Nella lezione precedente abbiamo scoperto l'esistenza di una grandezza, l'**entropia *S***, che è una *funzione di stato*, il cui differenziale è definito dall'espressione $dS = \delta Q/T$

In base a quale ragionamento siamo stati in grado di stabilire che *S* è una funzione di stato?

Abbiamo anche visto come determinare l'entropia di una sostanza conoscendo il *calore specifico* e, in particolare, come questo dipenda dalla temperatura. A propria volta, l'informazione sul calore specifico proviene da misure sperimentali di tipo *calorimetrico*.

Nelle lezioni precedenti abbiamo incontrato anche un'altra grandezza, l'**entalpia *H***, la cui variazione equivale al flusso di calore scambiato dal sistema nel corso di una trasformazione a *pressione costante*. Il calore specifico a pressione costante C_P è anche usato per calcolare le variazioni di entalpia del sistema:

$$dH = C_P dT \;\rightarrow\; \Delta H = \int_{T_0}^{T} C_P(T)dT$$

dove $\Delta H = H(T) - H(T_0)$

Se T_0 corrisponde alla temperatura dello stato standard, $H(T_0) \equiv H_0$ corrisponde all'***entalpia di stato standard*** della sostanza considerata. Torneremo più avanti sul significato e sulla determinazione di H_0; per adesso rimaniamo sulla definizione di entalpia e sul suo significato.

Avevamo definito l'entalpia attraverso l'espressione $\boldsymbol{H = U + PV}$ e avevamo visto che, a partire da questa espressione, potevamo identificare il flusso $(\delta Q)_P$ con dH.

Ripercorrere i passaggi che hanno condotto dalla definizione di H all'equazione $(\delta Q)_P = dH$

Ma esiste una ragione più profonda che ci porti a definire una grandezza come l'entalpia? E che cos'è esattamente l'entalpia; qual è il significato che dobbiamo attribuire all'espressione *U+PV*?

Per rispondere a queste domande (*domande che sicuramente già vi eravate posti voi la prima volta che abbiamo incontrato questa grandezza*…), abbiamo bisogno di uno strumento matematico piuttosto semplice e essenziale in termodinamica (in realtà anche in tutto il resto della fisica) che si chiama ***trasformata di Legendre***, che vedremo nelle prossime slide.

Faccio notare che l'*energia interna U* del sistema, che entra direttamente nel primo principio, è appunto l'energia del sistema che può variare a causa di apporti (positivi o negativi) di *calore* e di *lavoro* fatto *dal* o *sul* sistema medesimo.

Abbiamo visto che, introdotta l'entropia, il primo principio prende la forma $dU = TdS - PdV$

espressione che ci dice che *U* è funzione diretta di *S* e di *V*: scriviamo $U(S, V)$, e la variazione dU di U è conseguenza delle variazioni di *S* e di *V*. Questo, a propria volta ci dice che le variabili di controllo (*indipendenti*) da cui *U dipende* sono l'*entropia* e il *volume* del sistema. In altre parole, se vogliamo determinare e *usare* l'energia interna del nostro sistema per le nostre considerazioni termodinamiche, dobbiamo preventivamente *assegnare* ed essere in grado di *controllare* l'entropia e il volume del sistema. Dovremmo partire con premesse del tipo:

sia dato il tal sistema (per esempio un minerale, o una roccia) avente entropia e volume pari a…

Ma non è certo questa una situazione *usuale! S*oprattutto nel caso delle Scienze della Terra, *entropia* e *volume* non sono certo variabili che possiamo immaginare di controllare o di assegnare in qualche modo; molto più facilmente possiamo assegnare e controllare altre variabili come la temperatura e/o la pressione: per esempio, se vogliamo descrivere dal punto di vista termodinamico la situazione in cui uno *slab* oceanico vada in *subduzione*, potremmo facilmente calcolare la *pressione idrostatica* agente sulle rocce dello slab ad ogni profondità raggiunta dal medesimo (pressione dovuta al *carico litostatico* delle rocce soprastanti). La temperatura sarà qualcosa di più complicato da modellizzare della pressione, ma pur sempre stimabile attraverso opportuni modelli.

Volendo allora parlare di energia del sistema, dovremmo essere in grado di definire una funzione che ancora, al pari di U, descriva l'energia del sistema ma che dipenda da variabili di controllo più *adatte al* contesto che vogliamo descrivere.

Questo è proprio il *compito* della *trasformata di Legendre*.

L'argomento è affrontato qui, anche con l'ausilio di una esercitazione che coinvolge l'uso di un programma Python, e sulle dispense alla sezione 1.3.1.

Ma partiamo adesso con la discussione degli aspetti più *eminentemente* matematici.

Tutto ciò che occorre ricordare dalla matematica della Scuola Superiore e del primo anno di Università, è il concetto di derivata di una funzione $f(x)$ e la sua relazione con il coefficiente angolare (m) di una retta *tangente alla curva*, in un dato punto (x_0), che *rappresenta* la funzione:

$$m = \left(\frac{df}{dx}\right)_{x_0}$$

Consideriamo la funzione $y = f(x) = e^{-x}$, tracciata nella figura in basso, e determiniamo la retta r tangente alla curva $f(x)$ nel punto $x = 2$.

Il coefficiente angolare (m) della retta r è dato dalla derivata della funzione f valutata nel punto $x = 2$:

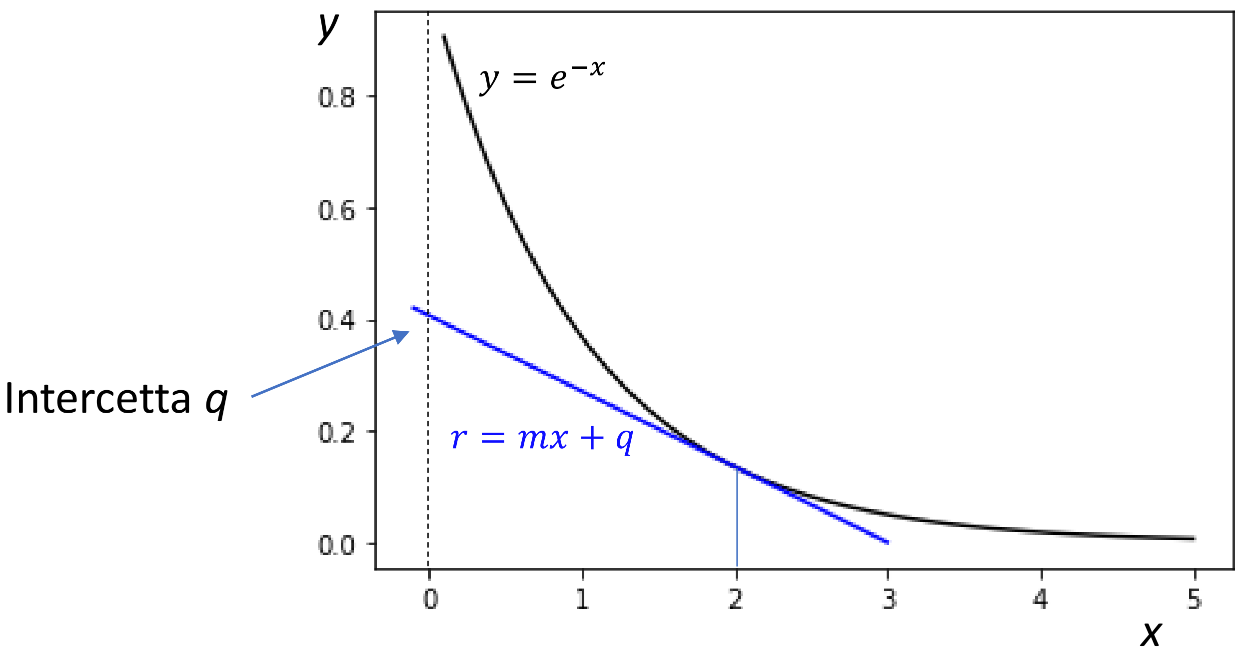
$$m = \left(\frac{df}{dx}\right)_{x=2}$$

L'intercetta q è calcolata facilmente dall'espressione:

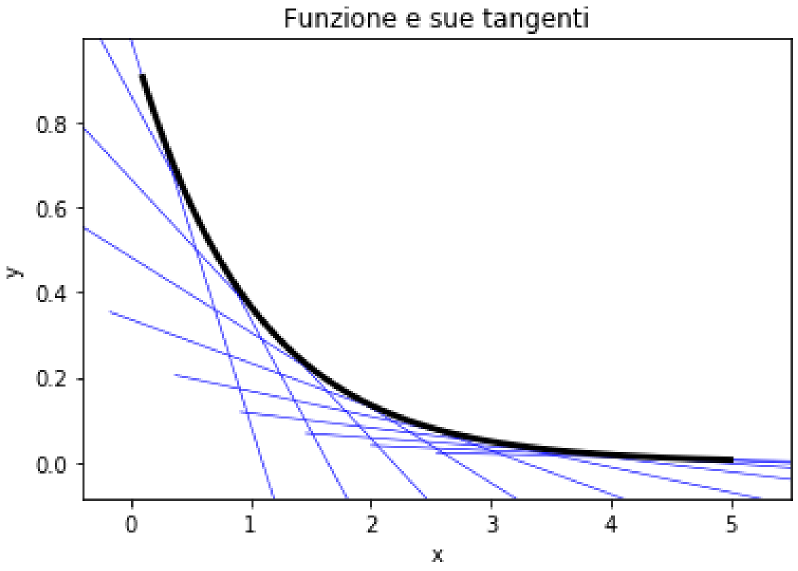
$$q = f(x) - mx$$

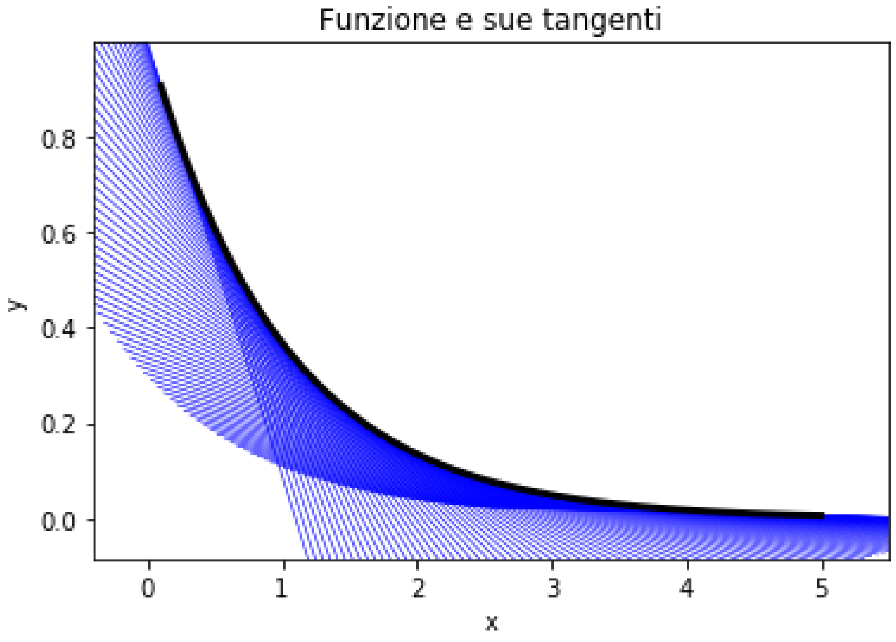
$r = mx + q \rightarrow \boldsymbol{q} = r - mx = \boldsymbol{f(x) - mx}$

dal momento che, nel punto di tangenza, $r = f(x)$



Possiamo ripetere la stessa procedura vista alla slide precedente per un certo numero di punti x in dato intervallo dell'ascissa: per ogni punto x abbiamo una retta tangente alla curva f.





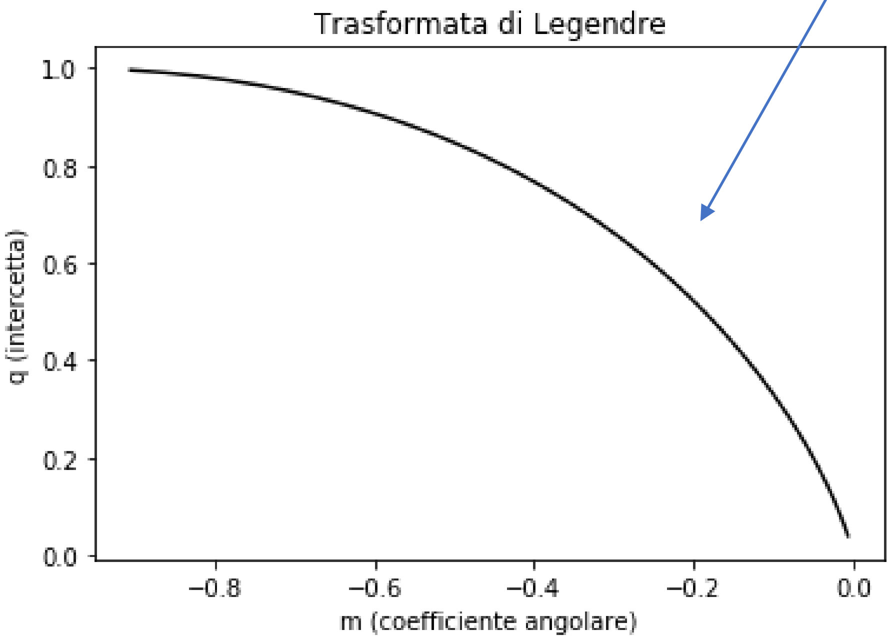
Aumentando il numero di punti e di rette corrispondenti, la curva f appare come *inviluppo* della famiglia di rette tangenti.

La conoscenza della famiglia di rette tangenti alla curva in ogni suo punto permette di ricostruire la forma della curva medesima, e quindi la funzione f stessa.

Detto in altri termini, ***la famiglia di rette ha lo stesso contenuto informativo della funzione f***

Ogni retta della famiglia è caratterizzata da un coefficiente angolare m e un'intercetta q. L'intera famiglia è dunque definita attraverso una relazione tra q ed m, una funzione $q(m)$ che consente di calcolare l'intercetta della retta dato il suo coefficiente angolare.

Questa funzione $q(m)$ si chiama ***trasformata di Legendre*** della funzione $f(x)$. La funzione $q(m)$ è evidentemente diversa da $f(x)$ ma ha lo stesso *contenuto informativo* di quest'ultima.



Trasformata di Legendre $q(m)$ della funzione $f(x) = e^{-x}$

Possiamo ottenere un'espressione analitica della trasformata di Legendre della funzione $f(x) = e^{-x}$

$$m = \frac{df}{dx} = -e^{-x} \rightarrow e^{-x} = -m \rightarrow x = -\log(-m)$$

$$q(m) = e^{-x} - mx = -m + m\log(-m) = -m(1 - \log(-m))$$

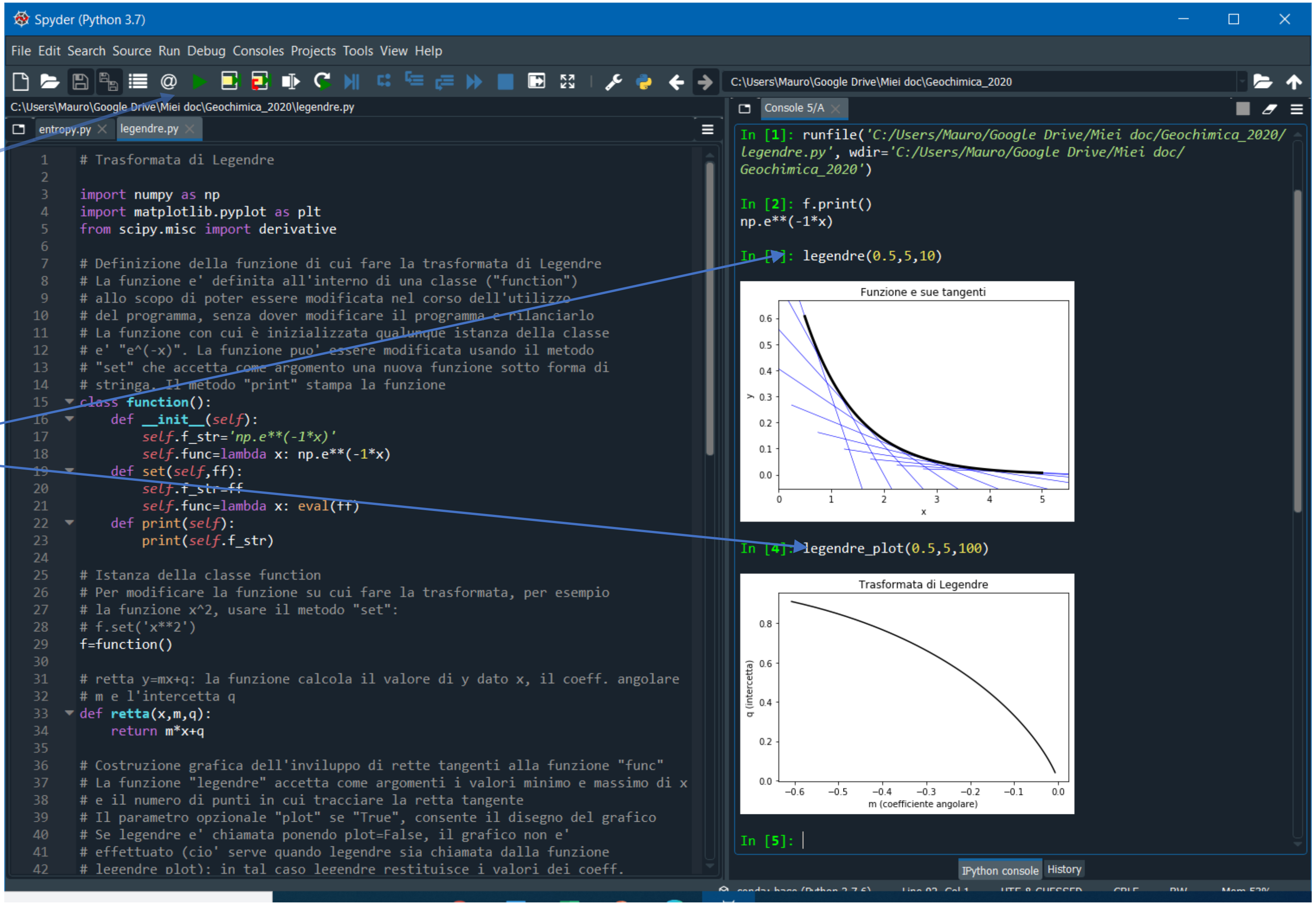
$q(m) = f(x) - mx$

Nella sezione di esercitazioni su campusnet trovate un programma Python ([legendre.py]()) per il calcolo della trasformata di una funzione. Trovate anche un [Jupyter notebook]() che ne illustra l'utilizzo, e un file [html]() che è l'immagine di una sessione del notebook.

Sessione in Spyder del programma legendre.py

Avvio del programma

calcolo effettivo della trasformata



Ribadisco il consiglio di sfruttare l'opportunità di queste esercitazioni per imparare qualcosa sulla logica di programmazione e sul linguaggio Python, cosa che vi tornerà certamente utile in ogni contesto lavorativo.

La funzione $q(m) = f(x) - mx$, trasformata di Legendre della $f(x)$, è effettivamente una funzione solo di m (e non di x, anche se nell'espressione compare esplicitamente x e non solo m). Questo fatto lo possiamo evidenziare in questo modo:

$$dq = df(x) - d(mx) = df(x) - mdx - xdm = mdx - mdx - xdm = -xdm$$

ma $$df(x) = \left(\frac{df}{dx}\right)dx \rightarrow df(x) = mdx$$

Questo vuol dire che una variazione di q è determinata da una variazione di m: $\boldsymbol{dq = -xdm}$

La variabile x compare solo come *parametro*, come coefficiente che determina di quanto cambi q data una variazione di m.

Riassumendo:
la trasformata di Legendre $\boldsymbol{q(m)}$ di una funzione $\boldsymbol{f(x)}$ è una funzione che ha lo *stesso contenuto informativo* di $\boldsymbol{f}$ e che dipende direttamente dalla derivata ($\boldsymbol{m}$) di $\boldsymbol{f}$ rispetto a $\boldsymbol{x}$. Le variabili $\boldsymbol{m}$ e $\boldsymbol{x}$ vengono dette *variabili coniugate* (rispetto a $\boldsymbol{f}$).

Torniamo alla nostra energia interna *U*, per cui sappiamo che $dU = TdS - PdV$

Avevamo anche visto che $-P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$

Tornare indietro nelle lezioni precedenti per richiamare questa equazione

Allora, *dimentichiamoci* per un momento dell'entropia (sia questa, per adesso, un parametro del sistema che *ignoriamo*): in base a quanto abbiamo visto in queste slide, notiamo che *P* e *V* sono *variabili coniugate rispetto a U* (per essere precisi, -*P* e *V* sono coniugate). Potremmo allora pensare di costruire una *trasformata di Legendre* della funzione $U(S,V)$ che dipenda da *P* (ed *S*) invece che da *V* (ed *S*): chiamiamo *H* (*entalpia*) questa trasformata:

$$H(S,P) = U(S,V) - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S V = U(S,V) + PV$$

$f(x)$ $\quad m = \frac{df}{dx}$ $\quad x$ $\quad P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$

Quindi, cos'è l'entalpia?

Dal punto di vista *matematico*, l'entalpia è la trasformata di Legendre dell'energia interna *U* del sistema che dipende dalla variabile coniugata al volume (pressione) rispetto a *U.*

Più *fisicamente*, l'entalpia è una funzione che ha lo stesso contenuto informativo dell'energia interna (quindi è ancora un'energia) e che si usa per descrivere un sistema per il quale le variabili di controllo siano l'entropia e la pressione (in luogo dell'entropia e del volume, attraverso le quali si definisce *U*).

Il differenziale di *H* ci mostra che questa dipende effettivamente da *S* e *P*:

$$dH = dU + PdV + VdP = \underbrace{TdS - PdV}_{dU \text{ (primo principio)}} + PdV + VdP = TdS + VdP \;\rightarrow\; H(S,P)$$

Sappiamo che, matematicamente, deve essere $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP \longrightarrow \begin{cases} T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \\ V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S \end{cases}$

Da questo vediamo anche che possiamo definire il volume come la derivata (parziale) dell'entalpia rispetto alla pressione, a entropia costante.

Ricaviamo la relazione di Maxwell che lega tra loro le derivate di *T* e *V*:

$$\left[\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P\right]_S = \left[\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S\right]_P \rightarrow \left(\frac{\partial \boldsymbol{T}}{\partial \boldsymbol{P}}\right)_{\boldsymbol{S}} = \left(\frac{\partial \boldsymbol{V}}{\partial \boldsymbol{S}}\right)_{\boldsymbol{P}}$$

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \qquad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S \longleftarrow$$

dalla slide precedente

Se avete seguito fino a qui, siete perfettamente in grado di studiare sulle dispense la sezione 1.3.2 in cui si costruiscono altre due trasformate di Legendre molto importanti:

- ***l'energia libera di Helmholtz:*** $\boldsymbol{F = U - TS}$ e
- ***l'energia libera di Gibbs:*** $\boldsymbol{G = H - TS = U + PV - TS}$

F dipende da *T* e da *V*; *G* dipende da *T* e da *P*; sono trasformate che si ottengono sostituendo l'*entropia* con la sua variabile coniugata sia rispetto a *U*, sia rispetto ad *H*, che è la temperatura.

G(*T*,*P*) è particolarmente adatta per descrivere l'energia di un sistema nelle Scienze della Terra (e non solo), perché dipende dalle variabili di controllo (*T* e *P*) più spesso utilizzate come tali.