Richiami matematici

se z e' una funzione di due generiche variabili x ed y ossia se $z = z(x, y)$

- a prescindere dal fatto che le variabili x ed y siano variabili indipendenti

o siano dipendenti da altre variabili il differenziale dz della funzione z

per definizione e' $$\boxed{dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy}$$

Nota Bene:

di solito z e' considerata, una variable *indipendente* come lo sono la x e la y ma se vi e' una relazione del tipo $z = z(x,y)$ allora z deve essere trattata come una variabile *dipendente*

- lemma di Schwarz $$\left(\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\right)_x = \left(\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\right)_y$$

ossia $$\boxed{\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}}$$

→ a condizioni di continuita' e derivabilita' delle derivate prime parziali

- valgono le relazioni $\boxed{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y^{-1}}$ e $\boxed{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x^{-1}}$

- inoltre $\boxed{\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = -1}$

se tre variabili x, y, z sono legate da una relazione funzionale

del tipo $f(x,y,z) = 0$ significa che *non sono indipendenti tra loro*

→ una qualsiasi delle tre variabili puo' essere espressa in funzione delle due

rimanenti variabili → $z = z(x,y)$ o $x = x(y,z)$ o anche $y = y(x,z)$

Esempio applicativo : gas perfetti

per n moli di gas ideale (con n fisso) si ha: $pV = nRT \Rightarrow pV - nRT = 0$

ossia $f(p,V,T) = 0$ → esplicitandola si hanno tre possibili relazioni funzionali

$$p = p(V,T) \qquad V = V(p,T) \qquad T = T(p,V)$$

differenziando parzialmente

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT \qquad dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT \qquad dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV$$

ma solamente *due* variabili sono indipendenti tra loro

→ solamente *due* delle sei derivate parziali sono indipendenti tra loro dimostrazione:

$$\boxed{dp = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT}$$

lungo una trasformazione ***isobara***

$$dp = 0 \rightarrow \quad 0 = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT$$

dividendo ambo i membri

per dT

$$\frac{dV}{dT} = -\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}$$

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

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -1$$

per dV

$$\frac{dT}{dV} = -\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}$$

$$\frac{dV}{dT} = \frac{1}{\frac{dT}{dV}}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 1 \,/\, \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$$

ma in generale $V = V(p,T)$ e $T = T(p,V)$
percio' occorre usare le derivate parziali
e dato che gli incrementi dV e dT
in questo caso sono stati fatti
a *pressione costante*

e analoghe relazioni si ottengono operando lungo una trasformazione isocora e lungo una trasformazione isoterma ricapitolando:

isobara | *isocora* | *isoterma*

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 1 \Big/ \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 1 \Big/ \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 1 \Big/ \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

dunque :

$$dp = \boxed{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} dV + \cancel{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V} dT \qquad dV = \cancel{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} dp + \boxed{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} dT \qquad dT = \boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V} dp + \cancel{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p} dV$$

→ ***sei*** derivate parziali, parebbero essere indipendenti ma $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 1 \Big/ \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$ etc.

percio' 6 – 3 = 3 → ***tre*** derivate parziali sembrerebbero essere indipendenti

ad es: $\boxed{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} \quad \boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V} \quad \boxed{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}$

ma vale anche la $$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -1$$

→ solo due derivate sono indipendenti tra loro

rilevanza fisica di questa dissertazione sulle derivate parziali ?

Risp: le derivate parziali sono direttamente legate a grandezze misurabili sperimentalmente

si utilizzano le seguenti grandezze *misurate sperimentalmente*:

coefficiente di dilatazione cubica

↓

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

modulo di compressibilità (o di comprimibilità, o modulo di "*bulk*")

↓

$$k = -\frac{\dfrac{\partial p}{\partial V}}{V} = -V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

o equivalentemente $$k = \rho\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T$$

dimostrazione:

$k = \rho \frac{\partial p}{\partial \rho}$ ma $V = \frac{M}{\rho}$ e chiaramente la massa rimane costante durante la compressione

perciò' $V = V(\rho)$ e $\frac{\partial p}{\partial \rho} = \frac{\partial p}{\partial V}\frac{\partial V}{\partial \rho}$ $\Rightarrow$ $k = \rho \frac{\partial p}{\partial V}\frac{dV}{d\rho}$

da $V(\rho) = M\frac{1}{\rho}$ $\rightarrow$ $\frac{\partial V}{\partial \rho} \equiv \frac{dV}{d\rho} = -\frac{M}{\rho^2}$

$$k = \rho \frac{\partial p}{\partial V}\left(-\frac{M}{\rho^2}\right) = \frac{M}{V}\left(-\frac{M}{\frac{M^2}{V^2}}\right)\frac{\partial p}{\partial V} = \frac{M^2}{V}\left(-\frac{1}{\frac{M^2}{V^2}}\right)\frac{\partial p}{\partial V} = -V\frac{\partial p}{\partial V}$$

in conclusione $k = \rho \frac{\partial p}{\partial \rho} \equiv -V\frac{\partial p}{\partial V}$ o piu' precisamente $k = -V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$

Modulo di compressibilita' nei gas

nei gas il modulo di compressibilità   dipende sensibilmente dal tipo di trasformazione   percio'

in caso si operi isotermicamente   occorre utilizzare il modulo di compressibilità a temperatura costante

oppure,   il modulo di compressibilita' a entropia costante   in caso di trasformazione adiabatica,

modulo di compressibilita' <u>*isoterma*</u> k_T → $$\frac{1}{k_T} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

modulo di compressibilita' <u>*isoentropica*</u> k_S → $$\frac{1}{k_S} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S$$

in un gas il modulo di compressibilità e la densità di massa determinano

la velocità v_s del suono   secondo la relazione $$\mathrm{v}_s = \sqrt{\frac{k}{\rho}}$$

per un gas perfetto $k_S = \gamma p$ dove il *coefficiente di dilatazione adiabatica* γ

è il rapporto tra il calore specifico a pressione costante c_p ed il calore specifico a volume costante c_v del gas

- se $f(z)$ e’ una generica funzione di z e se a sua volta z

  e’ una generica funzione di x, y ossia se $z = z(x,y)$

si ha :

$$\boxed{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = \left.\frac{df}{dz}\right|_{z=z(x,y)} \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y}$$

Backup Slides