per i processi reversibili. Per

(2)

esempio nei processi quasi statici, che sono processi reversibili, si può usare la precedente relazione per calcolare il lavoro. Vediamo qualche esempio. Supponiamo di avere un gas perfetto contenuto in un cilindro-pistone. La pressione e il volume iniziali del gas sono rispettivamente $P_1 = 200 \text{ kPa}$, $V_1 = 5 \text{ dm}^3$. Al gas viene fornita energia, mantenendo costante la forza che agisce sul pistone. Vogliamo calcolare il lavoro effettuato dal gas quando il volume raddoppia, supponendo che l'espansione avvenga in modo quasi-statico. Siccome il processo 1-2 è quasi statico possiamo scrivere:

$$L_{12}^{\rightarrow} = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P \int_{V_1}^{V_2} dV = P(V_2 - V_1) \quad \text{con } V_2 = 2V_1.$$

Si noti che è indifferente il fatto che la sostanza in questione sia un gas, l'importante è che il processo 1-2 è quasi statico, e in particolare che il gas ideale. Quindi:

$$L_{12}^{\rightarrow} = 200 \cdot 10^3 (10 - 5) \cdot 10^{-3} = 1 \cdot 10^3 \text{ J}.$$

Si noti che $L_{12}^{\rightarrow} > 0$, e cioè il sistema compie il lavoro. Si noti attenzione al fatto che non sempre si può usare la relazione vista. Vediamo un esempio. Un cilindro con pistone del volume iniziale $V_1 = 20 \text{ dm}^3$ contiene del gas a una pressione $P_1 = 5 \text{ bar}$. Improvvisamente il pistone viene sottoposto ad una pressione $P_2 = 20 \text{ bar}$ ed il volume si riduce quasi istantaneamente al valore $V_2 = 10 \text{ dm}^3$. Determinare il lavoro L_{12} fatto sul sistema. Si supponga che nella nuova situazione di equilibrio ($P_2 = 20 \text{ bar}$ e $V_2 = 10 \text{ dm}^3$) improvvisamente venga ripristinata la pressione iniziale agente sul pistone ($P_3 = P_1 = 5 \text{ bar}$); nel caso si lasci espandere il gas fino a raggiungere il volume $V_3 = V_1 = 20 \text{ dm}^3$, determinare il valore e segno il lavoro compiuto nel processo 2-3. Si noti subito che il processo 1-2 non è quasi statico, perché esso non è reversibile. Si ricordi infatti che un processo reversibile è un processo lento per definizione, ma in questo contesto il processo 1-2 avviene istantaneamente. Quindi bisogna calcolare L_{12} come lavoro delle forze esterne:

$$L_{12}^{\rightarrow} = P_{\text{est}}(V_2 - V_1) = P_2(V_2 - V_1)$$

Vediamo di capire meglio l'espressione. Si supponga che la pressione iniziale sia data dal peso:

$$G_1 = P_1 \cdot A \quad \text{dove } A \text{ è l'area del pistone.}$$

La variazione di pressione si ottiene aggiungendo un peso G_2 in modo che:

$$(G_1 + G_2) = P_2 \cdot A$$

Così facendo gradualmente il pistone scende, passando dalla quota z_1 alla quota $z_2 < z_1$. Quindi:

$$L_{12}^{\rightarrow} = (G_1 + G_2)(z_2 - z_1) = P_2 A (z_2 - z_1) = P_2(V_2 - V_1) = 20 \cdot 10^5 (10 \cdot 10^{-3} - 20 \cdot 10^{-3}) = -20 \cdot 10^3 \text{ J}.$$

Anche il processo subito dal sistema tra gli stati 2-3 non è quasi-statico. Quindi:

$$L_{23} = P_1 (V_3 - V_2) = 5 \cdot 10^5 (0,020 - 0,010) = 5 \cdot 10^3 \text{ J.}$$

Quindi abbiamo anche visto come calcolare il lavoro se il processo in questione non è quasi-statico. Abbiamo anche visto che il lavoro è l'integrale della curva, unita nel piano (P, V) . Ora ci chiediamo nel piano (T, S) tale area, cosa è.



Si ricorda che per un processo reversibile si ha:

$$dS = \frac{dQ}{T} \Rightarrow \underline{T dS = dQ}$$

Integrando si ottiene:

$$\int_1^2 dQ = \int_1^2 T dS$$

Se la temperatura T è costante si ha:

$$\underline{Q_{12} = T \int_1^2 dS = T(S_2 - S_1)}$$

Quindi l'area sotto della curva nel piano (T, S) è il calore Q . Dello ciò torniamo alle relazioni fondamentali. Se prendiamo una qualunque relazione fondamentale, possiamo ottenere una nuova forma di relazione introducendo una o più variabili. Questo procedimento comporta però la perdita di informazioni. Per arrivare a questo problema si usano le **trasformate di Legendre**. Data una curva nel piano essa può essere rappresentata in due modi: o come una successione di punti nella classica forma $y = f(x)$, oppure come insieme della tangente alla curva nella forma $\eta = L(p, x) = y - y'x$. Quindi per le trasformate parziali si ha:

$$\eta_K = L_K(p, x_K) = y - \frac{\partial f}{\partial x_K} x_K$$

$$\eta_{KJ} = L_{KJ}(p, x_K, x_J) = y - \frac{\partial f}{\partial x_K} x_K - \frac{\partial f}{\partial x_J} x_J$$

$$\underline{\eta = L(p, x_1, x_2, \dots, x_m) = y - \sum_{i=1}^m \frac{\partial f}{\partial x_i} x_i}$$

Prendiamo per esempio la RFU e trasformiamola. Facciamo la sua trasformata di Legendre rispetto a S . Quindi abbiamo:

$$\underline{L[U, S] = U - \frac{\partial U}{\partial S} S = U - T \cdot S}$$

Questa espressione prende il nome di **energia libera di Helmholtz**. Essa viene usata nei processi a temperatura e numero di moli costante. Tale energia è una proprietà estensiva ed è definita solo su stati di equilibrio stabile. Quindi possiamo scrivere:

$$\underline{F = \tilde{F}(T, V, \vec{n}) = U - TS}$$

(30)

Vediamo ora di trovare la trasformazione della RFU rispetto al volume V . Abbiamo:

$$\underline{L[U, V] = U - \frac{\partial U}{\partial V} V = U + PV}$$

Chiamiamo **entalpia**, che indichiamo con H , la seguente espressione:

$$\underline{H = U + PV}$$

L'entalpia viene utilizzata nei processi a pressione e numero di moli costanti. Quindi possiamo tranquillamente scrivere:

$$\underline{H = \tilde{H}(S, V, \vec{m}) = U + PV}$$

Trasformiamo ora la RFU sia rispetto all'entalpia S sia rispetto al volume V . Otteniamo:

$$\underline{L[U, S, V] = U - \frac{\partial U}{\partial S} S - \frac{\partial U}{\partial V} V = U - TS + PV = H - TS}$$

Chiamiamo **energia libera di Gibbs**, che indichiamo con G , la seguente espressione:

$$\underline{G = \tilde{G}(T, P, \vec{m}) = U - TS + PV = H - TS}$$

Tale energia viene utilizzata nei processi a temperatura e pressione costanti. Siccome la pressione e la temperatura sono le due variabili più facilmente controllabili, ne deriva che lo spazio di Gibbs risulta essere lo spazio più comodo. Le funzioni $\tilde{E}$, $\tilde{G}$, $\tilde{H}$ sono dette **potenziali termodinamici** e sono le trasformate di Legendre della RFU. Riconsideriamo ora le differenziali prime della RFU:

$$\underline{dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dm_i}$$

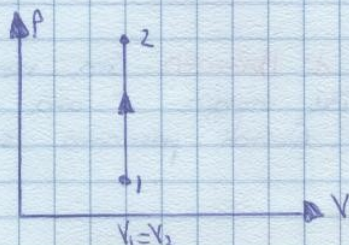
Consideriamo ora un **processo isocoro** cioè un processo che avviene a volume costante. In un processo di questo tipo si ha soltanto uno scambio di energia sotto forma di calore. Siccome $dV=0$ si ha:

$$dU = TdS \quad \text{per i sistemi chiusi} \left(\sum_{i=1}^n \mu_i dm_i = 0 \right)$$

Da:

$$dU = dQ - dW \Rightarrow \underline{dU = dQ = TdS}$$

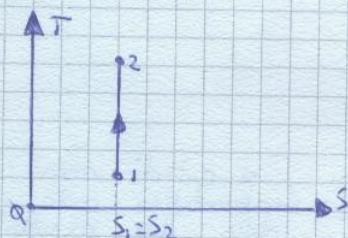
Graficamente un processo isocoro si rappresenta in questo modo:



Vediamo ora i **processi isentropici**. In questi processi la variazione di entropia è nulla, e quindi se il processo è reversibile si ha che $S_2 - S_1 = 0$ e quindi la variazione di energia interna è pari al lavoro cambiato di segno.

$$dU = -dL = -PdV$$

Graficamente un processo isentropico si rappresenta in questo modo:



$$S_2 - S_1 = 0$$

Giunti a questo punto, proviamo a scrivere il differenziale primo dell'entropia. Ricordiamoci che:

$$H = U + PV \Rightarrow dH = d(U + PV) = dU + d(PV) = TdS - PdV + PdV + VdP = TdS + VdP$$

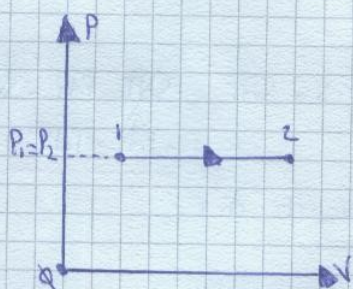
Si ricordi che stiamo lavorando con sistemi chiusi. Chiamiamo **processi isobari** quei processi che avvengono a pressione costante. Quindi per questi processi:

$$dH = TdS + VdP = TdS$$

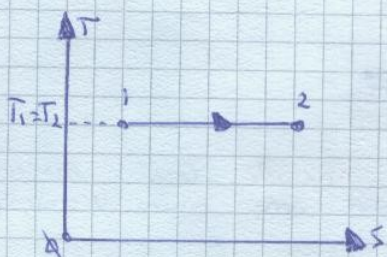
Quindi:

$$(dH)_{P, m} = TdS = dQ$$

Graficamente un processo isobaro si rappresenta in questo modo:



Infine si dice **processo isoterma** un processo che avviene a temperatura costante. Quindi graficamente si ha:



L'unità di misura dell'entropia è il joule (J).

(32)

Precedentemente abbiamo ipotizzato che sia la RFU che la RFS fossero continue. Prima delle derivate seconde. Questa volta supponiamo che sia per la RFU che per la RFS si possa scrivere le derivate seconde.

$$d^2U = \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} dS^2 + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} dV^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} dS dV \quad \text{per la RFU}$$

$$d^2S = \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} dU^2 + \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} dV^2 + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} dU dV \quad \text{per la RFS}$$

Siccome che i sistemi che consideriamo sono chiusi, e quindi non si considerano i potenziali chimici barodimamici. Usando un lemma matematico noto come lemma di Schwarz, si ha che le derivate seconde miste delle due precedenti espressioni sono uguali e quindi:

$$\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) \Rightarrow \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \quad (\text{per la RFU}).$$

Quindi possiamo anche scrivere:

$$\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) \Rightarrow \left(-\frac{\partial P}{\partial S} \right)_{V, \vec{m}} = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S, \vec{m}}$$

Questa ultima espressione rappresenta la prima relazione di Maxwell. Si ricano infatti che $\partial U / \partial S = T$ e $\partial U / \partial V = -P$. Quindi la prima relazione di Maxwell si ottiene uguagliando le derivate seconde miste della RFU. Analogamente, differenziamo ora l'energia libera di Helmholtz. Abbiamo:

$$F = \tilde{F}(T, V, \vec{m}) \Rightarrow dF = \frac{\partial F}{\partial T} dT + \frac{\partial F}{\partial V} dV + \sum_{i=1}^n \frac{\partial F}{\partial m_i} dm_i$$

Ricordando però che:

$$F = U - TS \Rightarrow dF = dU - d(TS) = dU - dT \cdot S - T dS = T dS - PdV - S dT - T dS = -PdV - S dT$$

Quindi:

$$d^2F = \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} dT^2 + \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} dV^2 + 2 \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} dT dV \Rightarrow \text{differenziale secondo di } F.$$

Per il lemma di Schwarz si ha:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right) = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right) \Rightarrow \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}$$

Allora:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right) = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right) \Rightarrow \left(-\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, \vec{m}} = \left(-\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, \vec{m}}$$

Questa espressione rappresenta la seconda relazione di Maxwell. Come abbiamo differenziato la RFU e l'energia di Helmholtz, differenziamo ora anche l'entalpia. Abbiamo:

$$H = U + PV \Rightarrow dH = \frac{\partial H}{\partial S} dS + \frac{\partial H}{\partial P} dP = T dS + V dP$$

Anche in questo caso, usando il lemma di Schwarz si ha:

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S^2} = \frac{\partial^2 H}{\partial S^2} + \frac{\partial^2 H}{\partial P^2} + 2 \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P} \rightarrow \text{differenziale secondo due energie.}$$



$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P} = \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S} \Rightarrow \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P} = \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S}$$

Si può anche scrivere: $\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right) = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right) \Rightarrow \frac{\partial V}{\partial S} = \frac{\partial T}{\partial P}$

Quindi l'espressione:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{S, \vec{m}} = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_{P, \vec{m}}$$

rappresenta la terza relazione di Maxwell. Vediamo ora di differenziare l'energia libera di Gibbs. Abbiamo:

$$G = \tilde{G}(T, P, \vec{m}) \Rightarrow dG = \frac{\partial G}{\partial T} dT + \frac{\partial G}{\partial P} dP + 0 = -S dT + V dP$$

Il differenziale secondo due energie di Gibbs è:

$$d^2 G = \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} dT^2 + \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} dP^2 + 2 \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}$$

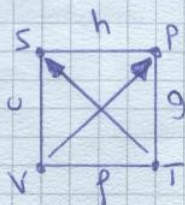
Per il lemma di Schwarz si ha:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} = \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} \Rightarrow \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} = \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T}$$

Quindi:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right) = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, \vec{m}} = \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T, \vec{m}}$$

Questa ultima relazione prende il nome di quarta relazione di Maxwell. Risulta comodo rappresentare graficamente le relazioni di Maxwell tramite le caselle della quadrato di Maxwell. Sui spigoli adiacenti del quadrato si riportano le variabili naturali delle energie interne e cioè S e V . Sui spigoli opposti si riportano le variabili coniugate T e P .



La derivata parziale costante utilizzando ordinatamente le variabili poste sui tre spigoli consecutivi del quadrato è uguale alla derivata parziale costante utilizzando due variabili se si percorrono il quadrato in senso opposto, ponendo:

(3h)

dato spigolo adiacente a questo di partenza, per e' altra derivata. Facciamo un esempio:

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

Graficamente si ha:



In sostanza, le derivate hanno segno concorde in quanto l'ultima variabile data prima lettera (T) e l'ultima variabile data seconda lettera (V) si trovano ambedue sui piedi della stessa freccia. Quindi ricapitolando abbiamo utilizzato la trasformazione di Legendre che sono trasformate puramente algebriche, per passare da un tipo di rappresentazione della relazione fondamentale ad un'altra, utilizzando tali trasformate abbiamo ricavato:

$$F = \tilde{F}(T, V, \vec{m}) = U - TS \rightarrow \text{energia di Helmholtz.}$$

$$H = \tilde{H}(S, P, \vec{m}) = U + PV \rightarrow \text{entalpia}$$

$$G = \tilde{G}(T, P, \vec{m}) = U - TS + PV = H - TS \rightarrow \text{energia libera di Gibbs}$$

Da queste relazioni, analizzando i differenziali primi e secondi, abbiamo ottenuto le quattro relazioni di Maxwell:

$$1) \left(-\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V, \vec{m}} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S, \vec{m}} \quad (\text{differenziando la R.F.U.})$$

$$2) \left(-\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V, \vec{m}} = \left(-\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T, \vec{m}} \quad (\text{differenziando l'energia di Helmholtz.})$$

$$3) \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S, \vec{m}} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P, \vec{m}} \quad (\text{differenziando l'entalpia})$$

$$4) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P, \vec{m}} = \left(-\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T, \vec{m}} \quad (\text{differenziando l'energia libera di Gibbs.})$$

Giunti a questo punto, vediamo di utilizzare quanto è stato fino ad ora appreso sui gas perfetti che è un argomento molto importante in fisica.