

Proprietà generali dei sistemi pVT

sistemi composti da una o più sostanze pure sono detti sistemi semplici

o sistemi pVT in questi sistemi si definiscono

il *modulo di compressibilità isoterma* β dove
$$\frac{1}{\beta} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

il *coefficiente di dilatazione cubica* α dove
$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

in un gas si utilizza anche il modulo di compressivita' *adiabatica*

definito come

$$\frac{1}{\beta_s} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_s$$

grandezza che compare nella propagazione di un'onda elastica

ed e' legata alla velocita' di propagazione delle onde sonore nel gas

Relazioni di Maxwell

le variabili termodinamiche p, V, T direttamente misurabili,

e le funzioni di stato U, S, H, G e F formalmente sono tutte

possibili coordinate termodinamiche per un sistema p, V, T

anche se U, S, H, G e F non sono direttamente misurabili

ma solo due delle otto possibili coordinate sono tra loro indipendenti

e ciascuna delle otto coordinate può essere espressa in funzione di altre

due qualsiasi variabili

qualunque sia la funzione di stato (f) scelta

e qualunque sia la coppia di coordinate indipendenti scelte, (x e y)

sappiamo che nei sistemi pVT f sarà una funzione di due sole variabili

termodinamiche quindi $f = f(x, y)$

inoltre f è una funzione di stato quindi df è un differenziale esatto

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

infine dato che df e' un differenziale esatto

deve valere le condizione di integrabilita' (relazione di Schwartz)

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

→ da notare come quest'ultima condizione costituisca un vincolo aggiuntivo di natura *matematica*

combinando il primo ed il secondo principio della termodinamica si ottiene

$$dU + pdV \leq TdS$$

considerando trasformazioni reversibili si ha

$$dU = TdS - pdV$$

l'entalpia e' definita come $H = U + pV$ differenziando si ha

$$dH = dU + pdV + dpV \text{ dunque } dH = TdS + Vdp$$

e analogamente $dF = -SdT - pdV$

e $dG = -SdT + Vdp$

i differenziali di U , H , G e F dipendono tutti da una coppia di variabili

tra p , V , T , S per questo le variabili p , V , T ed S sono dette **naturali**

S e V sono variabili naturali per l'energia interna

S e p per l'entalpia etc.

facendo uso della *condizione di integrabilita'* si ottengono relazioni

valide in un qualsiasi stato di equilibrio di un sistema p, V, T

ad esempio da $dU = TdS - pdV$ differenziando parzialmente

$$T \text{ ed } S \text{ si ha } T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad \text{e} \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

da cui
$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial}{\partial V} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \right)_S = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\right)$$

e
$$\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \frac{\partial}{\partial S} \left(\left(-\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \right)_V = -\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)$$

imponendo la *condizione di integrabilita'*
$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

si ottiene
$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad \text{etc.}$$

le quattro relazioni così ottenute sono dette **relazioni di Maxwell**

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

la loro utilità è che legano le derivate dell'entropia

ad α e β , ossia a grandezze direttamente misurabili

considerando S come funzione di T e di V e differenziando si ha

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

il primo termine implica di valutare $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$ ossia la variazione di entropia

rispetto alla temperatura quando si opera a a volume costante

ma se si opera a a volume costante $dU = TdS - pdV \Rightarrow dU = TdS$

il calore specifico molare a volume costante definito come $c_V = \frac{1}{n} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V$

diviene $c_V = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ da cui $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = n c_V$

sfruttando la $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{n c_V}{T}$

sfruttando la relazione di Maxwell $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$

la relazione $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ e le definizioni di α e β

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \text{e} \quad \frac{1}{\beta} = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad \rightarrow \quad dS = n c_V \frac{dT}{T} + \alpha \beta dV$$

Quadrato termodinamico (o di Born)

U = energia interna

V = volume

F = energia libera di Helmotz

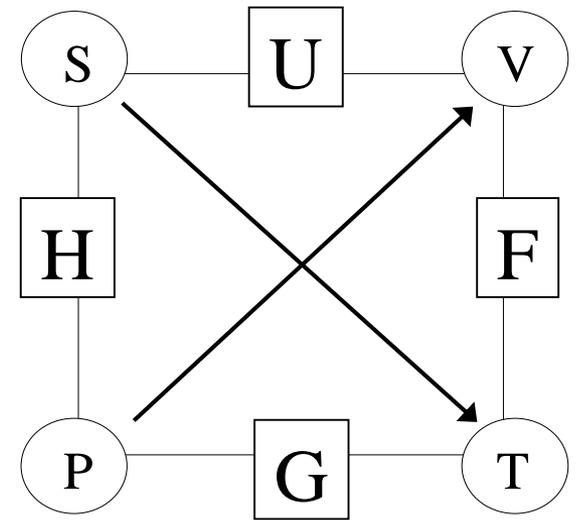
T = temperatura

G = energia libera di Gibbs

P = pressione

H = entalpia

S = entropia



una variazione delle funzioni termodinamiche (U, F, G, H) poste sui lati del quadrato è pari alla somma delle variazioni infinitesime delle grandezze sui vertici adiacenti moltiplicate per le grandezze poste nei vertici opposti.

Le frecce indicano il segno dei contributi delle funzioni moltiplicative (se la freccia entra, il contributo è positivo)

ad es. $dU = TdS - PdV$

$$dF = -SdT - PdV$$

$$dG = -SdT + VdP$$

$$dH = TdS + VdP$$

U = energia interna

V = volume

F = energia libera di Helmotz

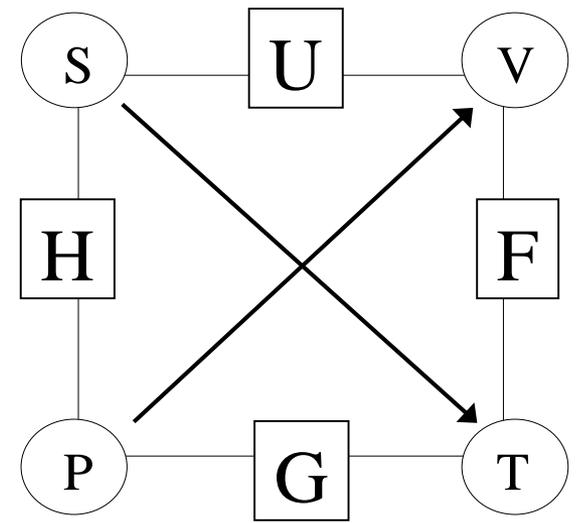
T = temperatura

G = energia libera di Gibbs

P = pressione

H = entalpia

S = entropia



i rapporti dei differenziali delle grandezze poste sui vertici adiacenti sono uguali ai rapporti dei differenziali delle funzioni collocate sugli altri due vertici.

Le frecce indicano i contributi positivi dei differenziali a numeratore (se la freccia entra, il contributo è positivo)

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

$$\frac{+\partial T}{\partial P} = \frac{+\partial V}{\partial S} \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \quad \frac{-\partial P}{\partial S} = \frac{\partial T}{\partial V} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V = - \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S$$

Ricapitolando:

nei sistemi pVT una qualunque funzione di stato, l'energia interna, l'entropia o anche i potenziali termodinamici, e' funzione di una qualsiasi coppia di variabili di stato, tra pressione volume o temperatura, e una qualunque funzione di stato puo' a sua volta essere considerata ed usata come coordinata termodinamica

infine: alla variazione di una qualunque funzione di stato

si puo' sempre applicare il teorema del differenziale totale

nel caso per es. dell'energia interna, a seconda della coppia di variabili

che si sceglie per descrivere la variazione infinitesima da uno stato di equilibrio,

si ha
$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

o
$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp$$

oppure
$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_V dp + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_p dV$$

ma, delle sei derivate parziali solo due sono indipendenti

in una trasformazione isocora il lavoro e' nullo $p dV = 0$

dal primo principio in forma differenziale $dQ = dU$

e il calore specifico molare a volume costante definito come $c_v = \frac{1}{n} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V$

diviene $c_v = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ da cui $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = n c_v$

risultato che sostituito nella $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$

fornisce $dU = nc_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$

quindi ***in generale in un sistema pVT l'energia interna dipende dalla temperatura e dal volume***

→ solo nel caso del *gas perfetto* l'energia interna dipende esclusivamente dalla temperatura

Backup Slides