

**Potenziali termodinamici  
e variabili naturali**

M. Falcioni, 2014

1– Consideriamo un gas in equilibrio termodinamico all' interno di un recipiente. Il numero,  $N$ , di particelle del gas è tenuto fisso, mentre lo stato di equilibrio del sistema può essere cambiato, compiendo su di esso lavoro meccanico,  $\delta L$ , per mezzo della variazione del volume,  $V$ , o permettendo scambi di calore,  $\delta Q$ , con l'ambiente. Per descrivere gli stati di equilibrio del gas, in questo caso in cui  $N$  non cambia, possiamo scegliere una qualunque coppia di variabili indipendenti, per es.:  $(P, V)$ ,  $(P, T)$ ,  $(T, V)$ ,  $(S, V)$ ,  $(U, V)$ , dove  $P$  è la pressione,  $T$  la temperatura,  $S$  l' entropia,  $U$  l' energia interna. Per mezzo delle variabili scelte si dovranno poi esprimere le funzioni di stato interessanti (entropia, energia interna, energia libera di Helmholtz, ecc.) e le relazioni tra le variabili negli stati di equilibrio (“equazioni di stato”).

Assumiamo che il sistema sia passato dallo stato di equilibrio iniziale a un altro, attraverso una trasformazione infinitesima reversibile per cui possiamo scrivere

$$dU = \delta L + \delta Q = -PdV + TdS . \quad (1)$$

Supponiamo di aver scelto di descrivere il gas attraverso la coppia di variabili  $(S, V)$  e di conoscere  $U = U(S, V)$ . Dalla (1) segue immediatamente che possiamo ricavare la temperatura e la pressione del sistema in modo semplice:

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V ; \quad P = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S ; \quad (2)$$

e con queste scrivere l' energia libera di Helmholtz

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

l' entalpia

$$H = U + P V = H(S, V) ,$$

e l' energia libera di Gibbs

$$G = U - T S + P V = G(S, V) .$$

Le relazioni (2) sono equazioni di stato generalizzate, che forniscono  $T$  e  $P$  come funzioni di  $(S, V)$ , però la prima equazione può essere invertita (dato che  $(\partial T/\partial S)_V > 0$ ) per ricavare  $S = S(T, V)$  e riscrivere la seconda equazione nella forma usuale di una relazione che lega  $(P, T, V)$ . In conclusione, conoscendo  $U(S, V)$  otteniamo la descrizione termodinamica completa del sistema.

Supponiamo adesso di descrivere il gas attraverso la coppia di variabili  $(T, V)$  e di conoscere  $U = U(T, V)$ . In seguito a una trasformazione infinitesima si ha

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV. \quad (3)$$

Il primo contributo a  $dU$  è  $C_V$ , la capacità termica a volume costante, ma il secondo pezzo non è la pressione che, come si vede dalla (2), si ottiene derivando a entropia costante (non devono esserci scambi di calore in modo che l'aumento di energia sia dovuto solo a lavoro meccanico); ad es. per un gas perfetto si ha  $(\partial U/\partial V)_T \equiv 0$ . Usando la (1) possiamo scrivere

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = -P \left. \frac{\partial V}{\partial V} \right|_T + T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = -P + T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = -P + T \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V, \quad (4)$$

dove nell'ultimo passaggio si è usata una delle relazioni di Maxwell. A differenza del caso precedente, derivando l'energia rispetto alle variabili scelte, una delle due equazioni ottenute fornisce esplicitamente una quantità interessante, la capacità termica, mentre l'altra dà solo un'informazione parziale sulla pressione. In questo contesto non siamo in grado di ricavare molto di più. Pur conoscendo  $C_V(T, V)$ , la relazione  $C_V = T(\partial S/\partial T)_V$  permette di determinare l'entropia a meno di una arbitraria funzione del volume:

$$S(T, V) = \int^T dT' \frac{C_V(T', V)}{T'} + \sigma(V). \quad (5)$$

Il fatto che l'energia interna espressa in funzione di entropia e volume contenga tutta l'informazione termodinamica sul sistema (cosa non vera per ogni altra coppia di variabili), rende  $S$  e  $V$  le variabili naturali di  $U$  e  $U = U(S, V)$  l'equazione fondamentale del sistema.

**2**–Applichiamo queste considerazioni al caso di gas perfetto, partendo dalla formula di Sackur e Tetrode per l'entropia, sempre sottintendendo che  $N$  è mantenuto costante,

$$S(U, V) = N k_B \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{U}{N} \right)^{3/2} \gamma \right], \quad (6)$$

dove  $k_B$  è la costante di Boltzmann e  $\gamma = (4\pi m/3h^2)^{3/2} e^{5/2}$  è una costante contenente la massa delle molecole  $m$  e la costante di Planck  $h$ . Invertendo rispetto a  $U$  si può scrivere

$$U(S, V) = N \left( \frac{1}{\gamma} \right)^{2/3} \left( \frac{N}{V} \right)^{2/3} \exp \left[ \frac{2S}{3Nk_B} \right], \quad (7)$$

da cui, usando le (2), si ottiene:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)\Big|_S = N \left(\frac{1}{\gamma}\right)^{2/3} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} \exp\left[\frac{2S}{3Nk_B}\right] \left(-\frac{2}{3}\frac{1}{V}\right) = -P = -\frac{2U}{3V}, \quad (8)$$

e

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)\Big|_V = N \left(\frac{1}{\gamma}\right)^{2/3} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} \exp\left[\frac{2S}{3Nk_B}\right] \left(\frac{2}{3Nk_B}\right) = T = \frac{2U}{3Nk_B}. \quad (9)$$

Con le due equazioni trovate per  $P$  e  $T$  si ha la descrizione completa della termodinamica del gas ideale; in particolare dalla (9) risulta

$$U = \frac{3}{2} N k_B T, \quad (10)$$

che, inserita nella (8), dà l'equazione di stato nella forma usuale

$$P V = N k_B T. \quad (11)$$

A questo punto è chiaro che, se volessimo ritrovare la termodinamica del sistema a partire dalla (10), cioè dall'energia come funzione di  $T$  (in questo caso particolare  $U$  non dipende da  $V$ ), ci troveremmo in difficoltà, perché staremmo trascurando una parte importante dell'informazione sul sistema, quella contenuta nella (11). Dalla (10) si ha  $C_V = (3/2)N k_B$  per cui usando la (5)

$$S(T, V) = \frac{3}{2} N k_B \ln T + \sigma(V) + \text{costante}. \quad (12)$$

L'altra informazione da usare si ricava dalla (4):

$$\frac{\partial U}{\partial V}\Big|_T = 0 = -P + T \frac{\partial P}{\partial T}\Big|_V, \quad (13)$$

ovvero

$$\frac{\partial P}{\partial T}\Big|_V = \frac{P}{T}, \quad (14)$$

da cui si ottiene

$$P = \alpha(V) T. \quad (15)$$

Ma ancora dalla (4) si ha

$$0 = -P + T \frac{\partial S}{\partial V}\Big|_T, \quad (16)$$

da cui si ricava una relazione tra le funzioni incognite  $\alpha$  e  $\sigma$

$$\frac{\partial S}{\partial V}\Big|_T = \frac{P}{T} = \alpha(V) = \frac{d\sigma(V)}{dV}, \quad (17)$$

ma qui ci fermiamo se non usiamo l' equazione di stato (11).

**3**–Una volta capito che temperatura e volume non sono le variabili giuste da usare per l' energia, dato che però sono le più comode da usare nella pratica, ci chiediamo se esiste una funzione di stato che ammetta  $T$  e  $V$  come variabili naturali. Vogliamo trasferire tutta l' informazione contenuta in  $U(S, V)$  in una opportuna funzione di  $(T, V)$ ; il fatto che vogliamo eliminare  $S$  in favore di  $T$  e che  $T = \partial U / \partial S$  suggerisce una trasformazione di Legendre. Introducendo l' energia libera di Helmholtz,  $F = U - TS$ , e usando la (1) otteniamo

$$dF = dU - TdS - SdT = -PdV - SdT , \quad (18)$$

da cui si vede che, conoscendo  $F = F(T, V)$ , siamo in grado di ricavare pressione ed entropia del sistema in modo semplice:

$$S = -\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V ; \quad P = -\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T ; \quad (19)$$

e quindi di scrivere le espressioni per l' energia

$$U = F + TS = U(T, V) ,$$

l' entalpia

$$H = F + TS + PV = H(T, V) ,$$

e l' energia libera di Gibbs

$$G = F + PV = G(T, V) .$$

Descrivendo l' equilibrio del sistema con le variabili  $(T, V)$ , l' equazione fondamentale da scrivere è  $F = F(T, V)$ , da cui si può ricavare tutta la termodinamica.

In maniera analoga si trova che  $S$  e  $P$  sono le variabili naturali dell' entalpia  $H = U + PV$ , mentre  $T$  e  $P$  sono le variabili naturali dell' energia libera di Gibbs  $G = F + PV$ .

Un' ultima osservazione da fare, per le sue implicazioni in meccanica statistica, è che, riscrivendo la (1) nella forma

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV , \quad (20)$$

si vede che  $U$  e  $V$  sono le variabili naturali di  $S$ : se gli stati di equilibrio di un sistema sono individuati attraverso l' energia e il volume,  $S = S(U, V)$  è l' equazione fondamentale in cui è contenuta tutta la termodinamica del sistema, che si può ricavare dalle relazioni

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_V ; \quad \frac{P}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_U . \quad (21)$$