Le funzioni di stato termodinamico e le loro relazioni

Giuseppe Dalba

Sommario

In questi appunti, a partire dalla prima e seconda legge della termodinamica per trasformazioni *reversibili*, considereremo alcune importanti funzioni di stato termodinamico (energia interna, entropia, entalpia e le funzioni di Helmoltz, Gibbs e Plank) e le loro proprietà e relazioni. In particolare troveremo le cosiddette leggi di Maxwell che sono null'altro che una conseguenza della differenziabilità delle funzioni di stato.

Indice

1 Le funzioni di stato termodinamico

1.1 Introduzione e richiami

Le funzioni di stato sono associate a quantità fisiche che hanno un valore individuato unicamente dallo stato termodinamico in cui un dato sistema si trova. Siccome spesso avremo a che fare con sistemi termodinamici a due gradi di libertà (ovvero sistemi in cui possiamo scegliere il valore di al più due variabili, mentre tutte le altre sono determinate dalle equazioni di stato), considereremo solo funzioni di stato a due variabili. Data una funzione g dipendente dalle variabili x ed y, una sua "piccola variazione" prende il nome di differenziale (talvolta chiamato differenziale esatto, ma il termine "esatto" è ovviamente ridondante):

$$dg = \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x dy$$

Siccome g è una funzione di stato, un integrale di dg dipende unicamente dagli estremi di integrazione, non dal particolare cammino γ di integrazione scelto:

$$\int_\gamma dg = \int_{g_i}^{g_f} dg = g_f - g_i = \int_{x_i}^{x_f} \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_y dx + \int_{y_i}^{y_f} \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x dy$$

la catena di identità precedente è valida per qualunque cammino γ che conduce dallo stato iniziale i (dove g, x ed y assumono i valori g_i, x_i e y_i) allo stato finale f (dove g, x ed y assumono i valori g_f, x_f e y_f).

Non tutte le "piccole" quantità termodinamiche sono comunque differenziali esatti. Le due più importanti che non rientrano in questa categoria sono il calore ed il lavoro. Nè il calore nè il lavoro sono funzioni di stato o, se vogliamo, nè gli scambi infinitesimi di lavoro nè quelli di calore sono differenziali di funzioni di stato termodinamico.

Ne segue che in generale i loro integrali dipendono non solo dagli stati iniziali e finali individuati da una certa trasformazione reversibile, ma dalla particolare trasformazione (curva termodinamica) γ. Per rimarcare questo fatto chiameremo uno scambio infinitesimo di lavoro λ e non dL, poichè non esiste nessuna funzione di stato L. Allo stesso modo introdurremo il simbolo ω per uno scambio infinitesimo di calore, invece di dQ.

Le quantità infinitesime λ ed ω sono "forme differenziali", ovvero funzioni integrabili lungo una curva termodinamica γ (che corrisponde ad una certa trasformazione revesibile), tali che il loro integrale rappresenta lo scambio complessivo della quantità associata lungo la curva:

$$L(\gamma) = \int_\gamma \lambda \qquad \text{e} \qquad Q(\gamma) = \int_\gamma \omega$$

Per i sistemi termodinamici semplici che considereremo nel seguito, il lavoro è sempre una pressione moltiplicata per una variazione di volume, quindi in pratica λ potrà sempre essere sostituito dalla quantità $-P\,dV$ (prendiamo il segno meno, intendendo λ come il lavoro fatto dall'ambiente sul sistema, che è positivo quando il volume diminuisce). Con la stessa convenzione, ω sarà il calore che fluisce dall'ambiente al sistema.

Nonostante λ ed ω non siano differenziali, la *prima legge della termodinamica* afferma che una loro particolare combinazione non dipende dalla trasformazione che il sistema subisce, a patto che questa sia reversibile. Questa combinazione è dunque un differenziale esatto; chiameremo il suo integrale *energia interna del sistema*:

$$dU = \omega + \lambda = \omega - P\,dV$$

Analogamente, il *secondo principio della termodinamica* per trasformazioni reversibili può pure essere espresso dicendo che, nonostante ω non sia un differenziale, il rapporto fra ω e la temperatura T lo è. Si dice anche che $\frac{1}{T}$ è il fattore integrante di ω. Chiameremo *entropia* la funzione di stato associata al differenziale che abbiamo trovato:

$$dS = \frac{\omega}{T}$$

Nel seguito faremo uso del fatto che le funzioni di stato termodinamico sono delle funzioni differenziabili. Ne segue che per le derivate seconde l'ordine di derivazione può essere invertito senza che il risultato cambi; questa proprietà puramente matematica prende il nome di *relazione di Schwarzt*:

$$\left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_y\right]_x = \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x\right]_y = \frac{\partial^2 g}{\partial x\,\partial y}$$

Prima di passare ad esaminare le proprietà delle principali funzioni di stato, ricordiamo l'equazione di stato dei gas reali, detta anche equazione di Van der Waals. In questa equazione il volume del gas è sostituito da una sorta di "volume efficace" pari alla differenza fra il volume V del contenitore ed il volume proprio b del gas. Inoltre, la "pressione efficace" è aumentata rispetto alla pressione propria di un termine a/V^2 che tiene conto degli urti fra le molecole del gas. Ovviamente, l'equazione di Van der Waals si riduce all'equazione di stato dei gas perfetti nel limite in cui i parametri a e b vanno a zero.

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = nRT \tag{1}$$

1.2 Calori specifici

Definiamo i calori specifici come le quantità di calore scambiate per mole per unità di variazione di temperatura durante un certo tipo di trasformazione. In particolare siamo interessati al caso della pressione e del volume costante:

$$(\omega)_P = nC_P\, dT \qquad \text{e} \qquad (\omega)_V = nC_V\, dT$$

Siccome a volume costante $(\omega)_V = dU$, poichè il termine $P\,dV$ si annulla, otteniamo che:

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

Per ricavare una relazione fra C_V e C_P ricorriamo alla prima legge della termodinamica, espandendo il differenziale di U rispetto a T e V e sostituendo il precedente risultato per C_V:

$$\omega = dU + P\,dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV = nC_V\, dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV$$

Prendendo questa espressione per una trasformazione a pressione costante otteniamo C_P:

$$nC_P = \left(\frac{\omega}{dT}\right)_P = nC_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Per cui la differenza fra C_P e C_V risulta:

$$n\left(C_P - C_V\right) = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Questa espressione si semplifica utilizzando la relazione 6 (dimostrata nel seguito):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \qquad \Rightarrow \qquad n\left(C_P - C_V\right) = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{2}$$

Definiamo ora tre interessanti quantità, che caratterizzano processi rispettivamente a pressione, temperatura e volume costante:

$$\begin{aligned}
\alpha_P &= \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P && \text{Coefficiente di espansione isobara} \\
\chi_T &= -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T && \text{Coefficiente di compressione isoterma} \\
\beta_V &= \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V && \text{Coefficiente isocoro di pressione}
\end{aligned}$$

Possiamo legare queste tre quantità considerando V in funzione di P e T e differenziando:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT$$

Se una trasformazione è isocora (cioè a volume costante) la variazione di volume è nulla, quindi dP e dT risultano legati da:

$$P\beta_V = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = \frac{\alpha_P}{\chi_T} \tag{3}$$

Sostituendo quest'ultima relazione nonchè la definizione di α_P nell'espressione 2 per la differenza fra C_P e C_V abbiamo:

$$C_P - C_V = \frac{\alpha_P^2}{n\chi_T} TV \tag{4}$$

L'ultima equazione si applica a qualsiasi fase omogenea. T, V, n e χ_T sono sempre maggiori di zero (il segno di α_P può invece essere qualunque), di conseguenza:

$$C_P \geq C_V$$

dove l'uguaglianza si ottiene se e solo se $\alpha_P = 0$. Vediamo ora a cosa si riduce $C_P - C_V$ nel caso di gas ideale, per il quale vale $PV = nRT$:

$$\alpha_P = \frac{nR}{PV} = \frac{1}{T} \qquad \text{e} \qquad \chi_T = \frac{nRT}{P^2 V} = \frac{1}{P}$$

Di conseguenza la differenza fra i calori specifici diventa la ben nota relazione di Mayer:

$$C_P - C_V = \frac{\alpha_P^2}{n\chi_T} TV = \frac{PV}{nT} = R$$

1.3 Pressione interna

Nel calcolo di $C_P - C_V$ (vedere equazione 2) abbiamo trovato che:

$$n\,(C_P - C_V) = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

In questa espressione si vede che $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ ha le dimensioni di una pressione. Essa rappresenta la *pressione interna* che deve essere aggiunta alla pressione esterna P per ottenere una sorta di pressione "efficace". Facciamo le posizioni:

$$P_i = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \qquad \text{e} \qquad P_t = P_i + P$$

allora possiamo riscrivere la relazione iniziale come

$$\frac{n\,(C_P - C_V)}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} = P_t$$

e ricordando che (vedere equazione 4)

$$C_P - C_V = \frac{\alpha_P^2 TV}{n\chi_T}$$

e che dalla definizione di α_P discende:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = V\alpha_P \tag{5}$$

si trova

$$P_t = \frac{\alpha_P^2 TV}{\chi_T}\frac{1}{V\alpha_P} = \frac{\alpha_P}{\chi_T}T$$

1.4 La funzione entropia

Ricordiamo che la funzione entropia è il differenziale esatto definito da:

$$dS = \frac{\omega}{T}$$

dove $\omega = dU + P\,dV$ è la forma differenziale "calore", per una trasformazione reversibile. Sviluppiamo ora dU considerando U come funzione di V e T e raccogliamo rispetto a dV e dT:

$$dS = \frac{dU + P\,dV}{T} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\frac{P}{T} + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] dV$$

Considerando anche S una funzione di V e T, otteniamo per confronto diretto che:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad \text{e} \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{P}{T} + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

Applicando allora la relazione di Schwartz ricaviamo l'identità:

$$\left\{\frac{\partial}{\partial V}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right]\right\}_T = \left\{\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{P}{T} + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\right\}_V$$

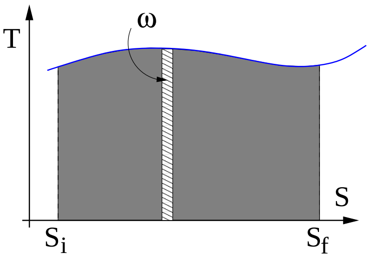
$$\Rightarrow \qquad \frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial V\,\partial T} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \frac{P}{T^2} - \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial T\,\partial V}$$

$$\Rightarrow \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \tag{6}$$

Quest'ultima uguaglianza ci sarà molto utile nel seguito. Quando siamo interessati agli scambi di calore, le coordinate termodinamiche T ed S possono essere molto utili (le curve parametrizzate secondo queste due coordinate sono talvolta chiamate “diagrammi T-S”).

Infatti, la quantità di calore assorbita da un sistema in una trasformazione infinitesima reversibile (area piccola tratteggiata in figura) è

$$\omega = T dS$$



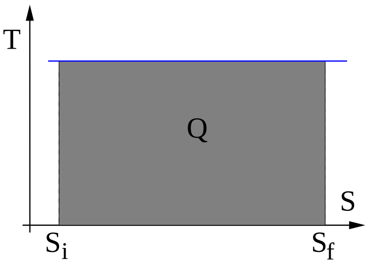
Trasformazione generale

Il calore scambiato in una trasformazione reversibile γ da uno stato iniziale i ad uno stato finale f (area grande tratteggiata in figura) è:

$$Q = \int_\gamma \omega = \int_{S_i}^{S_f} T(S)\,dS$$

In una *trasformazione isoterma* la temperatura è costante. In un diagramma T-S una trasformazione isoterma è rappresentata da un segmento orizzontale; l'area sottesa dal segmento rappresenta il calore scambiato nella trasformazione fra gli stati i ed f:

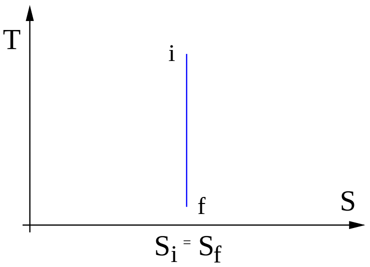
$$Q = \int_{S_i}^{S_f} T\,dS = T\int_{S_i}^{S_f} dS = T(S_f - S_i) = T\,\Delta S$$



Trasformazione isoterma

In una *trasformazione adiabatica* (detta anche isoentropica) l'entropia è costante. In un diagramma T-S una trasformazione adiabatica corrisponde ad una linea verticale, ed ovviamente il calore scambiato è nullo:

$$S_i = S_F \qquad \Rightarrow \qquad Q = \int_{S_i}^{S_f} T\,dS = 0$$



Trasformazione adiabatica

In una *trasformazione isocora* (cioè a volume costante) abbiamo:

$$\left(\frac{\omega}{T}\right)_V = dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT$$

Ma il calore somministrato per mole per unità di variazione di temperatura a volume costante non è altro che il calore specifico a volume costante C_V. Da ciò segue che

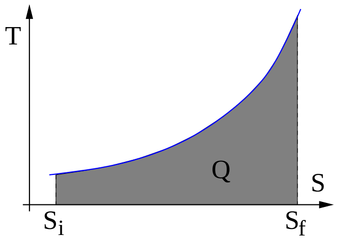
$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{nC_V}{T} \qquad \Rightarrow \qquad S_f - S_i = n\int_{\text{isocora}\ T_i}^{T_f} \frac{C_V}{T}\,dT$$

Questa relazione consente di calcolare la variazione di entropia ΔS nota la dipendenza di C_V dalla temperatura. Se C_V è costante, l'integrale vale

$$\Delta S = S_f - S_i = nC_V \int_{\text{isocora } T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = nC_V \ln \frac{T_f}{T_i}$$

e la trasformazione corrispondente, nel piano T-S, è una esponenziale:

$$T(S) = e^{\frac{S}{nC_V}} + \mathrm{cost}(V) \qquad \text{[isocora]}$$



Trasformazione isocora

1.5 La funzione energia interna

La funzione energia interna U è una delle prime incontrate nello studio della termodinamica. Ora vogliamo però studiare la sua dipendenza dall'entropia. Combinando la prima e la seconda legge della termodinamica per trasformazioni reversibili otteniamo:

$$dU = \omega - P\,dV = T\,dS - P\,dV \tag{7}$$

Considerando U come una funzione di V ed S, otteniamo per confronto diretto che:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \qquad \text{e} \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P$$

Le derivate parziali di U soddisfano la condizione di Schwartz:

$$\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V\right]_S = \left[\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S\right]_V \qquad \Rightarrow \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \tag{8}$$

Questa relazione è la cosiddetta *prima legge di Maxwell.* Utilizzando le precedenti espressioni è facile determinare $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ e $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$; basta infatti eseguire una misura di temperatura e una di pressione sul sistema. Come si determina invece $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$? In generale effettuare una misura di $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ è difficile perchè bisogna determinare di quanto varia l'energia interna in seguito ad una variazione di volume mentre si somministra calore al sistema in modo da mantenere costante la temperatura. Conviene pertanto trovare una relazione che consenta di determinare sperimentalmente $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ in modo più semplice. Abbiamo già dimostrato (vedere l'equazione 6) la seguente relazione:

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

$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ è facilmente misurabile perchè rappresenta la variazione di pressione corrispondente ad una variazione di temperatura quando il volume viene mantenuto costante. Per un gas ideale la quantità $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ si annulla esattamente:

$$P = \frac{nRT}{V} \qquad \Rightarrow \qquad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V} \qquad \Rightarrow \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\frac{nR}{V} - P = 0$$

Questo è il ben noto risultato che l'energia interna di un gas perfetto è funzione della sola temperatura. In questo caso possiamo scrivere semplicemente:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \qquad \text{[per un gas ideale]}$$

ma la variazione di energia interna a volume costante (senza lavoro quindi) è la quantità di calore somministrata al sistema, dunque:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = nC_V \qquad \Rightarrow \qquad dU = nC_V\,dT$$

Questo risultato viene ricavato anche da considerazioni puramente fenomenologiche (l'esperimento di Joule). Per un gas reale la situazione è differente, poichè la pressione non dipende più solo da $\frac{T}{V}$. Consideriamo l'equazione di stato di Van der Waals (vedere equazione 1):

$$P = \frac{nRT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \qquad \Rightarrow \qquad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V-b}$$

quindi:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\frac{nR}{V-b} - P = \frac{a}{V^2} > 0$$

Vediamo allora che, in un gas reale, a temperatura costante, all'aumentare del volume aumenta l'energia interna. Questo succede perchè aumenta la distanza media intermolecolare, perciò occorre fare un lavoro di allontanamento contro le forze di mutua attrazione delle molecole. Possiamo ricavare la dipendenza di U da V integrando lungo una trasformazione isoterma:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2} \qquad \Rightarrow \qquad U = \int_{\text{isoterma}} \frac{a}{V^2}\, dV = -\frac{a}{V} + c(T)$$

La costante di integrazione c è indipendente da V ma può ovviamente dipendere dalla temperatura dell'isoterma lungo la quale abbiamo integrato. La possiamo valutare considerando la variazione di U rispetto a T, a V costante (che abbiamo già detto essere il calore specifico nC_V):

$$nC_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T}\left(-\frac{a}{V} + c(T)\right)_V = \frac{dc(T)}{dT} \qquad \Rightarrow \qquad c(T) = nC_V T + \text{cost.}$$

Dunque, per un gas reale, l'energia interna, oltre a dipendere dalla temperatura, dipende anche dal volume occupato dal gas.

1.6 La funzione entalpia

L'entalpia, o "contenuto di calore", è definita come:

$$H = U + PV$$

Possiamo considerare il differenziale di H rispetto a V e P, utilizzando l'espressione $dU = T\,dS - P\,dV$ (equazione 7) per l'energia interna:

$$dH = dU + P\,dV + V\,dP \qquad \Rightarrow \qquad dH = T\,dS + V\,dP \tag{9}$$

Questa espressione ci permetterà di trovare una relazione fra processi adiabatici reversibili (dove S è costante) e processi isobari reversibili (dove P è costante). Anche per l'entalpia possiamo differenziare rispetto ad S e P ed ottenere per confronto diretto le derivate parziali:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP \qquad \Rightarrow \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \qquad \text{e} \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$$

Applicando allora la relazioni di Schwarzt otteniamo:

$$\left[\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P\right]_S = \left[\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S\right]_P \qquad \Rightarrow \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \tag{10}$$

nota come *seconda legge di Maxwell*. Consideriamo ora l'espressione per il differenziale dell'entalpia durante un processo isobaro (cioè a pressione costante). Siccome P rimane costante abbiamo:

$$(dH)_P = dU + P\,dV = (\omega)_P$$

ovvero in un processo isobaro l'aumento di entalpia di un sistema è uguale al flusso di calore entrante. Le reazioni chimiche sono processi isobari; questo spiega la particolare importanza che l'entalpia riveste nel loro studio. L'analisi degli effetti di calore che accompagnano le reazioni chimiche prende il nome di *termochimica*.

1.7 La funzione di Helmholtz

La funzione energia libera di Helmholtz è definita dall'equazione:

$$F = U - TS$$

Possiamo considerare il differenziale di F rispetto a T e V, utilizzando l'espressione $dU = T\,dS - P\,dV$ (vedere l'equazione 7) per l'energia interna:

$$dF = dU - T\,dS - S\,dT \qquad \Rightarrow \qquad dF = -S\,dT - P\,dV$$

Per un processo reversibile isotermo il primo termine è nullo, quindi:

$$(dF)_T = -P\,dV = -(\lambda)_T$$

La variazione di energia libera durante un processo reversibile isotermo è dunque uguale al lavoro fatto dal sistema. L'espressione generale per il differenziale di F ci permetterà di trovare una relazione fra processi reversibili isotermi (dove T è costante) ed isocori (dove V è costante). Siccome nella pratica i processi isocori non sono comuni, la funzione F non gioca un ruolo importante nelle applicazioni della termodinamica all'industria. F gioca invece un ruolo importante in fisica dello stato solido ed in meccanica statistica; una volta costruito un modello fisico, F può essere spesso determinata, almeno approssimativamente, da considerazioni statistiche.

Anche per la funzione di Helmholtz possiamo differenziare rispetto a T e V ed ottenere per confronto diretto le derivate parziali:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV \qquad \Rightarrow \qquad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \qquad \text{e} \qquad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P$$

Applicando allora la relazione di Schwarzt otteniamo:

$$\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T\right]_V \qquad \Rightarrow \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \tag{11}$$

questa identità è nota come *terza legge di Maxwell.* Ricordando le relazioni 3 fra il coefficiente di espansione isobara α_P ed il coefficiente di compressione isoterma χ_T, troviamo da essa una espressione alternativa per la variazione dell'entropia rispetto al volume a temperatura fissata:

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

Sempre dalla terza legge di Maxwell possiamo ricavare alcune interessanti relazioni per i gas reali. Ricordiamo l'equazione di stato di Van der Waals (vedere equazione 1):

$$P = \frac{nRT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \qquad \Rightarrow \qquad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V-b}$$

Da questa otteniamo immediatamente per l'entropia del gas reale:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{nR}{V-b}$$

considerando che $dS = \frac{\omega}{T}$, si ha allora:

$$(\omega)_T = \frac{nRT}{V-b}\,dV$$

Questo calore è il calore scambiato in una trasformazione isoterma. Sostituendo di nuovo l'equazione di Van der Waals per eliminare la temperatura otteniamo:

$$P + \frac{a}{V^2} = \frac{nRT}{V-b} \qquad \Rightarrow \qquad (\omega)_T = \left(P + \frac{a}{V^2}\right) dV = \omega_1 + \omega_2$$

Il calore fornito ad un gas reale durante una trasformazione isoterma dunque si trasforma in lavoro esterno ed energia interna. $\omega_1 = P\,dV$ è il calore che deve essere fornito per eseguire il lavoro esterno, mentre $\omega_2 = \frac{a}{V^2}\,dV$ è il calore che eguaglia l'aumento dell'energia interna del gas (questo contributo si annulla ovviamente nel caso del gas ideale, poichè $a = 0$).

1.8 La funzione di Gibbs

La funzione energia libera di Gibbs è definita come:

$$G = H - TS$$

Possiamo considerare il differenziale di G rispetto a P e T, utilizzando l'espressione $dH = T\,dS + V\,dP$ (vedere l'equazione 9) per l'entalpia:

$$dG = dH - T\,dS - S\,dT \qquad \Rightarrow \qquad dG = V\,dP - S\,dT$$

Questa espressione ci permetterà di trovare una relazione fra processi isotermi (dove T è costante) ed isobari (dove P è costante). Anche per la funzione di Gibbs possiamo differenziare rispetto a P e T ed ottenere per confronto diretto le derivate parziali:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT \qquad \Rightarrow \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \qquad \text{e} \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

Applicando allora la relazione di Schwartz otteniamo:

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T\right]_P = \left[\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P\right]_T \qquad \Rightarrow \qquad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \tag{12}$$

Abbiamo così ottenuto la *quarta legge di Maxwell*. Un risultato immediato della quarta legge è un legame fra il calore scambiato e la variazione di pressione in un processo isotermo. Infatti:

$$\frac{1}{T}\,(\omega)_T = dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$$

Ricordando la relazione 5 per il coefficiente di espansione isobara $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha_P V$ otteniamo infine:

$$(\omega)_T = -TV\alpha_P\,dP$$

1.9 La funzione di Plank

La funzione di Plank è definita come:

$$Y = -\frac{G}{T} = S - \frac{H}{T}$$

Possiamo considerare il differenziale di Y rispetto a T e P utilizzando l'espressione $dH = T\,dS + V\,dP$ (vedere l'equazione 9) per l'entalpia:

$$dY = dS - \frac{dH}{T} + \frac{H}{T^2}\,dT \qquad \Rightarrow \qquad dY = \frac{H}{T^2}\,dT - \frac{V}{T}\,dP$$

Questa espressione ci permetterà di trovare una relazione fra processi reversibili isotermi (dove T non varia) ed isobari (dove P non varia). Anche per la funzione di Plank possiamo differenziare rispetto a T e P ed ottenere per confronto diretto le derivate parziali:

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial Y}{\partial P}\right)_T dP \qquad \Rightarrow \qquad \left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_P = \frac{H}{T^2} \qquad \text{e} \qquad \left(\frac{\partial Y}{\partial P}\right)_T = -\frac{V}{T}$$

Applicando allora la relazione di Schwartz otteniamo:

$$\left[\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_P\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial Y}{\partial P}\right)_T\right]_P \qquad \Rightarrow \qquad \left(\frac{\partial}{\partial P}\frac{H}{T^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{V}{T}\right)_P$$

L'utilità della funzione di Plank si basa sul fatto che essa può essere usata per trovare la variazione della funzione di Gibbs G. Infatti:

$$\frac{H}{T^2} = \left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial \frac{G}{T}}{\partial T}\right)_P$$

che in forma integrale diventa:

$$G = -T\left(Y_0 + \int\limits_{\text{isobara}} \frac{H}{T^2}\, dT\right)$$

dove l'integrazione viene eseguita a P costante e Y_0 è una costante di integrazione.

1.10 Riassunto delle leggi di Maxwell

Prima	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$	vedere eq.8
Seconda	$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$	vedere eq.10
Terza	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$	vedere eq.11
Quarta	$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$	vedere eq.12