

Massimiliano Bestetti

Relazioni tra derivate parziali di grandezze termodinamiche

Teoria e problemi svolti

$$\Delta U = Q + W$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$H = U + PV$$

Massimiliano Bestetti

Relazioni tra derivate parziali di grandezze termodinamiche

Teoria e problemi svolti



Massimiliano Bestetti

Relazioni tra derivate parziali di grandezze termodinamiche. Teoria e problemi svolti

Copyright © 2025, EdiSES Edizioni S.r.l. – Napoli

8 7 6 5 4 3 2 1 0
2029 2028 2027 2026 2025

Le cifre sulla destra indicano il numero e l'anno dell'ultima ristampa effettuata

A norma di legge è vietata la riproduzione, anche parziale, del presente volume o di parte di esso con qualsiasi mezzo.

L'Editore

L'Editore ha effettuato quanto in suo potere per richiedere il permesso di riproduzione del materiale di cui non è titolare del copyright e resta comunque a disposizione di tutti gli eventuali aventi diritto.

Stampato presso

Vulcanica S.r.l. – Nola (NA)

per conto della

EdiSES Edizioni S.r.l. – Piazza Dante Alighieri, 89 – Napoli

www.edises.it

assistenza.edises.it

ISBN 978 88 3623 214 7

I curatori, l'editore e tutti coloro in qualche modo coinvolti nella preparazione o pubblicazione di quest'opera hanno posto il massimo impegno per garantire che le informazioni ivi contenute siano corrette, compatibilmente con le conoscenze disponibili al momento della stampa; essi, tuttavia, non possono essere ritenuti responsabili dei risultati dell'utilizzo di tali informazioni e restano a disposizione per integrare la citazione delle fonti, qualora incompleta o imprecisa.

Realizzare un libro è un'operazione complessa e, nonostante la cura e l'attenzione poste dagli autori e da tutti gli addetti coinvolti nella lavorazione dei testi, l'esperienza ci insegna che è praticamente impossibile pubblicare un volume privo di imprecisioni. Saremo grati ai lettori che vorranno inviarci le loro segnalazioni e/o suggerimenti migliorativi sulla piattaforma assistenza.edises.it

Relazioni tra derivate parziali di grandezze termodinamiche

Teoria e problemi svolti

Massimiliano Bestetti

Ai miei amati genitori

Indice

Prefazione	VI
Simboli	VII
Elenco delle formule	VIII
Capitolo 1. Elementi di analisi matematica sull'uso delle derivate parziali in termodinamica	
Introduzione	1
Equazione di stato e relazione fondamentale	4
Coeffienti dell'equazione di stato	6
Potenziali termodinamici	8
Numero di derivate parziali prime	10
Relazione del rapporto inverso e relazione ciclica	12
Relazioni di espansione	13
Enunciato del teorema di derivazione delle funzioni implicite	14
Relazioni di Maxwell	15
Trasformate di Legendre	19
Capitolo 2. Dimostrazione geometrica delle relazioni di Maxwell	
Introduzione	21
Sulle relazioni tra le proprietà fisiche di una sostanza	22
Capitolo 3. Problemi svolti	
Problemi 1 - 25	39
Problemi 26 - 50	93
Problemi 51 - 75	128
Problemi 76 - 100	172

Prefazione

Questo testo vorrebbe essere uno strumento utile per l'apprendimento della termodinamica. L'argomento principale è quello delle relazioni tra le derivate parziali di grandezze termodinamiche. Le variabili di stato dei sistemi presi in considerazione sono la pressione, il volume e la temperatura.

Non si discuterà delle regole mnemoniche per ricavare, in modo relativamente semplice, le relazioni di Maxwell. Secondo l'autore del presente testo, è didatticamente più istruttivo ricordare il differenziale dell'energia interna e le definizioni di entalpia, energia libera ed entalpia libera e dedurre di conseguenza ogni altra relazione.

I problemi sono interamente svolti e in alcuni casi commentati. Nel testo compaiono derivate parziali facili da ricavare, come $(\partial U / \partial T)_V$, e altre molto complesse, come $(\partial G / \partial H)_F$. L'uso degli jacobiani permetterebbe di semplificare il meccanismo di risoluzione. Tuttavia, si è preferito, per finalità didattiche, risolvere i problemi con un approccio, certamente più lungo e pesante, di scomposizione e ricomposizione delle formule, mediante alcune poche regole dell'analisi matematica.

Milano, 4 dicembre 2024

Massimiliano Bestetti

Politecnico di Milano

Simboli

R	Costante dei gas
T	Temperatura assoluta
V	Volume
p	Pressione
n	Moli
α, λ	Coefficiente di dilatazione termica a composizione costante
β	Coefficiente di comprimibilità isobara a composizione costante
β_s	Coefficiente di comprimibilità a entropia costante
χ	Coefficiente termico della pressione a volume costante
γ	Rapporto delle capacità termiche o rapporto isoentropico
\mathcal{G}	Funzione o rapporto di Grüneisen
c_p e c_p	Capacità termica e calore specifico a pressione costante
c_V e c_V	Capacità termica e calore specifico a volume costante
W	Lavoro
Q	Calore
U	Energia interna
H	Entalpia
S	Entropia
F	Energia libera
G	Entalpia libera
a, b	Coefficienti dell'equazione di stato (per es. van der Waals)
v	Volume molare ⁽¹⁾
ρ	Densità
MM	Massa molare

¹ In questo testo le grandezze molari sono indicate con la lettera minuscola.

Elenco delle formule

Per semplificare la lettura del testo, di seguito sono elencati i risultati dei problemi del capitolo 3. Il numero identifica il problema.

1	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V$	2	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{TS}$	3	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_\alpha$
4	Vedi testo	5	Vedi testo	6	α, β, χ gas ideale e vdW
7	Vedi testo	8	$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_p$	9	$\left(\frac{\partial \beta}{\partial p}\right)_T$
10	$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_p$	11	$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial p}\right)_T$	12	$\alpha = \beta \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$
13	$\alpha(T \rightarrow 0, V) = 0$	14	$\alpha(T \rightarrow 0, V) = 0$	15	Vedi testo
16	Vedi testo	17	Vedi testo	18	$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{pV}$ e $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{pV}$
19	$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_\alpha$	20	Equazione di stato fasi condensate	21	Formula di Helmholtz
22	Formule di Gibbs-Helmholtz	23	$C_p - C_V = \frac{TV\alpha^2}{\beta}$	24	$\frac{C_p}{C_V} = \frac{\beta}{\beta_S}$
25	$\beta_S = \beta - TV \frac{\alpha^2}{C_p}$	26	$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$	27	$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$
28	$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$	29	$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p$	30	$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T$
31	$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V$	32	$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S$	33	$\left[\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \right]_V$

34	$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T$	35	$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T \left[\left(\frac{\partial^2 H}{\partial p^2}\right)_S\right]^{-1}$	36	$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p e \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V$
37	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p$	38	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$	39	$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V$
40	$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$	41	$\left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_V$	42	$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_p$
43	Vedi testo	44	Vedi testo	45	Vedi testo
46	Equazioni TdS	47	$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V$	48	$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_V$
49	$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T$	50	$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T$	51	$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T$
52	$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T$	53	Vedi testo	54	Vedi testo
55	Vedi testo	56	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$	57	$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S$
58	Grüneisen	59	$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_T$	60	$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_U$
61	$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_U$	62	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$	63	$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_p$
64	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_U$	65	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_H$	66	$\left(\frac{\partial H}{\partial G}\right)_S$
67	$\left(\frac{\partial p}{\partial U}\right)_V$	68	$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_U$	69	Vedi testo

70	Vedi testo	71	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$	72	$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V$
73	$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_H$	74	$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_p$	75	$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_V$
76	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$	77	Vedi testo	78	$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_S$
79	$\beta = \beta_S \gamma$	80	$\frac{\beta}{\beta_S} = \frac{C_p}{C_V}$	81	$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_H$
82	$\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_V$	83	$\left(\frac{\partial H}{\partial G}\right)_U$	84	$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_H$
85	$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_F$	86	Equazioni dU	87	Vedi testo
88	Vedi testo	89	Vedi testo	90	$\left(\partial \frac{H}{S} / \partial \frac{1}{S}\right)_p$
91	Vedi testo	92	Vedi testo	93	$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_S$
94	$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p$	95	$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_S$	96	$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_p$
97	$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_V$	98	$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{pV}$	99	$\left(\frac{\partial H}{\partial G}\right)_{TS}$ e $\left(\frac{\partial U}{\partial F}\right)_{TS}$
100	$\left(\frac{\partial F}{\partial G}\right)_{TS}$				

Capitolo 1. Elementi di analisi matematica sull'uso delle derivate parziali in termodinamica

INTRODUZIONE

In figura 1 è rappresentata la proiezione nel piano pressione temperatura del diagramma di stato dell'acqua. Si consideri in particolare l'energia interna U , anche se il ragionamento che seguirà vale anche per le altre funzioni di stato H, S, F e G . Ci proponiamo di calcolare la variazione di energia interna ΔU dell'acqua che passa dallo stato 1 allo stato 2. L'energia interna è una funzione di stato e pertanto possiamo scegliere un cammino di trasformazione, detto anche cammino o percorso di integrazione, qualsivoglia che porti il sistema da 1 a 2.

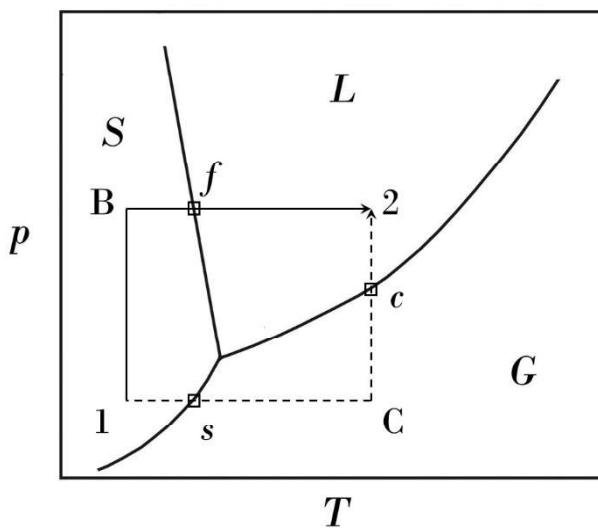


Figura 1. Diagramma di stato $p - T$ dell'acqua e cammini di trasformazione.

In figura 1 sono tracciati due cammini di trasformazione, $1B2$ e $1C2$. Lungo il primo, il ghiaccio subisce una compressione isotermica da 1 fino a B e poi un aumento di temperatura, a pressione costante, da B fino a 2; lungo il tratto isobaro l'acqua subisce un passaggio di stato in f , da solido a liquido.

Si ha

$$U(2) - U(1) = [U(2) - U(f, L)] + \Delta U^{S \rightarrow L}(f) + [U(f, S) - U(B)] + [U(B) - U(1)]$$

in cui $\Delta U^{S \rightarrow L}(f)$ rappresenta il contributo alla variazione totale dell'energia interna dovuto al passaggio di stato.

Il secondo cammino di trasformazione è composto da un tratto isobaro da 1 a s, un passaggio di stato in s da solido a gas, e da un tratto isobaro che porta il sistema fino a C; la seconda parte della trasformazione è una compressione isotermica da C fino a 2, lungo la quale c'è un passaggio di stato in c dallo stato gassoso a quello liquido. In questo caso

$$\begin{aligned} U(2) - U(1) &= [U(2) - U(c, L)] + \Delta U^{G \rightarrow L}(c) + [U(c, G) - U(C)] \\ &\quad + [U(C) - U(s, G)] + \Delta U^{S \rightarrow G}(s) + [U(s, S) - U(1)] \end{aligned}$$

I due percorsi computazionali danno lo stesso risultato.

Ogni singolo contributo si calcola per integrazione del differenziale dell'energia interna, funzione della temperatura e della pressione. In alternativa, i vari termici si possono calcolare in base al primo principio $\Delta U = Q + W$ e quindi dal calore e dal lavoro scambiati tra il sistema e l'ambiente; questo secondo modo di procedere può risultare più semplice per alcuni tipi di trasformazione a cui sono sottoposte determinati materiali.

Per esempio, si consideri la trasformazione che porta il ghiaccio prima da 1 a B e poi da B a f (rimanendo nello stato solido). Si ha

$$U(f, S) - U(1) = [U(f, S) - U(B)] + [U(B) - U(1)]$$

in cui

$$U(B) - U(1) = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_{T_1} dp$$

e

$$U(f, S) - U(B) = \int_{T_1}^{T_f} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{p_2} dT$$

Scopo del presente testo è ricavare espressioni esplicite di alcune derivate parziali di grandezze termodinamiche, come per esempio quelle che compaiono nei due integrali precedenti.

Dimostreremo infatti che

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = V(p\beta - T\alpha)$$

e

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_p - pV\alpha$$

in cui α e β sono rispettivamente il coefficiente di dilatazione termica e il coefficiente di comprimibilità isoterma della fase ghiaccio, e C_p la capacità termica a pressione costante del ghiaccio. Queste grandezze dipendono dalla pressione e dalla temperatura e così pure il volume.

Il primo integrale diventa così

$$U(B) - U(1) = \int_{p_1}^{p_2} \{V(T_1, p)[p\beta(T_1, p) - T_1\alpha(T_1, p)]\} dp$$

e il secondo

$$U(f, S) - U(B) = \int_{T_1}^{T_f} [C_p(T, p_2) - p_2 V(T, p_2) \alpha(T, p_2)] dT$$

Il calcolo si completa conoscendo le formule di C_p , V , α e β .

EQUAZIONE DI STATO E RELAZIONE FONDAMENTALE

Nell'esempio precedente abbiamo visto che il calcolo della variazione di energia interna dell'acqua, che passa dallo stato 1 solido a T_1, p_1 allo stato f solido a T_f, p_2 , richiede la conoscenza dell'equazione di stato $V = V(T, p)$ e della capacità termica a pressione costante $C_p = f(T, p)$ del ghiaccio. Vedremo che i coefficienti α e β si ricavano dall'equazione di stato.

In alternativa, il calcolo di $U(f, S) - U(1)$ si potrebbe effettuare conoscendo l'equazione di stato e la capacità termica a volume costante C_V , poiché quella a pressione costante si può ricavare con la formula

$$C_p = C_V + \frac{TV\alpha^2}{\beta}$$

Riepilogando, la conoscenza dell'equazione di stato $\varphi(p, V, T) = 0$ di un sistema e anche di una delle due capacità termiche, C_p o C_V , è sufficiente per calcolare le variazioni delle funzioni termodinamiche U, H, S, F e G di un sistema che passa da uno stato a un altro, lungo un cammino di trasformazione qualsivoglia.

Qualora fossero presenti dei passaggi di stato lungo i cammini di integrazione, in aggiunta, si renderebbe necessario conoscere i calori di trasformazione a pressione o a volume costante.

Questo modo di procedere è proprio della termodinamica fenomenologica, ma esiste anche un secondo approccio, detto assiomatico, che postula l'esistenza di un'equazione del tipo

$$U = U(S, V)$$

detta *equazione o relazione fondamentale*, la quale ha un contenuto informativo superiore a quello della sola equazione di stato $\varphi(p, V, T) = 0$. Infatti, dalla relazione fondamentale possiamo ricavare sia l'equazione di stato che le capacità termiche.

Per i due principi della termodinamica

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV = TdS - pdV$$

in cui

$$T = T(S, V)$$

e

$$p = p(S, V)$$

Eliminando l'entropia tra queste ultime due, otteniamo l'equazione di stato

$$\varphi(p, V, T) = 0$$

Inoltre, la temperatura è funzione dell'entropia e del volume e pertanto l'entropia è, a sua volta, funzione della temperatura e del volume $S = S(T, V)$ sicché

$$U = U(S, V) = U(S(T, V), V) = U(T, V)$$

da cui ricaviamo la capacità termica a volume costante

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

Una formula che lega l'energia interna alla temperatura e al volume

$$U = U(T, V)$$

è una relazione fondamentale? Verifichiamo se da questa possiamo risalire all'equazione di stato e ad una delle due capacità termiche.

È immediato scrivere

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

ma per ciò che concerne l'altra derivata, usando la formula Helmholtz, abbiamo

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T^2 \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

Si tratta di un'equazione differenziale

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{f(T, V)}{T^2}$$

il cui integrale è

$$\frac{p}{T} = \int \frac{f(T, V)}{T^2} dT = F(T, V) + \omega(V)$$

in cui $\omega(V)$ è una funzione incognita del volume. Non otteniamo quindi l'equazione di stato del sistema. In altre parole, conoscendo $U(T, V)$ non possiamo ricavare $U(S, V)$.

Coefficienti dell'equazione di stato

Conoscendo l'equazione di stato si possono ricavare i seguenti coefficienti⁽¹⁾

Coefficiente di temperatura del volume a pressione costante (dilatazione termica di volume)	$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$
Coefficiente di temperatura della lunghezza a pressione costante (dilatazione termica lineare)	$\lambda = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_p$
Coefficiente di pressione del volume a temperatura costante (comprimibilità isoterna)	$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$
Coefficiente di pressione del volume a entropia costante (comprimibilità isoentropica)	$\beta_s = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_s = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s$
Coefficiente di temperatura della pressione a volume costante	$\chi = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$

¹ Il coefficiente di dilatazione isobara, quello di compressibilità isoterna e le capacità termiche sono dette *funzioni risposta*. Le capacità termiche sono anche chiamate *coefficienti del calore*.

Per i materiali isotropi vale la relazione $\alpha = 3\lambda$, infatti

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \ln L^3}{\partial T} \right)_p = 3 \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_p = 3\lambda$$

Si chiama **modulo di compressibilità** (o **modulo di comprimibilità**, **modulo di massa**) a temperatura costante la grandezza

$$K = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{\beta}$$

e **modulo di compressibilità a entropia costante** la grandezza

$$K_S = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S = \frac{1}{\beta_S}$$

POTENZIALI TERMODINAMICI

L'energia interna U , l'entalpia H , l'energia libera F e l'entalpia libera G sono funzioni di stato.

Sia f una funzione di due variabili x e y , continua, assieme alle sue derivate prime e seconde. Il teorema di H.A. Schwarz garantisce che le derivate seconde miste non dipendono dall'ordine cui si effettua la derivazione

$$\left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \right]_x = \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \right]_y$$

In base a questo teorema possiamo ricavare alcune importanti relazioni tra le derivate parziali delle grandezze termodinamiche che compaiono nei differenziali delle funzioni di stato. Le formule in tabella 1 sono comunemente chiamate *relazioni di Maxwell*.

Tabella 1. Relazioni tra le derivate parziali delle funzioni di stato.

Potenziale termodinamico	Differenziale	Relazione di Maxwell
U	$dU = TdS - pdV$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V$
$H = U + pV$	$dH = TdS + Vdp$	$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p$
$F = U - TS$	$dF = -SdT - pdV$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$
$G = H - TS$	$dG = -SdT + Vdp$	$- \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

A queste si aggiungono le relazioni ottenute invertendo il rapporto

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = 1 / \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y$$

$$H = U + PV$$

Massimiliano Bestetti

Relazioni tra derivate parziali di grandezze termodinamiche

Teoria e problemi svolti