

Termodinamica

Giuseppe Bogna*, Bruno Bucciotti†

7 febbraio 2020

1 Introduzione

Termodinamica

La termodinamica è una teoria fisica basata su quattro principi. Questi principi hanno enorme riscontro sperimentale e sono molto generali, poichè si procede senza fare riferimento ai costituenti microscopici. Pensate che la termodinamica si occupa molto del calore, e la descrizione microscopica del calore che spiegheremo più avanti (agitazione delle molecole) è stata accettata all’unanimità solo con la teoria atomica (alla fine del diciannovesimo secolo!).

La descrizione termodinamica di un sistema è quantitativa, ma non dettagliata. Come abbiamo detto, un gas è composto da tante molecole, ciascuna con una sua posizione e velocità a ogni tempo. La termodinamica ci permetterà solo, data una certa descrizione del sistema che vedremo fra poco, di rispondere a domande “macroscopiche”, ossia ci permetterà solamente di calcolare quantità quali la temperatura del gas, il volume, quanta energia posso estrarre da un certo sistema, qual è la massima efficienza di un certo motore o frigorifero. I (molti) gradi di libertà microscopici non sono considerati.

Dunque le grandezze di interesse sono macroscopiche, ma cosa intendiamo parlando del “volume” di un gas? Supponiamo di tenere un gas in un contenitore chiuso da un pistone mobile: il volume sarà soggetto a fluttuazioni microscopiche intorno a un valore medio di equilibrio. La termodinamica si occupa solo dei valori delle grandezze termodinamiche all’equilibrio, non dice nulla sulle fluttuazioni!

*giuseppe.bogna@sns.it

†bruno.bucciotti@sns.it

Teoria cinetica e meccanica statistica

Descrizioni più dettagliate dei sistemi (ma che richiedono una modellizzazione più complessa, e quindi con più assunzioni) sono possibili all'interno della teoria cinetica e della meccanica statistica.

La teoria cinetica tratta essenzialmente gas e fornisce la spiegazione microscopica per le grandezze termodinamiche partendo dall'ipotesi atomica: il volume è lo spazio occupato dalle molecole, la pressione è la forza per unità di superficie dovuta all'urto di queste con il recipiente, il calore è l'energia cinetica di vibrazione. L'oggetto centrale di studio è la funzione di distribuzione $f(\vec{x}, \vec{p})$ che conta quante particelle hanno una certa posizione e una certa quantità di moto (talvolta si somma sulle quantità di moto, ottenendo la distribuzione di densità ρ). Si possono scrivere equazioni per tale quantità che caratterizzano come questa evolve nel tempo. Un esempio famoso di applicazione della teoria cinetica è il moto browniano, in cui si studia la diffusione di particelle all'interno di un fluido.

La meccanica statistica infine (che comprende la teoria cinetica) considera il sistema nei suoi componenti microscopici, va a guardare tutti i microstati possibili e assegna a ciascuno una probabilità. Un microstato, per fare l'esempio del gas, è specificato assegnando posizione e velocità di tutte le particelle. Vedremo come si assegnano le probabilità senza preoccuparci troppo di motivare tutto da principi generali, procedendo piuttosto partendo da casi semplici.

1.1 Trasformazioni e stato

Lo stato di un sistema termodinamico (all'equilibrio) è caratterizzato dal valore di alcune quantità macroscopiche: tipicamente, queste includono volume, pressione, temperatura, energia. Un'equazione di stato è un legame fra queste grandezze (sarete familiari con $PV = nRT$).

La termodinamica si occupa poi prevalentemente di trasformazioni lente (quasistatiche) e reversibili. Una trasformazione è *quasistatica* se durante la trasformazione sono sempre ben definite le grandezze termodinamiche; un esempio del contrario è questo: se fate espandere liberamente un gas, cioè senza confinarlo dentro un contenitore, non sono ben definite, ad esempio, la temperatura e la pressione. Trasformazione *reversibile* significa che è possibile eseguire una seconda trasformazione (inversa) che riporta sistema e ambiente allo stato precedente. Una trasformazione reversibile è necessariamente quasistatica, mentre una trasformazione quasistatica può anche essere non reversibile: ad esempio, la formazione della ruggine, l'allungamento di una molla fino a deformarla, una pallina che rimbalza fra due corpi con capacità

termiche finite e a temperature diverse sono esempi di processi non reversibili. Nell'ultimo esempio, in particolare, la pallina trasferisce calore e il sistema va all'equilibrio lentamente ma irreversibilmente. Comunque in tutti questi casi le variabili termodinamiche sono sempre ben definite, dunque le trasformazioni sono quasistatiche. In generale, una trasformazione quasistatica è anche reversibile, se non sono presenti effetti dissipativi.

Durante una trasformazione possiamo calcolare alcune quantità interessanti: quanto calore sta ricevendo il sistema (δQ), quanto lavoro sta compiendo (δL), quanta energia o entropia sta ricevendo (dU , dS). Supponiamo che la trasformazione faccia passare il sistema da uno stato A a uno stato B ; tali quantità possono cambiare a seconda dei valori assunti dalle variabili termodinamiche durante la trasformazione (più in astratto, a seconda del "percorso" seguito per andare da A a B). Quelle particolari quantità che non dipendono dal percorso, ma solo dallo stato finale e iniziale, sono dette *funzioni di stato*. La variazione di una funzione di stato si indica con d , mentre se dipende dal percorso si indica con δ . Ad esempio, la variazione dell'energia si indica con dE , mentre la quantità di calore scambiato si indica con δQ .

2 Principi della termodinamica

Principio zero

Questo principio è stato esplicitato in tempi successivi, poichè inizialmente lo si era dato per scontato. Se un corpo "A" è in equilibrio termico con un corpo "B" (cioè non vi è scambio di calore, seppur questo possa fluire) e "B" è in equilibrio termico con un corpo "C", allora "A" e "C" sono in equilibrio tra loro. Questo principio viene usato per definire la temperatura: due corpi sono alla stessa temperatura se e solo se sono all'equilibrio termico; un corpo di riferimento (ad esempio un gas perfetto a pressione fissata) viene usato come termometro: la temperatura per lui è definita come proporzionale al volume.

Primo principio

Il primo principio prescrive l'esistenza di un'equazione di bilancio energetico per il sistema che si considera, quando soggetto a una trasformazione. L'esempio tipico è

$$\Delta U = Q - L \tag{1}$$

che in forma differenziale si scrive

$$dU = \delta Q - \delta L \quad (2)$$

ma in realtà sono possibili altri termini sul lato destro a seconda delle circostanze: ad esempio, per reazioni chimiche si ha $+\mu dN$, e μ , detto potenziale chimico, viene interpretato come l'energia da fornire al sistema per far variare il numero di particelle di un'unità. Ancora, se il sistema studiato ha proprietà magnetiche, si ha $-M dB$, dove M è la magnetizzazione e B il campo magnetico. Il fatto generale è l'esistenza di un'energia interna che è funzione di stato. La teoria cinetica interpreta questa energia interna come energia cinetica distribuita in modo disordinato alle varie particelle.

Nel caso di trasformazioni quasistatiche (per cui P, T sono definite) di sistemi dentro un contenitore, valgono

$$\delta Q = T dS, \quad \delta L = P dV \quad (3)$$

Secondo principio

L'entropia è una funzione di stato che misura (in modo indiretto) quanta energia è "nascosta" dentro il sistema, dove nascosta significa che non può essere convertita in lavoro. Il secondo principio afferma che durante una trasformazione l'entropia totale del sistema e dell'ambiente circostante può solo crescere o restare costante, e rimane costante se e solo se la trasformazione è reversibile.

$$dS \geq 0 \quad (4)$$

Terzo principio

Il terzo principio ha uno status un po' diverso dagli altri e non lo approfondiamo. A noi basterà dire che in condizioni normali non è possibile raggiungere lo zero assoluto della temperatura.

3 Piani PV e TS

Abbiamo detto che le variabili termodinamiche sono legate fra loro da equazioni di stato. Di solito è possibile risolvere tali equazioni per una coppia di variabili, fissate le quali si fissa quindi lo stato. Ad esempio, per un gas perfetto con un numero fissato di particelle possiamo scegliere liberamente la pressione e il volume ed esprimere la temperatura in termini di queste, tramite $pV = nRT$. Un'altra scelta, più inusuale, è la scelta della temperatura

T e e dell'entropia S . Se supponiamo poi che il nostro sistema abbia due sole variabili termodinamiche indipendenti (è il caso del gas perfetto per un numero fissato di particelle), possiamo opportunamente rappresentare lo stato del sistema su un piano.

3.1 Piano PV

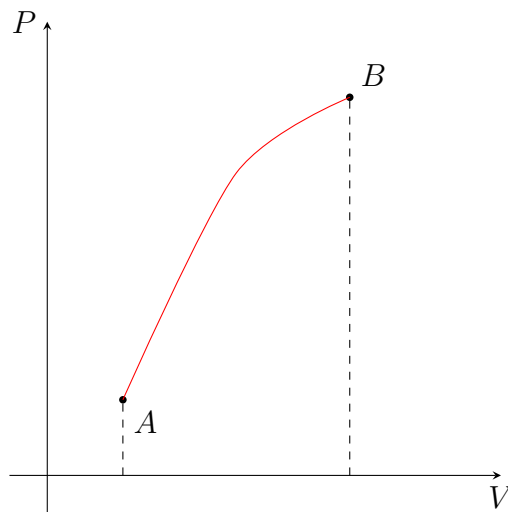


Figura 1: piano pV . L'area sotto la curva AB è il lavoro compiuto (e dipende dalla curva, non è una funzione di stato!).

Dovreste essere familiari con il piano PV . Un punto sul piano rappresenta uno stato, le trasformazioni isocore (V fissato) e isobare (p fissato) sono rette parallele agli assi. Dato che per trasformazioni quasistatiche è

$$\delta L = P dV \quad (5)$$

Allora il lavoro compiuto durante una trasformazione rappresentata dalla curva $P(V)$ è

$$L = \int_{V_{\text{in}}}^{V_{\text{fin}}} P(V) dV \quad (6)$$

Cioè l'area del sottografico rappresenta il lavoro: compiuto se si va verso destra (il sistema si espande), subito se si va verso sinistra. Un ciclo che produce lavoro quindi “gira in senso orario”. Visualizzare il calore scambiato è invece complesso in questa rappresentazione. Vediamo quindi il piano TS .

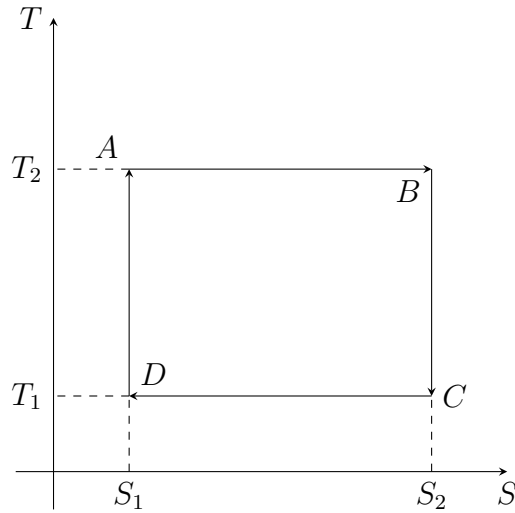


Figura 2: piano TS . Il ciclo rappresentato contiene due isoterme e due adiabatiche quasistatiche. Se sono anche reversibili, il ciclo è un ciclo di Carnot.

3.2 TS

Nel piano TS i segmenti orizzontali sono isoterme, quelli verticali sono adiabatiche. Ricordando che il ciclo di Carnot è una successione di due isoterme e due adiabatiche potete convincervi che quello in figura 2 è un ciclo di Carnot fra le temperature T_1 e T_2 . Dato che per trasformazioni quasistatiche è

$$\delta Q = T dS \quad (7)$$

allora il calore scambiato in una certa trasformazione è

$$Q = \int_{S_{\text{int}}}^{S_{\text{fin}}} T(S) dS \quad (8)$$

Il calore scambiato è quindi l'area fra l'asse S e la curva che rappresenta la trasformazione. Nel caso del ciclo di Carnot, l'area sotto il segmento AB è il calore assorbito Q_A , l'area fra l'asse S e CD è il calore ceduto Q_C (il verso di percorrenza della curva fissa il segno del calore scambiato). Applicando il primo principio al ciclo che va da A ad A passando una volta per B, C, D si ha che

$$\Delta U_{A \rightarrow A} = 0 = Q_A - Q_C - L \quad (9)$$

Quindi durante il ciclo il sistema compie un lavoro che, graficamente, è l'area del rettangolo $ABCD$. L'efficienza di un ciclo di Carnot è il rapporto

$$\eta = \frac{L}{Q_A} \quad (10)$$

Interpretando il rendimento come rapporto fra aree diventa chiaro che $\eta \leq 1$ e che $\eta \rightarrow 1$ per $T_1 \rightarrow 0$ (ossia quando i rettangoli coincidono) oppure $T_2 \rightarrow \infty$ (ossia quando i rettangoli differiscono per un'area piccola rispetto alle loro dimensioni).

È anche chiaro che nel calcolo dell'efficienza come rapporto fra aree, la lunghezza di $\Delta S = AB$ si semplifica. Si ha infatti

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (11)$$

Somiglianze e differenze: sia nel piano PV che nel piano TS l'area dentro un ciclo è il lavoro svolto da sistema; tuttavia mentre nel caso del piano PV è possibile identificare il lavoro svolto durante ogni tratto di curva (si guarda l'area sotto la curva), nel piano TS è solo l'area all'interno del ciclo chiuso che ha interpretazione di lavoro: l'area sotto un tratto di curva ha interpretazione di calore. Naturalmente vale il viceversa: nel piano PV l'area dentro il ciclo chiuso è (a meno di un segno) il calore scambiato, ma il sottografico di un tratto di curva non è interpretabile come calore. In generale si è comunque più interessati al lavoro totale del ciclo, e meno al calore totale scambiato.

3.3 Approfondimento: entropia del gas perfetto

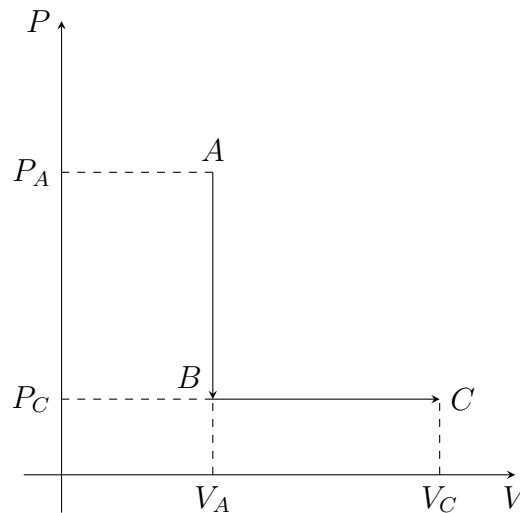


Figura 3: definiamo l'entropia di C con riferimento ad A

Facendo riferimento alla figura 3 vogliamo definire l'entropia del generico stato C mettendo lo zero sullo stato A. In quanto funzione di stato, possiamo

scegliere il percorso che ci è più comodo per andare da A a C, ad esempio quello in figura passante per B.

Per il primo tratto si ha

$$dU = T dS, \quad S_B - S_A = \int_A^B \frac{dU}{T} = \frac{3}{2}nR \int_{T_A}^{T_B} \frac{dT}{T} = \frac{3}{2}nR \ln \frac{T_B}{T_A} \quad (12)$$

Per il secondo tratto si ha analogamente

$$dS = \frac{dU + P dV}{T} = \frac{3}{2}nR \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

$$S_C - S_B = \frac{3}{2}nR \ln \frac{T_C}{T_B} + nR \ln \frac{V_C}{V_B} \quad (13)$$

Da cui infine

$$S(P, V) = S_0 + \frac{3}{2}nR \ln P + \frac{5}{2}nR \ln V \quad (14)$$

Da considerazioni di meccanica statistica si ha la formula di Sackur-Tetrode

$$\frac{S}{nR} = \frac{5}{2} + \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi mU}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right] \quad (15)$$

Potete vedere che Sackur-Tetrode dà più informazione ma è consistente con la descrizione termodinamica. Notiamo che per V, P, T tendenti a zero l'entropia tende a $-\infty$ in entrambi i casi. Questo non è un problema in termodinamica ma lo è in meccanica statistica; il problema si risolve solo introducendo la meccanica quantistica o assumendo deviazioni dal comportamento ideale.

4 Gas di van der Waals

Il modello del gas di Wan der Waals è un raffinamento del modello di gas perfetto. Ricordiamo brevemente che l'equazione di stato per i gas perfetti, $pV = nRT$, si basa su due assunzioni

- le particelle che compongono il gas sono puntiformi,
- le particelle sono non interagenti.

Viste le assunzioni, il modello del gas perfetto è ragionevole solo ad alte temperature e basse pressioni. Vediamo come migliorare entrambe queste assunzioni in maniera euristica, ma sostanzialmente corretta.

4.1 Volume finito delle particelle

Il volume V dell'equazione di stato dovrebbe essere il volume accessibile a ogni data particella. Dato che ora stiamo assumendo che le particelle sono estese e non più puntiformi, c'è un *volume escluso* nb da sottrarre al volume V . Il parametro b rappresenta il volume occupato da una mole di particelle del gas. Dunque facciamo la sostituzione $V \mapsto V - nb$. Fisicamente, questo significa che stiamo modellizzando le particelle come delle sfere rigide impenetrabili.

4.2 Interazioni tra particelle

Supponiamo di accendere le interazioni fra particelle in un gas perfetto a T, V, n fissati. Un tipico potenziale di interazione è il potenziale di Lennard-Jones, che ha le seguenti due caratteristiche qualitative: a piccola distanza c'è una soglia oltre cui diventa fortemente repulsivo (di fatto abbiamo già gestito questo aspetto tramite il volume escluso); a grande distanza è attrattivo (per via delle forze di London fra le particelle). L'attrazione porta le particelle ad avvicinarsi, dunque ci aspettiamo che la pressione esercitata sulle pareti del recipiente diminuisca. Modellizziamo questo effetto tramite la sostituzione $P \mapsto P + P_?$, con $P_?$ quantità da determinare.

Per capire meglio $P_?$, consideriamo che le interazioni fra due particelle sono dominanti rispetto a quelle a tre o più particelle, almeno per densità non troppo elevate. Se due particelle interagiscono c'è una piccola energia di legame che le attrae e la pressione diminuisce un po'. Quante interazioni a due corpi ci aspettiamo? Se abbiamo N particelle, possiamo scegliere una coppia di particelle in

$$\binom{N}{2} \simeq N^2 \quad (16)$$

modi diversi, dove la formula approssimata vale per grandi N . Il numero di particelle è proporzionale al numero di moli, dunque deve essere $P_? \propto n^2$.

La questione però non finisce qui: la pressione *deve* essere una quantità intensiva¹. n^2 scala come un quadrato di una quantità estensiva, dunque per renderlo intensivo possiamo dividere per V^2 . Equivalentemente, richiediamo che la correzione alla pressione sia proporzionale al quadrato della densità. Si noti incidentalmente che anche nella trattazione del volume escluso V e nb scalano allo stesso modo, così come V e n ai due lati dell'equazione di stato del gas perfetto.

¹Il che significa che se raddoppiamo il volume e il numero di particelle del sistema, la pressione non deve cambiare.

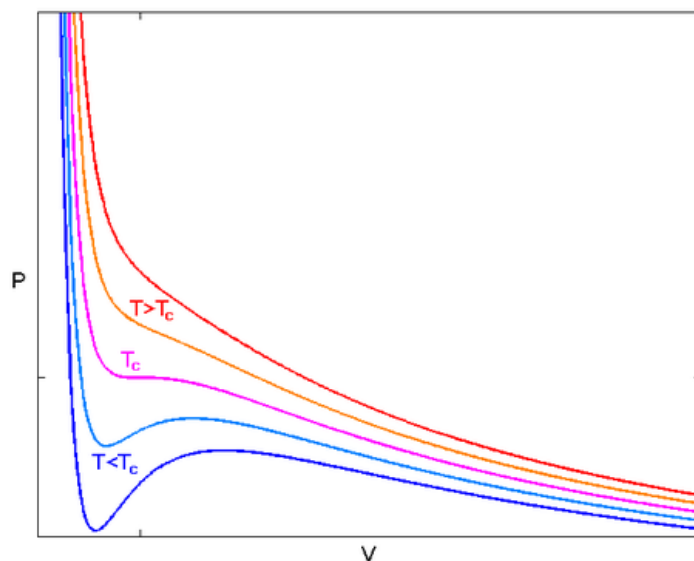


Figura 4: isoterme di van der waals.

Torniamo a noi: abbiamo capito che $P \propto n^2 V^{-2}$, la costante di proporzionalità resta indeterminata nel nostro modello grezzo, e la indichiamo con a . In tal modo l'equazione di stato assume la forma

$$\left(P + a \frac{n^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT, \quad a, b > 0 \quad (17)$$

4.3 Isotherme

Le isoterme del gas di van der Waals si ottengono fissando la temperatura e risolvendo $P = P(V)$. Il risultato è quanto in figura 4. Osserviamo una cosa strana: ci sono alcuni valori della temperatura per cui le isoterme hanno parte della funzione $P(V)$ crescente; fisicamente se mettiamo un peso sul pistone del gas questo si comprime e diminuisce la sua pressione, dunque si comprime ulteriormente: deduciamo che questi tratti non sono stabili². La legge di van der Waals, dedotta da ipotesi apparentemente innocue, predice la sua stessa rottura in certe situazioni. Dobbiamo quindi “curare” il modello. Fisicamente accade che parte del gas diventa liquida.

²Il risultato è generale: per un sistema PVT in equilibrio stabile deve essere

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T > 0 \quad (18)$$

Punto critico L'andamento monotono decrescente di $P(V)$ si perde per una temperatura detta *temperatura critica* (vedi T_C in figura 4). Procedendo lungo l'isoterma T_C da destra a sinistra la pendenza è corretta finchè non si azzeri in un punto detto *punto critico*, a pressione P_C e volume V_C . Calcolando la derivata seconda di $P(V)$ e ponendola uguale a zero si ricava che la pendenza si azzeri per

$$V_C = 3nb, \quad T_C = \frac{8a}{27Rb}, \quad P_C = \frac{a}{27b^2} \quad (19)$$

Modello corretto Per parlare di come curare il modello dobbiamo accennare al potenziale chimico. Questo è una variabile termodinamica (cioè una funzione dello stato) definita per ogni "sostanza" nel nostro sistema, nel nostro caso la fase gassosa ha un potenziale chimico μ_G , la fase liquida ha μ_L . Così come pressioni diverse vengono bilanciate scambiando volume, potenziali chimici diversi vengono equilibrati facendo transire alcune particelle da una fase all'altra. Quando le due fasi coesistono, i due potenziali chimici devono essere uguali. Formalizzando questa e qualche altra considerazione si dimostra che sotto ipotesi ragionevoli le isoterme corrette sono come in figura 6: una parte delle isoterme viene sostituita da un segmento orizzontale, la cui effettiva lunghezza dipende dalla temperatura dell'isoterma considerata. In particolare, il segmento degenera in un punto alla temperatura critica, e questo punto è il punto critico discusso in precedenza. In corrispondenza del tratto orizzontale, nel sistema coesistono due fasi, rispettivamente gassosa e liquida. La figura 5 mostra come la condizione che viene imposta sia che l'area sottesa dall'isoterma fra A e B resti uguale a quella del vecchio modello; detto altrimenti le due aree evidenziate devono essere uguali.

Supponiamo ora di avere un gas di van der Waals a temperatura fissata (al di sotto della temperatura critica) e di iniziare a diminuirne il volume. Inizialmente ci troviamo nel ramo a destra e il sistema è totalmente gassoso, poi a un certo punto incontriamo il segmento orizzontale e il sistema inizia a liquefare, fino a ritornare lungo l'isoterma prevista dall'equazione di stato, in cui il sistema è totalmente liquido. In altre parole, in questo regime il nostro sistema descrive in maniera efficace una transizione di fase.

Al contrario, i rami a temperatura maggiore di quella critica sono in una fase né gassosa né liquida, che si può osservare sperimentalmente (fluido supercritico).

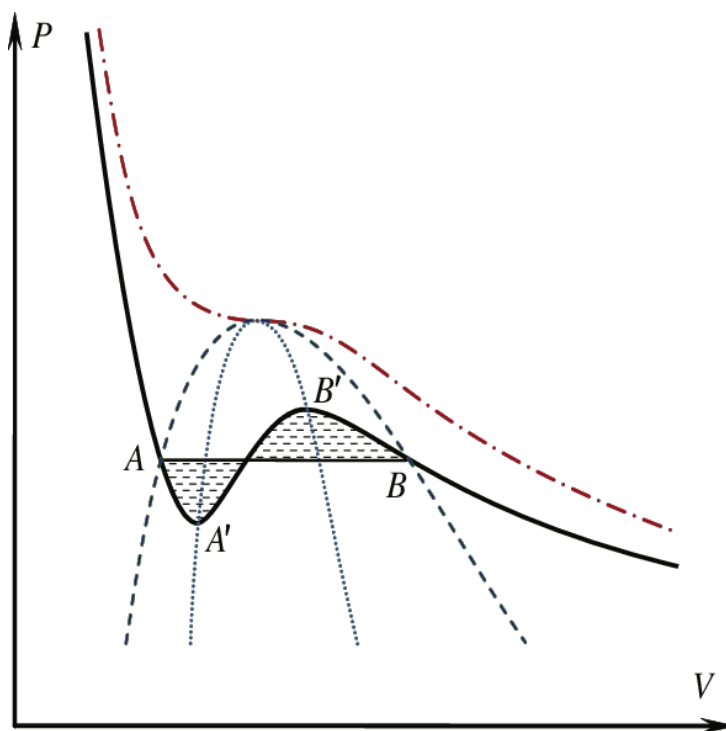


Figura 5: modifica delle isoterme di van der Waals. La sostituzione di alcuni tratti delle isoterme con segmenti orizzontali è nota come costruzione di Maxwell.

5 Formula di Boltzmann

Consideriamo un gas perfetto di particelle di massa m contenute in un cilindro di altezza H e sezione S , immerso in un campo gravitazionale \vec{g} uniforme e perpendicolare alle basi, come mostrato in Figura 7. Supponiamo che la temperatura sia uniforme all'interno del cilindro. Si può dimostrare rigorosamente che non si può avere equilibrio se Per studiare l'equilibrio di questo sistema, dobbiamo tenere in conto di due effetti: la temperatura del sistema tende a far agitare le particelle all'interno del cilindro, mentre l'accelerazione di gravità tende a far addensare le particelle sul fondo del recipiente. Ci si aspetta che all'equilibrio si possa definire una densità *numerica* di particelle $\rho(z)$, dipendente dalla quota (presa, per esempio, rispetto alla base del cilindro). Similmente, anche la pressione dipenderà dall'altezza, $P = P(z)$. Per trovare la densità ρ , possiamo ragionare come segue: all'equilibrio, la pressione del gas a una data altezza deve essere tale da sostenere il peso di

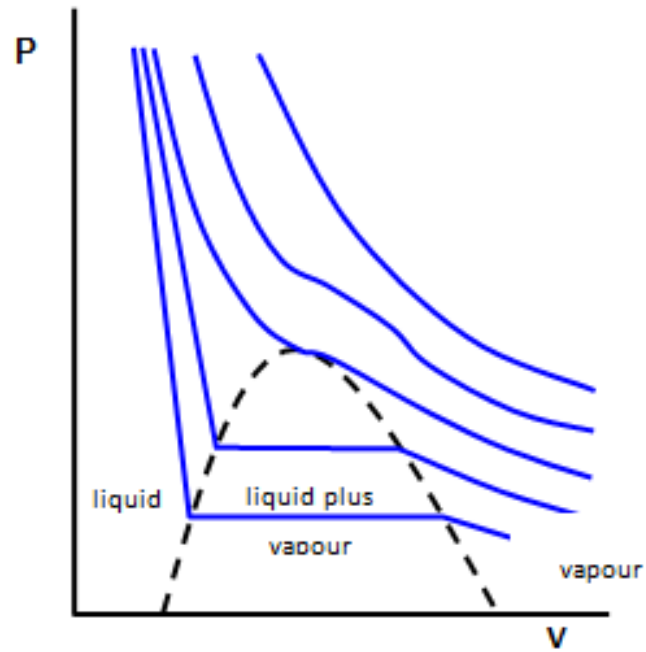


Figura 6: isoterme corrette per un gas di van der Waals: sotto la linea tratteggiata coesistono la fase liquida e la fase gassosa.

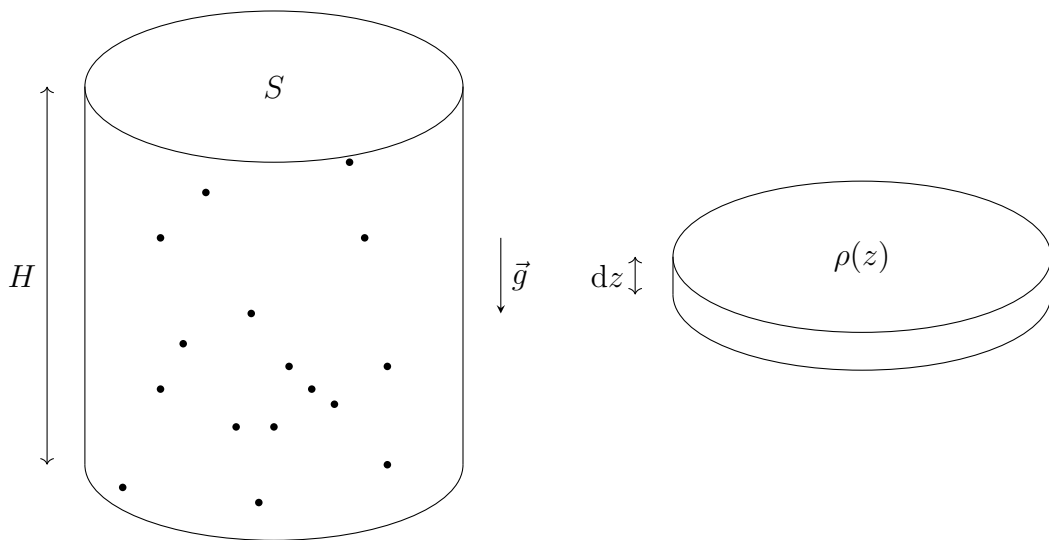


Figura 7: cilindro immerso in campo gravitazionale (sinistra) e porzione infinitesima del cilindro (destra).

tutto il gas soprastante. Allora deve essere

$$P(z)S = -mgS \int_z^H dz' \rho(z') \quad (20)$$

e derivando rispetto a z

$$P'(z) = -\rho(z)mg \quad (21)$$

C'è un altro modo per ricavare questa equazione, che altro non è che la legge di Stevino per l'equilibrio idrostatico. Consideriamo una fettina infinitesima di cilindro, con basi ad altezza z e $z + \Delta z$, come mostrato in Figura 7. La massa contenuta nel cilindretto si può approssimare con $m\rho(z)S\Delta z$ e la sua forza peso deve essere equilibrata dalla differenza di pressione alle due basi, ossia

$$(P(z) - P(z + \Delta z))S = mg\rho(z)S\Delta z \quad (22)$$

e questa è proprio la 20, una volta che espandiamo la pressione intorno a z , $P(z + \Delta z) \simeq P(z) + P'(z)\Delta z$.

Questo modo di procedere permette anche di legare la pressione e la densità a una data altezza, usando l'equazione dei gas. Infatti, possiamo supporre che in un cilindretto con un'altezza Δz abbastanza piccola valga l'equazione di stato usuale³, che con le nostre grandezze è

$$P(z)S\Delta z = \rho(z)S\Delta zk_B T \quad (24)$$

Allora dalla 24 e dalla 20 si ottiene un'equazione per la sola densità, ovvero

$$\rho'(z) = -\frac{mg}{k_B T}\rho(z) \quad (25)$$

Il fattore $(k_B T)^{-1}$ è così ricorrente che viene usualmente indicato con β ed è chiamato temperatura inversa. Questa equazione è risolvibile separando le variabili e la soluzione è

$$\rho(z) = \rho_0 e^{-\beta mgz} \quad (26)$$

ρ_0 è una costante di integrazione e può essere determinata, ad esempio, richiedendo che il numero totale di particelle sia N . La parte più importante di questa formula è il fattore esponenziale $e^{-\beta mgz}$. Infatti, visto che la densità è il numero di particelle per unità di volume, possiamo dedurre che la densità

³Usiamo l'equazione di stato nella forma

$$PV = Nk_B T \quad (23)$$

dove $k_B = R/N_A$ è la costante di Boltzmann.

di probabilità $p(z)$ di trovare una particella ad un'altezza compresa tra z e $z + dz$ è proporzionale a

$$p(z) dz \propto e^{-\beta mgz} dz = e^{-\beta U(z)} dz \quad (27)$$

dove $U(z)$ è l'energia potenziale gravitazionale della particella. Si noti che abbiamo parlato di *densità* di probabilità $p(z) dz$, piuttosto che di probabilità vera e propria. Questo è dovuto al fatto che la variabile z è continua e non discreta: in un certo senso, la domanda “qual è la probabilità di essere a un'altezza z ” è mal posta, mentre ha senso chiedersi quale sia la probabilità di essere in un intorno dz dell'altezza z . Questa quantità è proprio misurata da $p(z) dz$.

La seconda scrittura della 27 è specialmente importante, perchè è il caso particolare di una formula ben più generale, nota come *distribuzione di Boltzmann*. La formula di Boltzmann permette di legare le proprietà termodinamiche di un sistema ai livelli energetici del sistema stesso, nell'ipotesi che questo sia all'equilibrio con un bagno termico a temperatura T . Questo significa che il nostro sistema è immerso in un ambiente molto più grande a temperatura fissata T , con cui può scambiare energia. Non ammettiamo invece che il sistema e l'ambiente si scambino particelle. Il contatto termico tra l'ambiente e il sistema, pur fissando la temperatura del sistema, non permette di assegnare un valore fissato dell'energia del sistema: questa fluttuerà nel tempo intorno al suo valore di equilibrio, che interpretiamo come energia interna alla temperatura T . Ci si può allora chiedere come sia distribuita l'energia del sistema o, più in astratto, lo *stato* del sistema.

Se il nostro sistema è descritto genericamente dalle variabili $\{x_i\}, \{p_i\}$, ad esempio la posizione e l'impulso di tutte le particelle che compongono il sistema, allora la densità di probabilità che il sistema si trovi in un “cubetto” $d\{x_i\} d\{p_i\}$ intorno ai valori $\{x_i\}\{p_i\}$ è data dalla distribuzione di Boltzmann

$$p(\{x_i\}, \{p_i\}) d\{x_i\} d\{p_i\} = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta E[\{x_i\}, \{p_i\}]} d\{x_i\} d\{p_i\} \quad (28)$$

Di nuovo, la costante di proporzionalità \mathcal{Z}^{-1} può essere ricavata imponendo che la distribuzione di probabilità sia correttamente normalizzata

$$\int d\{x_i\} d\{p_i\} p(\{x_i\}, \{p_i\}) = 1 \quad (29)$$

ma al momento per i nostri scopi non è troppo interessante⁴.

⁴Si potrebbe in realtà mostrare che tutte le informazioni rilevanti sul sistema sono codificate in \mathcal{Z} . Si veda il Problema 15.

Come esempio di applicazione della formula di Boltzmann, consideriamo una particella di massa m a temperatura T . L'energia della particella dipende solo dall'impulso, ma non dalla posizione:

$$E = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \quad (30)$$

e dunque la densità di probabilità per le componenti della velocità della particella è

$$p(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z dx dy dz = \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp \left[-\frac{\beta m}{2} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \right] \times \\ \times dv_x dv_y dv_z dx dy dz \quad (31)$$

Le singole componenti della velocità sono dunque distribuite come gaussiane centrate nell'origine e con varianza $1/(\beta m)$. Questo significa, ad esempio, che la velocità è in media nulla

$$\langle \vec{v} \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \int \vec{v} e^{-\beta m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2} dv_x dv_y dv_z dx dy dz = 0 \quad (32)$$

Le parentesi angolari denotano la media rispetto alla distribuzione $e^{-\beta E}$. Il risultato non sorprende: la particella può andare benissimo sia in un verso che nel verso opposto e la distribuzione di probabilità non distingue i due versi, dunque in media ci aspettiamo che la particella non si muova. Una grandezza più interessante è il valore quadratico medio della velocità. Il valore quadratico lungo una direzione, ad esempio x , è⁵

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \int v_x^2 e^{-\beta m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2} dv_x dv_y dv_z dx dy dz = \frac{k_B T}{m} \quad (34)$$

Questo valore medio può essere riscritto in maniera più espressiva come

$$\left\langle \frac{1}{2} m v_x^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad (35)$$

Dato che il sistema è simmetrico sotto rotazioni, lo stesso risultato deve essere vero anche per le altre componenti della velocità. Se abbiamo N particelle uguali e non interagenti, allora è chiaro che l'energia interna del sistema è

⁵Per il calcolo di questi integrali, si ricordi che per n intero e $\alpha > 0$ è

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx x^{2n+1} e^{-\alpha x^2} = 0, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} dx x^{2n} e^{-\alpha x^2} = \sqrt{\pi} \frac{(2n)!}{n! 2^{2n} \alpha^{n+1/2}} \quad (33)$$

data unicamente dalla somma delle singole energie cinetiche. Per quanto appena mostrato, è

$$U = \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m (v_{i,x}^2 + v_{i,y}^2 + v_{i,z}^2) \right\rangle = \frac{3}{2} N k_B T \quad (36)$$

Ma questa è proprio l'energia interna di un gas perfetto monoatomico! Quindi *ogni componente della velocità di ogni particella contribuisce con $k_B T/2$ all'energia interna del sistema*. Questo risultato è noto come teorema di equipartizione.

6 Radiazione di corpo nero

Ricapitoliamo quanto fatto finora: abbiamo capito che la distribuzione in energia degli stati di un sistema segue la statistica di Boltzmann, ossia gli stati sono distribuiti esponenzialmente con la loro energia. Vediamo adesso un'altra applicazione della distribuzione di Boltzmann: la distribuzione di corpo nero. Il problema da studiare è lo studio delle proprietà termodinamiche della radiazione elettromagnetica. In particolare, possiamo immaginare di avere una scatola le cui pareti sono alla temperatura T e al cui interno sono contenute delle onde elettromagnetiche. Se queste sono all'equilibrio, *deve* essere possibile definire una distribuzione di equilibrio per le frequenze delle onde contenute nella cavità.

Similmente, *deve* essere possibile definire uno spettro di potenza $u_\nu(\nu) d\nu$, che rappresenti la porzione di energia per unità di volume contenuta tra le frequenze ν e $\nu + d\nu$. In altre parole, se la cavità ha volume V l'energia interna del sistema è

$$U = V \int_0^{+\infty} u_\nu(\nu) d\nu \quad (37)$$

Il problema che vogliamo risolvere è il calcolo di $u_\nu(\nu)$. Seguiamo un approccio proposto per primo da Einstein: intanto, supponiamo di poter trattare la radiazione come un gas di fotoni. L'energia di un fotone alla frequenza

ν è $h\nu$. Poi, se la radiazione è all'equilibrio termodinamico ed è alla temperatura T , allora la radiazione è anche all'equilibrio con un qualunque altro sistema a temperatura T . Consideriamo un atomo e supponiamo, per semplicità, che

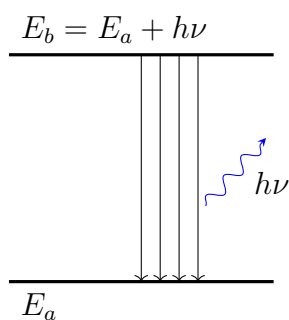


Figura 8: livelli energetici dell'atomo.

abbia due soli livelli energetici⁶ a e b , con energie E_a e $E_b = E_a + h\nu$, dove h è la costante di Planck, come mostrato in Figura 8. Supponiamo ora di avere un numero $N \gg 1$ di atomi così fatti, in contatto con la radiazione. Da un punto di vista microscopico ci sono continuamente degli atomi nel livello a che passano al livello b e viceversa. Vediamo come variano le popolazioni nel tempo: il meccanismo per avere una transizione è, a prima vista, semplice

- un atomo nello stato eccitato b avrà una certa vita media, dopo la quale ritorna nello stato fondamentale a ed emette un fotone di energia $h\nu$. Questo processo è detto *emissione spontanea* e, necessariamente, diminuisce N_b e aumenta N_a . Il numero di decadimenti per unità di tempo deve essere proporzionale al numero N_b di atomi nel livello eccitato, quindi l'emissione spontanea è tenuta in conto da

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{dN_b}{dt} \right)_{\text{em. spont.}} = -A_{b \rightarrow a} N_b \\ \left(\frac{dN_a}{dt} \right)_{\text{em. spont.}} = A_{b \rightarrow a} N_b \end{array} \right. \quad (38)$$

dove $A_{b \rightarrow a}$ è un'opportuna costante, essenzialmente l'inverso della vita media dello stato eccitato. Tale coefficiente è detto, in maniera non molto fantasiosa, coefficiente A di Einstein.

- Viceversa, un fotone di energia $h\nu$ può incidere su un atomo nello stato fondamentale a ed eccitarlo allo stato b tramite un processo di assorbimento. Il numero di transizioni per unità di tempo questa volta è proporzionale al numero N_a di atomi nello stato fondamentale. Deve inoltre essere proporzionale anche al numero di fotoni che urtano un atomo nell'unità di tempo. Questo numero è sicuramente proporzionale all'intensità della radiazione nella cavità, e dato che stiamo considerando la radiazione elettromagnetica l'intensità è $u(\nu)/c$. Allora possiamo tener conto dell'assorbimento tramite

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{dN_b}{dt} \right)_{\text{ass.}} = B_{a \rightarrow b} u(\nu) N_a \\ \left(\frac{dN_a}{dt} \right)_{\text{ass.}} = -B_{a \rightarrow b} u(\nu) N_a \end{array} \right. \quad (39)$$

Anche qui $B_{a \rightarrow b}$ è una costante opportuna, detta coefficiente B di Einstein per l'assorbimento.

⁶La meccanica quantistica prevede tipicamente che gli stati legati di un sistema abbiano energie discrete. La dimostrazione di questa affermazione va ben oltre lo scopo di questa lezione e la diamo per buona.

In realtà, la meccanica quantistica prevede un terzo, controintuitivo meccanismo per variare le popolazioni, noto come *emissione stimolata*. In questo processo, il passaggio di un fotone di frequenza ν vicino a un atomo nello stato eccitato b provoca la transizione al fondamentale e l'emissione di un secondo fotone, del tutto identico al primo. Anche qui, il numero di transizioni nell'unità di tempo è proporzionale sia al numero di atomi disponibili, N_b , che all'intensità della radiazione, $u(\nu)/c$. L'emissione stimolata viene allora tenuta in conto nelle equazioni di rate tramite

$$\begin{cases} \left(\frac{dN_b}{dt} \right)_{\text{em. stim.}} &= -B_{b \rightarrow a} u_\nu(\nu) N_b \\ \left(\frac{dN_a}{dt} \right)_{\text{em. stim.}} &= B_{b \rightarrow a} u_\nu(\nu) N_b \end{cases} \quad (40)$$

dove, indovinate un po', $B_{b \rightarrow a}$ è detto coefficiente B di Einstein per l'emissione stimolata. Supponiamo ora di avere il sistema di N atomi all'equilibrio. Allora le popolazioni N_a e N_b sono costanti nel tempo

$$A_{b \rightarrow a} N_b + B_{b \rightarrow a} u_\nu(\nu) N_b = B_{a \rightarrow b} u_\nu(\nu) N_a \quad (41)$$

e il loro rapporto è, per la formula di Boltzmann

$$\frac{N_b}{N_a} = e^{-\beta(E_b - E_a)} = e^{-\beta h \nu} \quad (42)$$

Otteniamo dunque

$$A_{b \rightarrow a} + B_{b \rightarrow a} u_\nu(\nu) = B_{a \rightarrow b} u_\nu(\nu) e^{\beta h \nu} \quad (43)$$

Analizziamo questa relazione: il termine $A_{b \rightarrow a}$ è, come detto, l'inverso della vita media, in particolare non può dipendere dalla temperatura. Facciamo allora il limite della 43 per alte temperature: in tal caso $\beta h \nu \simeq 0$, e inoltre ci si aspetta che in tale limite l'energia interna del sistema sia molto alta. Ma allora questo significa che deve essere

$$B_{a \rightarrow b} = B_{b \rightarrow a} \quad (44)$$

e di conseguenza, sempre dalla 43

$$u_\nu(\nu) = \frac{A_{b \rightarrow a}}{B_{b \rightarrow a}} \frac{1}{e^{\beta h \nu} - 1} \quad (45)$$

Il rapporto tra i coefficienti di Einstein non può essere ulteriormente affinato con le nostre conoscenze. L'unica cosa che possiamo dire è che, essendo legato

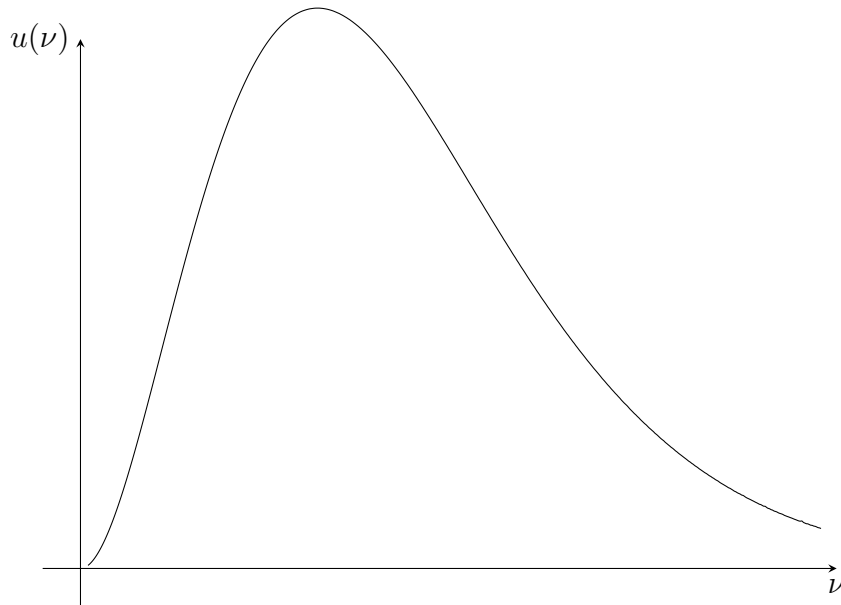


Figura 9: spettro di corpo nero.

a fenomeni microscopici, non può dipendere dalla temperatura. Tuttavia in linea di principio può dipendere dalla frequenza, dato che questa è effettivamente collegabile in maniera naturale a una grandezza microscopica, ossia la differenza di energia tra i due livelli. Un pizzico di meccanica quantistica porta infine a

$$u_\nu(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\beta h\nu} - 1} \quad (46)$$

Questa formula è nota come formula di Planck e, storicamente, può essere considerata come la formula che dà inizio alla meccanica quantistica. Un grafico di $u_\nu(\nu)$ è riportato in Figura 9. La relazione di Planck ha numerose proprietà, che qui elenchiamo brevemente:

1. ad alte temperature ($\beta h\nu \ll 1$) è

$$u_\nu(\nu) \simeq \frac{8\pi h\nu^2}{c^3} k_B T \quad (47)$$

Questa relazione può essere interpretata facilmente in termini di termodinamica classica come una forma modificata del teorema di equipartizione. Tuttavia, se proviamo a calcolare l'energia interna con la 37 cercando di usare la relazione approssimata a tutte le frequenze, otteniamo una divergenza. La divergenza è dovuta alle alte frequenze ed è per questo chiamata divergenza ultravioletta.

2. a basse temperature ($\beta h\nu \gg 1$) è

$$u_\nu(\nu) \simeq \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} e^{-\beta h\nu} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \times h\nu \times e^{-\beta h\nu} \quad (48)$$

Questo risultato si può interpretare in questo modo: a basse temperature, ci aspettiamo un basso numero di fotoni. In particolare, per ogni possibile *modo* della cavità, ci aspettiamo un fotone. Questa previsione e la formula di Boltzmann spiegano il fattore esponenziale. Il termine $h\nu$ è semplicemente l'energia del fotone presente. Infine, si può dimostrare che il termine rimanente, $8\pi\nu^2 c^{-3}$, è pari alla densità di stati del campo elettromagnetico, ossia al numero di *modi* del campo elettromagnetico intorno alla frequenza ν .

3. La formula di Planck può essere riscritta nella forma

$$u_\nu(\nu) = \frac{8\pi}{h^2\beta^3 c^3} f(x), \quad f(x) = \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (49)$$

dove x è il parametro adimensionale $x = \beta h\nu$. Questo significa che, a temperatura fissata, il massimo di $u_\nu(\nu)$ corrisponde al massimo di f . Questo sarà in corrispondenza di un valore \bar{x} ben preciso, dunque la frequenza del picco in frequenza soddisfa

$$h\nu_{\max} = \bar{x} k_B T \quad (50)$$

Questa relazione è nota come legge di spostamento di Wien. Una risoluzione numerica di $f'(\bar{x}) = 0$ mostra inoltre che è $\bar{x} \simeq 2.82$.

4. L'energia interna della radiazione è, dalla 37

$$U = \frac{8\pi V (k_B T)^4}{h^3 c^3} \int_0^{+\infty} f(x) dx \quad (51)$$

L'integrale a secondo membro è una semplice costante numerica⁷. Vediamo inoltre che l'energia interna è proporzionale a T^4 , in accordo con la legge di Stefan-Boltzmann.

7 Teoria cinetica e moto browniano

Come ultimo argomento, vediamo qualche cenno di teoria cinetica. Questa branca della fisica è molto vasta e si occupa del legame tra la dinamica

⁷Si provi a dimostrare che vale $\pi^4/15$.

microscopica di un sistema di $N \gg 1$ particelle e le proprietà termodinamiche macroscopiche del sistema. L'idea fondamentale alla base della teoria cinetica è la possibilità di definire una distribuzione di probabilità $f_1(\vec{r}, \vec{p}, t)$ per la posizione e l'impulso al tempo t di *una sola* particella del sistema. $f_1(\vec{r}, \vec{p}, t) d^3\vec{r} d^3\vec{p} dt$ rappresenta quindi la probabilità che tra il tempo t e il tempo $t + dt$ la nostra particella si trovi in un cubetto $d^3\vec{r}$ intorno a \vec{r} e con impulso in un cubetto $d^3\vec{p}$ attorno a \vec{p} . In termini di f_1 si possono poi derivare molte quantità di interesse, ad esempio si può studiare la diffusione di calore all'interno del sistema, o ancora la conduttività in presenza di campi elettrici.

Qui seguiamo un approccio un poco differente e ci concentriamo sui *processi stocastici*. Il prototipo di un processo stocastico è il moto browniano: una particella in sospensione in un liquido ha un moto caotico e disordinato, a causa dei continui urti con i costituenti del liquido. È chiaro che cercare di dare una descrizione precisa del moto della particella è un problema assai complicato e di difficile risoluzione: per conoscere in dettaglio il moto della particella, dovremmo saper predire con estrema precisione il moto di tutti gli atomi del liquido, compito evidentemente improbo. Dobbiamo inventarci una trattazione un po' diversa. Comunque, possiamo partire dall'equazione del moto. Questa è l'usuale legge di Newton

$$m\ddot{\vec{x}} = \vec{F} \quad (52)$$

dove \vec{F} è la forza agente sulla particella. Facciamo alcune assunzioni su \vec{F} : la forza può essere divisa in due termini, con il primo che modella l'attrito viscoso creato *mediamente* dal liquido, e con il secondo che rappresenta la forza dovuta agli urti con le particelle. Poniamo cioè

$$\vec{F} = -\gamma\dot{\vec{x}} + \vec{f}(t) \quad (53)$$

Il primo termine modella, appunto, l'attrito viscoso e dipende dal parametro $\gamma > 0$. Il secondo termine modella invece gli urti casuali con le particelle del liquido. Questo termine è quello che rende la trattazione problematica: dobbiamo cercare di trarre delle conclusioni facendo riferimento il meno possibile alla forma esplicita di \vec{f} , che in generale *non* conosciamo, né possiamo sperare di calcolare.

L'equazione del moto per la particella si riscrive allora come

$$m\ddot{\vec{x}} + \gamma\dot{\vec{x}} = \vec{f}(t) \quad (54)$$

Questa equazione è detta *equazione di Langevin* e sarà il nostro punto di partenza per tutta la discussione sul moto browniano. Partiamo da un caso semplice: supponiamo che il fluido in cui si muove la particella sia

estremamente viscoso, come ad esempio del miele. Ci aspettiamo che in questo regime l'attrito viscoso sia dominante rispetto al termine inerziale, il che significa che ci aspettiamo di poter trascurare il primo termine al primo membro nella 54, che si riduce a

$$\gamma \dot{\vec{x}} = \vec{f}(t) \quad (55)$$

In tal caso è facile risolvere l'equazione di Langevin: semplicemente

$$\vec{x}(t) = \vec{x}(0) + \frac{1}{\gamma} \int_0^t dt' \vec{f}(t') \quad (56)$$

Dobbiamo ora fare delle ipotesi sulle proprietà di \vec{f} , cercando di mantenerci il più generali possibili. Per prima cosa, notiamo che esiste una scala temporale tipica del problema, data dal tempo medio τ_{coll} che intercorre tra due urti consecutivi della particella con gli atomi del liquido. Questa scala temporale è tipicamente piccola rispetto ai nostri tempi di osservazione. Questo però significa che, di fatto, non osserviamo effettivamente il moto della particella istante per istante, come dato da $\vec{x}(t)$, ma piuttosto vediamo la sua media temporale $\langle \vec{x}(t) \rangle$ fatta su una scala temporale $\tau \gg \tau_{\text{coll}}$. La media temporale sugli stessi tempi $\langle \vec{f}(t) \rangle$ deve essere nulla, visto che \vec{f} modella gli urti casuali con gli atomi del liquido. Allora la posizione media della particella è

$$\langle \vec{x}(t) \rangle = \vec{x}(0) \quad (57)$$

Questo risultato non sorprende: se la particella viene mediamente urtata in tutte le direzioni, allora mediamente non deve spostarsi dalla sua posizione iniziale.

Un'altra grandezza interessante è data dalle fluttuazioni della posizione media, quantificate dalla varianza

$$\sigma^2(t) = \langle (\vec{x}(t) - \vec{x}(0))^2 \rangle \quad (58)$$

Usando la soluzione delle equazioni del moto

$$\sigma^2(t) = \frac{1}{\gamma^2} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \langle \vec{f}(t') \cdot \vec{f}(t'') \rangle \quad (59)$$

Per completare la discussione, dobbiamo specificare la media del prodotto a secondo membro. Sicuramente, se $|t' - t''| \gg \tau_{\text{coll}}$, ci aspettiamo che la particella urti per lo più atomi diversi, o meglio che la probabilità che la particella urti lo stesso atomo sia molto piccola. Questo significa assumere che la forza \vec{f} sia completamente indipendente a grandi tempi, o meglio

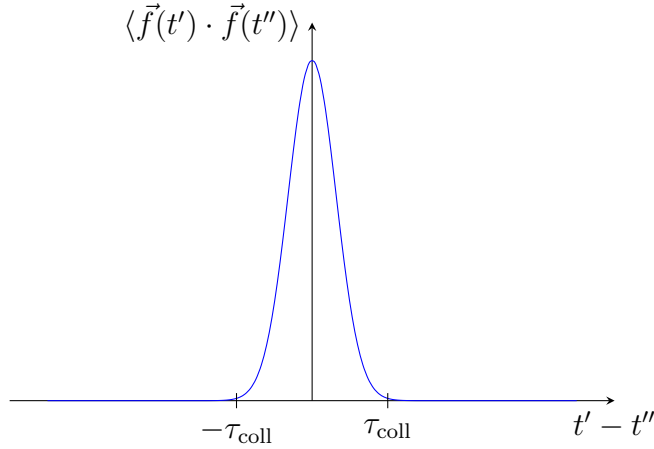


Figura 10: andamento tipico di $\langle \vec{f}(t') \cdot \vec{f}(t'') \rangle$.

che decada rapidamente per tempi grandi rispetto al tempo tra due urti consecutivi τ_{coll} . Viceversa, a tempi piccoli rispetto a τ_{coll} ci aspettiamo che la correlazione sia abbastanza alta, come riportato schematicamente in figura 10. Di conseguenza, nell'integranda della 59 solamente la regione di integrazione $t'' \simeq t'$ è rilevante. Poniamo

$$6D\gamma^2 = \int_0^{+\infty} dt'' \langle \vec{f}(t') \cdot \vec{f}(t'') \rangle \quad (60)$$

e di conseguenza

$$\sigma^2(t) = 6Dt \quad (61)$$

D è detto coefficiente di diffusione.

Passiamo ora al caso reale, $m \neq 0$, nell'equazione di Langevin. In questo caso la soluzione è un po' più laboriosa da ottenere, ma è comunque scrivibile analiticamente. La soluzione per la velocità è

$$\dot{\vec{x}}(t) = \dot{\vec{x}}(0)e^{-\gamma t/m} + \frac{1}{m} \int_0^t dt' \vec{f}(t') e^{-\gamma(t-t')/m} \quad (62)$$

Da questa si può mostrare che anche in questo caso la posizione media è quella iniziale, $\langle \vec{x}(t) \rangle = \vec{x}(0)$: niente di nuovo, come prima gli urti avvengono in tutte le direzioni, e mediamente non spostano la particella. Il valore quadratico medio della particella è più interessante: con gli stessi calcoli del caso $m = 0$, si trova

$$\langle \dot{\vec{x}}(t) \cdot \dot{\vec{x}}(t) \rangle = \frac{3D\gamma}{m} (1 - e^{-2\gamma t/m}) \quad (63)$$

A grandi tempi, che poi sono quelli che ci interessano, il secondo termine è trascurabile, e possiamo scrivere

$$\frac{1}{2}m\langle\dot{\vec{x}}(t)\cdot\dot{\vec{x}}(t)\rangle=\frac{3}{2}D\gamma \quad (64)$$

Se adesso usiamo il teorema di equipartizione, e se il sistema è a temperatura T , deduciamo

$$D=\frac{k_B T}{\gamma}=\frac{RT}{\gamma N_A} \quad (65)$$

Questa relazione è nota come relazione di Einstein. Inoltre, anche nel caso $m \neq 0$ vale

$$\langle\vec{x}^2(t)\rangle=6Dt \quad (66)$$

e dunque

$$\langle\vec{x}^2(t)\rangle=\frac{6RT}{N_A\gamma}t \quad (67)$$

Questa relazione è particolarmente importante: se conosciamo γ , una misura delle fluttuazioni in funzione del tempo permette di misurare il numero di Avogadro, una volta nota la costante dei gas. L'esperimento è stato fatto effettivamente nel 1909 da Perrin e gli è valso il Nobel nel 1926.

8 Esercizi

Problema 1. [Cel18] Un ciclo Brayton per un gas perfetto è costituito da due adiabatiche e due isobare. Calcolarne il rendimento.

Problema 2. [Cel18] Un ciclo Otto ideale per un gas perfetto, è costituito da due adiabatiche e da due isocore. Calcolarne il rendimento ed esprimerlo in termini del rapporto di compressione $\alpha = V_{\max}/V_{\min}$.

Problema 3. [Cel18] Un ciclo Stirling ideale per un gas perfetto, è formato da due trasformazioni isoterme e da due isocore. Calcolarne il rendimento e esprimerlo in funzione delle temperature massime e minime accessibili.

Problema 4. ★ Si vuole costruire un motore a film di sapone usando un



Figura 11: motore a pellicola di sapone

setup simile a quello in figura 11. Il film ha volume (compreso lo spessore) fissato e ha una tensione superficiale σ tale per cui una variazione dA dell'area porta a una variazione dell'energia interna $dU = \sigma dA$. Una buona ipotesi è che $\sigma = \sigma(T) = \sigma_0 - \alpha T$, almeno per l'intervallo di temperature che useremo noi. Assumiamo anche una capacità termica C ad area fissata indipendente da A e T .

- Si scriva il primo principio della termodinamica per questo sistema.
- Dimostrare che per una trasformazione isoterma vale $dS = \alpha dA$. Si usi il fatto che, date tre variabili termodinamiche T, A, S , vale

$$\left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_S \left(\frac{\partial A}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_A = -1$$

- Si disegni il diagramma di un ciclo di Stirling (due isocore, cioè area costante, alternate con due isoterme) nel piano σ, A . Che verso di percorrenza devo prendere per avere un motore?
- Supponendo di operare fra σ_h e σ_l , A_h e A_l , in quali tratti il sistema assorbe calore? In quali lo cede?
- Scrivere il rendimento η del ciclo. Se $C = 0$, quanto vale η ? In realtà è possibile raggiungere tale efficienza anche senza supporte $C = 0$, recuperando il calore ceduto durante l'isocora in cui il sistema si raffredda. Spiegare in dettaglio come procedere.

Problema 5. Derivare la legge dei gas perfetti studiando gli urti di una particella di massa m e velocità lungo x v_x dentro una scatola di lato L . Ricordare che ogni termine nell'espressione dell'energia proporzionale a v^2 o x^2 contribuisce $\frac{1}{2}kT$ all'energia media.

Problema 6. [Set06] Si consideri una particella che si muove su una retta come in figura 12. Ha una probabilità p di andare a destra e una $q = 1 - p$

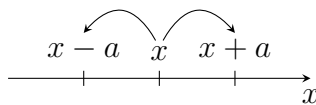


Figura 12: moto browniano di una particella.

di andare a sinistra di un passo a ; salta da un punto al successivo a tempi discreti separati da Δt . Sia $N(x, t)$ il numero di particelle in x al tempo t .

- Scrivere l'equazione che lega $N(x, t + \Delta t)$ a N al tempo precedente.
- Ragionando equivalentemente sulla densità ρ e supponendo di poter espandere in Taylor sia nel tempo che nello spazio ricavare un'equazione differenziale che leghi $\partial_t \rho(x, t)$ con $\partial_x \rho(x, t)$ e $\partial_{xx} \rho(x, t)$. Cosa accade nel caso $p = q$? In cosa si differenzia fisicamente questo caso dagli altri?
- Avendo capito qual è il ruolo di $p - q$, scrivere l'equazione differenziale nella forma

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho = -\gamma F \frac{\partial}{\partial x} \rho + D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \rho \quad (68)$$

Come sono legati D e γF ai parametri microscopici di prima? Sapendo che F è una forza, qual è la vostra stima, per analisi dimensionale, di γ ?

- Supponiamo di avere di nuovo il cilindro di gas della lezione. Che forza F entra in gioco qui? Risolvere ρ (a meno di costanti di integrazione) nel caso statico. L'andamento di $\rho(x)$ è coerente con quello che vi aspettate? Che legame potete dedurre fra $\frac{\gamma}{D}$ e la temperatura?

Problema 7. ★[Cel18] Un elastico può essere descritto a livello macroscopico dalla sua energia interna U , dalla lunghezza ℓ e dalla tensione τ . Supponiamo che sia

$$\begin{cases} U = k\bar{\ell}T \\ \tau = \gamma T(\ell - \bar{\ell}) \end{cases} \quad (69)$$

dove T è la temperatura dell'elastico e $k, \bar{\ell}, \gamma$ sono costanti positive. Ricavare la forma di una trasformazione adiabatica reversibile e rappresentarla sui piani $\tau\ell, T\ell, TS$.

Problema 8. [pldFA16] Si considerino due corpi di capacità termica C_V costante, a temperature $T_{1,i}$ e $T_{2,i}$. Trovare temperatura finale, variazione di entropia e lavoro estratto nei seguenti due casi:

- I due corpi sono messi in contatto termico e sono lasciati termalizzare.
- I due corpi sono collegati da un motore che esegue cicli di Carnot infinitesimi fra le temperature istantanee T_1 e T_2 .

Problema 9. ★[Cel18] Si considerino n moli di gas perfetto che compiono il seguente ciclo termodinamico:

- il gas si trova inizialmente nello stato A e viene riscaldato reversibilmente fino allo stato B . La trasformazione è isocora.
- Dallo stato B , il gas subisce un'espansione isoterma, anch'essa reversibile, che lo porta allo stato C .
- Arrivato in C , il gas viene messo in contatto con un bagno termico alla temperatura T_A . Di conseguenza, il gas subisce una trasformazione irreversibile che dallo stato C lo riporta allo stato A .

Supponiamo che la trasformazione irreversibile sia abbastanza lenta da poter considerare istante per istante ben definito lo stato termodinamico del gas. In particolare, supponiamo che la pressione del gas sia mantenuta costante durante la trasformazione $C \rightarrow A$. Il ciclo è mostrato schematicamente nella figura 13. Calcolare, in funzione della temperatura T_B nello stato B , del calore Q_{BC} assorbito dal gas nella trasformazione $B \rightarrow C$ e del calore specifico C_p a pressione costante,

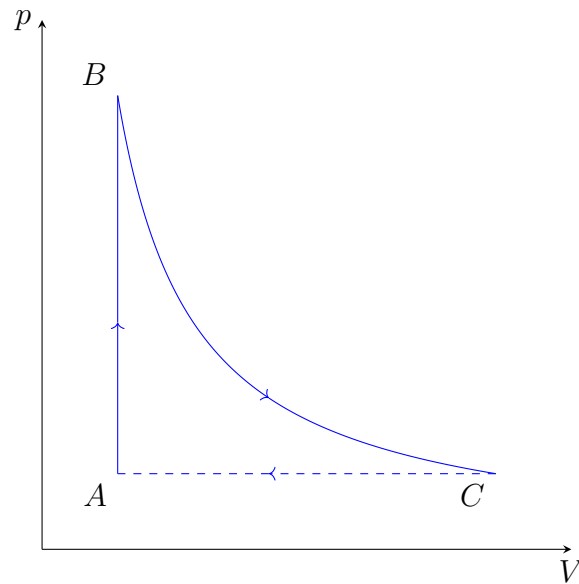


Figura 13: ciclo non reversibile.

1. la variazione di entropia del gas nella trasformazione $B \rightarrow C$.
2. La temperatura T_A nello stato A .
3. Il lavoro $L_{CA} + L_{AB}$ fatto dal gas nella trasformazione $C \rightarrow A \rightarrow B$.
4. La variazione di entropia dell'universo in un ciclo.

Problema 10. [Cel18] La radiazione di corpo nero in una cavità può essere pensata come un gas di fotoni a temperatura T e volume V , dove T è la temperatura delle pareti della cavità e V il volume della stessa. In tal caso il gas di fotoni è descritto dalle seguenti equazioni

$$\begin{cases} U = bVT^4 \\ p = \frac{1}{3}bT^4 \end{cases} \quad (70)$$

1. Rappresentare un ciclo di Carnot sul piano pV .
2. Rappresentare un ciclo di Carnot sul piano TS .
3. Mostrare che il rendimento è quello usuale per un ciclo di Carnot.

Problema 11. Scrivere la distribuzione di probabilità per il modulo quadro della velocità delle particelle di un gas perfetto alla temperatura T . Tale

distribuzione è nota come distribuzione di Maxwell-Boltzmann. Trovarne la media, la moda e la varianza, lasciandole eventualmente espresse in termini di integrali non elementari.

Problema 12. 1. Scrivere la densità di energia in lunghezza d'onda u_λ per la radiazione di corpo nero, definita in analogia con la 37 da

$$U = V \int_0^{+\infty} u_\lambda(\lambda) d\lambda \quad (71)$$

2. Osservare che, se ν_{\max} è la frequenza per cui $u_\nu(\nu)$ ha un massimo e λ_{\max} è la lunghezza d'onda per cui $u_\lambda(\lambda)$ ha un massimo, *non* è vero che $\lambda_{\max}\nu_{\max} = c$.

Problema 13. **Si consideri un tubo semicircolare di raggio a e sezione $S \ll a^2$. Un setto mobile di massa m divide il tubo in due parti, in ciascuna delle quali sono contenute n moli di gas perfetto monoatomico alla temperatura T . Il sistema è immerso in un campo gravitazionale uniforme \vec{g} , come mostrato in figura 14.

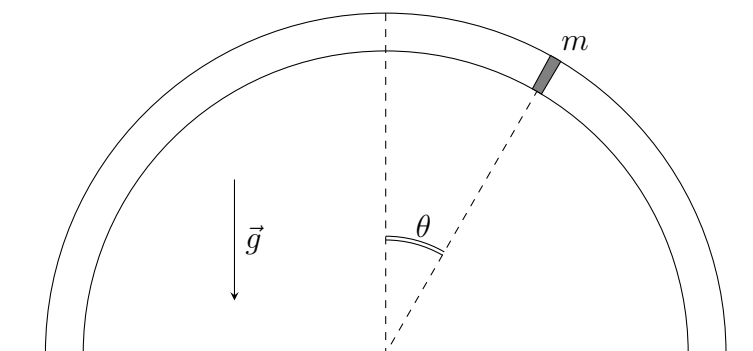


Figura 14: tubo con setto immerso in gravità.

1. Discutere le posizioni di equilibrio θ del setto in funzione dei parametri dati.
2. Discutere la stabilità dei punti di equilibrio trovati al punto precedente.
3. Scrivere l'energia interna del sistema $U(\theta)$, supponendo che il setto sia fermo a una data posizione θ .
4. Provare a spiegare perchè i punti di equilibrio non possono essere trovati imponendo

$$\frac{\partial U}{\partial \theta} = 0 \quad (72)$$

Si ricordi che per $|x| \ll 1$ è $(1+x)^\alpha \simeq 1 + \alpha x$.

Problema 14. ★ In un contenitore cilindrico di raggio R e altezza $h \ll R$, con asse lungo \hat{z} e in presenza dell'accelerazione di gravità $\vec{g} = -g\hat{z}$, è contenuto un gas ionizzato, complessivamente neutro, i cui ioni sono descrivibili come punti materiali di carica $q > 0$ e massa M (ioni positivi pesanti) e punti materiali di carica $-q$ e massa $m < M$ (ioni negativi leggeri). Il sistema è mantenuto ad una temperatura costante ed uniforme, e si assume per semplicità che gli ioni non possano legarsi tra loro neutralizzandosi. Si discuta la distribuzione degli ioni all'equilibrio e si trovi il valore del campo elettrico all'interno del cilindro.

Problema 15. ★ Si consideri la 28. La costante di normalizzazione \mathcal{Z} è, per forza di cose,

$$\mathcal{Z} = \int d\{x_i\} d\{p_i\} e^{-\beta E[\{x_i\}, \{p_i\}]} \quad (73)$$

ed è detta funzione di partizione. In questo problema vogliamo mostrare come la funzione di partizione è legata alle varie grandezze termodinamiche. Per semplicità, supponiamo di lavorare con un sistema con livelli energetici discreti E_1, E_2, \dots (tutti i risultati che ricaveremo valgono anche per sistemi continui). In questo caso la funzione di partizione si scrive come

$$\mathcal{Z} = \sum_n e^{-\beta E_n} \quad (74)$$

1. Si usi la formula di Boltzmann per mostrare che l'energia interna del sistema è data da

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log \mathcal{Z} \quad (75)$$

dove \log denota il logaritmo naturale.

2. Supponiamo di avere una particella libera in una scatola di lato L . Sia $V = L^3$ il volume della scatola. Mostrare che la pressione media esercitata sulle pareti è

$$p = \frac{dE}{dV} \quad (76)$$

dove E è l'energia della particella.

3. Supponiamo che la 76 sia valida anche per sistemi a più particelle. Mostrare che la pressione media esercitata da un sistema di volume V è data da

$$p = k_B T \frac{\partial}{\partial V} \log \mathcal{Z} \quad (77)$$

4. Si dimostri che per una particella libera di massa m alla temperatura T e contenuta in un volume V è

$$\mathcal{Z} = V(2\pi mk_B T)^{3/2} \quad (78)$$

5. Si verifichi per la particella libera che vale

$$U = \frac{3}{2}k_B T, \quad p = \frac{k_B T}{V} \quad (79)$$

in accordo con l'equazione di stato dei gas perfetti per $N = 1$.

Problema 16. ** In questo problema vogliamo calcolare in maniera alternativa lo spettro di corpo nero, a partire dalla funzione di partizione introdotta nel problema 15. L'idea è la seguente: vogliamo calcolare

$$\mathcal{Z} = \sum_n e^{-\beta E_n} \quad (80)$$

dove E_n sono i livelli energetici del sistema. Per contare i livelli, ragioniamo in questo modo: possiamo considerare ogni frequenza della cavità separatamente. Per ogni frequenza ν , sappiamo che un fotone ha energia $h\nu$ e possiamo avere un numero arbitrario (eventualmente nullo) di fotoni alla frequenza data.

1. Mostrare che la funzione di partizione a una data frequenza è data da

$$\mathcal{Z}_\nu(\nu, \beta) = \frac{1}{e^{\beta h\nu} - 1} \quad (81)$$

2. Calcolare l'energia media alla frequenza ν .

Quello che ci manca per calcolare la densità di energia è il conteggio dei modi, ossia il conteggio di quante possibili onde elettromagnetiche a una data frequenza ν possono essere ospitate dalla cavità. Consideriamo quindi una cavità cubica di lato L , con i vertici posti in $(0, 0, 0)$, $(L, 0, 0)$, $(0, L, 0)$, $(0, 0, L)$, $(L, L, 0)$ e così via. Una generica onda elettromagnetica nella cavità è della forma

$$\begin{cases} \vec{E} = \vec{E}_0 \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - 2\pi\nu t) \\ \vec{B} = \vec{B}_0 \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - 2\pi\nu t) \end{cases} \quad (82)$$

3. Supponiamo che la cavità abbia pareti conduttrici. Qual è la condizione sul vettore d'onda \vec{k} ?
4. Ricordando che $2\pi\nu = c|\vec{k}|$, e approssimando la cavità come molto grande (in modo da poter considerare le frequenze permesse come un insieme continuo), quanti modi sono contenuti tra la frequenza ν e la frequenza $\nu + d\nu$? Si ricordi che le onde elettromagnetiche hanno due polarizzazioni (trasverse) indipendenti.
5. Dedurre nuovamente la 46.

Riferimenti bibliografici

- [Cel18] Giancarlo Cella. *Un esercizio al giorno*. 2018. Reperibile [qui](#).
- [pldFA16] Associazione per l'insegnamento della Fisica (AIF). Problemi della gara nazionale 2016, 2016.
- [Set06] James P. Sethna. *Entropy, Order Parameters, and Complexity*. Oxford University Press, 2006.

9 Soluzioni

Soluzione 1. Per i tre cicli, si veda la raccolta di esercizi di G.Cella, oppure *Brayton*.

Soluzione 2. Per i tre cicli, si veda la raccolta di esercizi di G.Cella, oppure *Otto*.

Soluzione 3. Per i tre cicli, si veda la raccolta di esercizi di G.Cella, oppure *Stirling*.

Soluzione 4.

$$dU = T dS + \sigma dA \quad (83)$$

attenzione al segno: espandere il film richiede lavoro a noi, energia che va nel sistema!

Per il secondo punto ricordiamo che $F = U - TS$ ha come differenziale $dF = dU - T dS - S dT = -S dT + \sigma dA$. Considerando le derivate miste si dimostrano le relazioni di Maxwell. A noi serve

$$\frac{\partial^2 F}{\partial S \partial A} = \frac{\partial^2 F}{\partial A \partial S} = \left(\frac{\partial T}{\partial A} \right)_S = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial S} \right)_A \quad (84)$$

Inoltre poichè σ dipende solo da T , si ha

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial S} \right)_A = \frac{d\sigma}{dT} \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_A = -\alpha \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_A$$

Infine applichiamo l'identità riportata nel testo per concludere

$$\left(\frac{\partial T}{\partial A} \right)_S = \frac{\alpha}{\left(\frac{\partial S}{\partial A} \right)_T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_S} \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial A} \right)_T = \alpha \quad (85)$$

In conclusione per isoterme vale $dS = \alpha dA$.

Terzo punto. Si faccia riferimento a 15. T costante (isoterme) coimplica σ costante, mentre le isocore sono ad A costante. Il ciclo va percorso in senso *antiorario* per produrre lavoro.

Difatti il lavoro viene prodotto mediante la contrazione nel tratto cd e viene ricevuto nel tratto ab di espansione. Nei tratti verticali non c'è lavoro. Il calore viene assorbito quando $T dS > 0$, cioè per le isoterme quando $dA > 0$ (assorbito in ab , ceduto in cd), mentre per le isocore il calore è ricevuto se e solo se la temperatura aumenta (stiamo assumendo $C_V > 0$), cioè il calore viene assorbito in da e viene ceduto in bc .

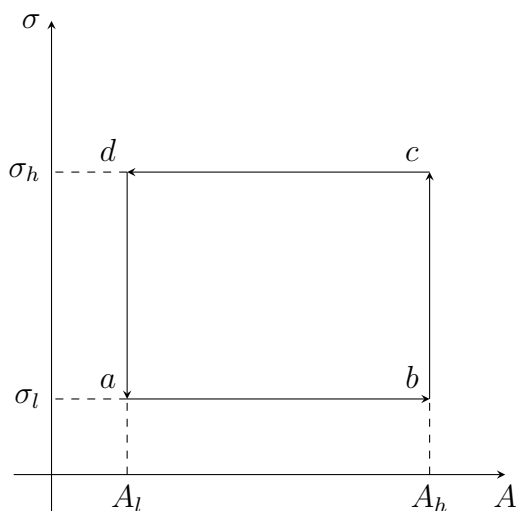


Figura 15: ciclo termodinamico di Stirling per il film di sapone.

Punto cinque. Il lavoro compiuto dal ciclo è l'area compresa nella curva (o se preferite calcolate calore assorbito meno calore ceduto su un ciclo). Si ha quindi $L = \Delta\sigma\Delta A = \alpha\Delta T\Delta A$ (tutti i Δ sono presi positivi). Il calore assorbito in da è

$$Q_{da} = \int_d^a \delta Q = \int_d^a C dT = C\Delta T$$

Il calore assorbito in ab è $T dS$, ma dS l'abbiamo ricavata per le isoterme.

$$Q_{ab} = \int_a^b T dS = \int_{A_l}^{A_h} T\alpha dA = T\alpha\Delta A$$

Il rendimento $\eta = \frac{L}{Q_{abs}}$ è quindi

$$\eta = \frac{\alpha T \Delta A}{C \Delta T + \alpha T_h \Delta A} \quad (86)$$

Se poniamo $C = 0$ si ricava facilmente $\eta = 1 - \frac{T_l}{T_h}$, che è il rendimento di Carnot. Immediatamente verifichiamo che il rendimento non potrà superare quello di Carnot, in accordo con i principi.

In realtà è possibile raggiungere tale efficienza anche con C finite. Notiamo infatti che il calore ceduto durante bc lo abbiamo considerato come disperso, tuttavia se per raffreddare da T_h a T_l operiamo in modo reversibile (e quindi estraendo lavoro) possiamo poi riutilizzare quel lavoro per scaldare durante il tratto da .

In dettaglio. Si svolgono cicli di carnot infinitesimi fra serbatoio termico a temperatura fissata T_h e capacità termica infinita, per cui nel tratto da estraggo un lavoro L (cicli di carnot come motore) e porto il sistema a T_h . Nel tratto di raffreddamento bc reimmetto quel lavoro L e uso il ciclo di carnot inverso come frigo per il sistema, portandolo a T_l (è T_l per reversibilità). Dunque considerando entrambe le isocore ho un lavoro netto nullo e posso cambiare la temperatura del sistema a piacimento. Nell'isocora riscaldante è vero che il sistema assorbe calore, ma non è calore che viene fornito e assorbito permanentemente dal sistema: posso usare il calore ceduto durante il raffreddamento. Dunque posso omettere quel calore dal calore assorbito e cancello il contributo $C\Delta T$ a denominatore.

Soluzione 5. Per ora limitiamoci a una particella vincolata su un segmento di lato L che si muove a velocità v_x . Urta la parete di destra ogni $\tau = \frac{2L}{v_x}$ e trasferisce un impulso $\Delta p = 2mv_x$ (il 2 viene dal rimbalzo). La forza media esercitata è dunque $F = \frac{\Delta p}{\tau}$ e la pressione su un'area L^2 è $P = \frac{mv_x^2}{L^3}$. Come ricorda il testo vale in media

$$\frac{1}{2}mv_x^2 = \frac{1}{2}kT$$

all'equilibrio, dunque se ho N particelle si ha $PL^3 = PV = NkT$, cioè l'equazione dei gas perfetti.

Il moto nelle altre due direzioni ortogonali non contribuisce alla pressione lungo x e anche il conto dell'energia cinetica media lungo x non cambia. La pressione che si ricava sulle altre facce è inoltre uguale per isotropia. Se consideriamo anche che ci sono N particelle che possono urtarsi abbiamo comunque che nel caso di urti elastici fra particelle di uguale massa in media l'energia lungo ciascuna direzione non cambia (se particelle che si stanno muovendo lungo x avessero più probabilità, urtandosi, di finire col muoversi lungo y di quanto due che si muovono lungo y ne abbiano di finire lungo x , allora la pressione sulle facce y sarebbe maggiore ma violeremmo l'isotropia).

Soluzione 6. Primo punto. Notiamo che le particelle precedentemente in x non possono far altro che andarsene, dunque sommiamo solo i contributi entranti da entrambi i lati.

$$N(x, t + \Delta t) = qN(x + a, t) + pN(x - a, t) \quad (87)$$

Secondo punto. Ricordando che $f(x + a) \simeq f(x) + af'(x) + \frac{1}{2}a^2 f''(x)$

$$\dot{\rho} = -\frac{a(p - q)}{\Delta t}\rho' + \frac{a^2}{2\Delta t}\rho'' \quad (88)$$

Il caso $p = q$ è speciale perchè si cancella il termine con la derivata prima spaziale di ρ . Fisicamente se la probabilità di saltare a sinistra è uguale a quella di saltare a destra abbiamo simmetria per parità, mentre negli altri casi abbiamo una tendenza delle particelle a preferire una direzione. Questo su scala macroscopica corrisponde a un *drift*, cioè a una velocità media non nulla. Sulle particelle agisce una forza netta in una direzione.

Terzo punto. Come suggerisce il testo scriviamo

$$\dot{\rho} = -\gamma F \rho' + D \rho''$$

Si ha

$$\gamma F = \frac{a(p - q)}{\Delta t}, \quad D = \frac{a^2}{2\Delta t}$$

Se F è una forza si ha per analisi dimensionale che $[\gamma] = \frac{\text{Tempo}}{\text{Massa}} = \frac{\Delta t}{m}$, dove m è la massa della particella. In realtà conti più precisi portano a $\gamma = \frac{\Delta t}{2m}$ ([Set06]).

Ultimo punto. Nel caso del cilindro di gas (che poi è un modello dell'atmosfera a bassa quota) la forza sulle particelle è quella gravitazionale $F = -mg$ (notare il segno: vogliamo $q > p$ e assumiamo verso positivo verso l'alto). Nel caso statico l'equazione si riduce a

$$\gamma mg \rho' + D \rho'' = 0$$

Riconoscendo l'andamento esponenziale si ha

$$\rho(h) = \rho_0 \exp\left(-\frac{\gamma}{D} mgh\right)$$

che ci torna con la distribuzione trovata in classe. Deduciamo inoltre che $\frac{D}{\gamma} = kT$. Possiamo vederla come un'ulteriore conferma della statistica di Boltzmann. Abbiamo inoltre trovato una relazione fra quantità mesoscopiche (la diffusione D e la mobilità γ) e quantità microscopiche $m, a, \Delta t$. Si ricava da quello che abbiamo detto che $kT = \frac{D}{\gamma} = \frac{ma^2}{\Delta t^2}$. Interpretando $\frac{a}{\Delta t}$ come la velocità media delle particelle ricaviamo che $2 \left(\frac{1}{2}mv^2\right) = kT$, cioè l'energia cinetica media lungo una direzione è $\frac{1}{2}kT$ (teorema di equipartizione).

Soluzione 7. Il primo principio della termodinamica si scrive come

$$dU = T dS + \tau d\ell \tag{89}$$

Il differenziale dell'entropia è allora

$$dS = k\bar{\ell} \frac{dT}{T} - \gamma(\ell - \bar{\ell}) d\ell \quad (90)$$

e dunque integrando

$$S = S_0 + k\bar{\ell} \log T - \frac{\gamma}{2}(\ell - \bar{\ell})^2 \quad (91)$$

S_0 è una costante di integrazione, ossia la solita costante additiva inessenziale dell'entropia. Dato che in un'adiabatica reversibile l'entropia resta costante al suo valore iniziale \tilde{S} , allora abbiamo

$$\tilde{S} - S_0 = k\bar{\ell} \log T - \frac{\gamma}{2}(\ell - \bar{\ell})^2 \quad (92)$$

Vediamo come rappresentare queste adiabatiche nei vari piani. Ovviamente, nel piano TS la trasformazione è una retta verticale. Per il piano $T\ell$, notiamo che l'adiabatica si può riscrivere come

$$T = \bar{T} \exp \left[\frac{\gamma\bar{\ell}}{2k} \left(\frac{\ell}{\bar{\ell}} - 1 \right)^2 \right] \quad (93)$$

\bar{T} è una costante, interpretata come temperatura alla lunghezza di riposo. Sul piano $T\ell$ abbiamo allora le curve di figura 16.

Similmente, per il piano $\tau\ell$ abbiamo

$$\tau = \bar{\tau} \left(\frac{\ell}{\bar{\ell}} - 1 \right) \exp \left[\frac{\gamma\bar{\ell}}{2k} \left(\frac{\ell}{\bar{\ell}} - 1 \right)^2 \right] \quad (94)$$

dove $\bar{\tau} = \gamma\bar{T}\bar{\ell}$. Le curve sono riportate in figura 17.

Soluzione 8. cicli di carnot infinitesimi e temperatura finale come media geometrica

Soluzione 9. 1. La differenza infinitesima di entropia è $dS = dQ/T$. Dato che $B \rightarrow C$ è un'isoterma, possiamo integrare semplicemente e ottenere

$$\Delta S_{BC} = \frac{Q_{BC}}{T_B} \quad (95)$$

2. Il lavoro L fatto dal gas nell'isoterma è legato ai volumi V_B e V_C negli stati B e C da

$$L_{BC} = nRT_B \int_{V_B}^{V_C} \frac{dV}{V} = nRT_B \log \frac{V_C}{V_B} \quad (96)$$

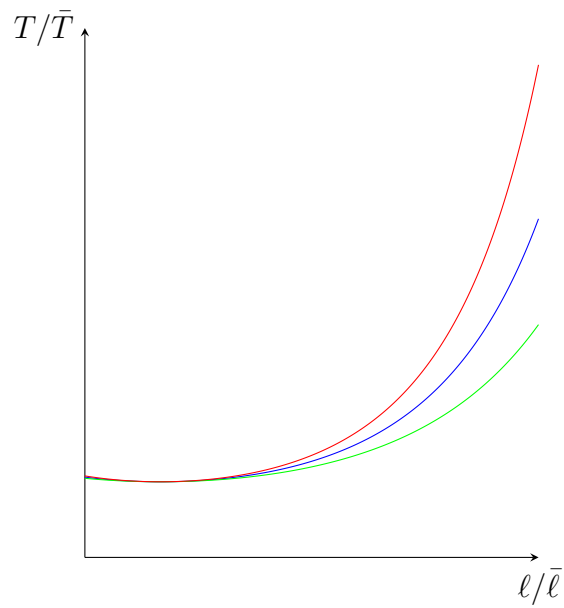


Figura 16: adiabatiche sul piano $T\ell$, per $\gamma\bar{\ell}/2k = 0.045, 0.06, 0.075$.

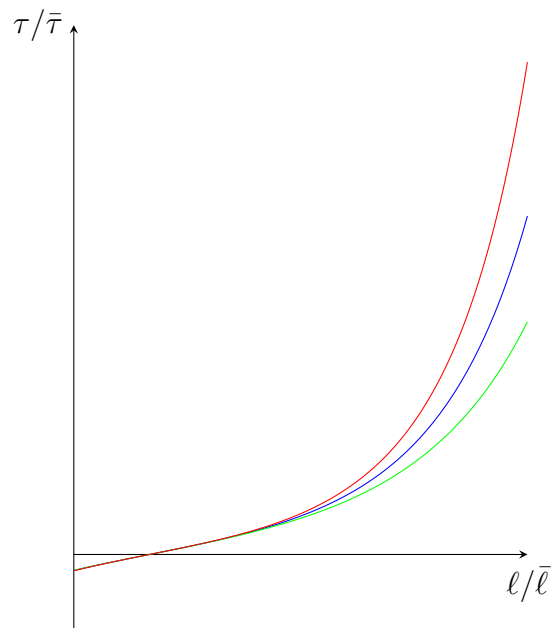


Figura 17: adiabatiche sul piano $\tau\ell$, per $\gamma\bar{\ell}/2k = 0.045, 0.06, 0.075$.

ed essendo $B \rightarrow C$ isoterma, è $L_{BC} = Q_{BC}$. La temperatura in A è

data dall'equazione di stato dei gas perfetti

$$nRT_A = p_A V_A = p_C V_B = nRT_B \frac{V_B}{V_C} \quad (97)$$

dove abbiamo usato il fatto che $p_A = p_C$, $V_A = V_B$ e abbiamo usato l'equazione di stato in C . Allora si ha

$$T_A = T_B e^{-Q_{BC}/nRT_B} \quad (98)$$

3. Abbiamo supposto che nella trasformazione $C \rightarrow A$ lo stato del gas sia sempre ben definito. Allora possiamo usare il primo principio e l'equazione di stato, in particolare

$$L_{CA} = \int_{V_C}^{V_A} p dV = nR(T_A - T_C) = -nRT_B (1 - e^{-Q_{BC}/nRT_B}) \quad (99)$$

Nella trasformazione $A \rightarrow B$, isocora, non viene compiuto lavoro.

4. Le trasformazioni $A \rightarrow B$ e $B \rightarrow C$ sono reversibili, dunque l'entropia totale non cambia. Consideriamo ora la trasformazione $C \rightarrow A$. La variazione di entropia è la somma della variazione di entropia del gas e dell'ambiente:

$$\Delta S_{CA} = \Delta S_{CA}^g + \Delta S_{CA}^a \quad (100)$$

Per il gas, sappiamo che il suo stato termodinamico è ben definito istante per istante, dunque

$$\Delta S_{CA}^g = \int_{T_C}^{T_A} \frac{nC_p dT}{T} = nC_p \log \frac{T_A}{T_C} = -\frac{Q_{BC}}{T_B} \quad (101)$$

Per l'ambiente, sappiamo che questo si trova sempre alla temperatura T_A . Inoltre, gli viene ceduto un calore $-nC_p(T_A - T_C)$, dunque

$$\Delta S_{CA}^a = nC_p (e^{Q_{BC}/nRT_B} - 1) \quad (102)$$

Soluzione 10. Primo caso. I due corpi sono messi in contatto e scorre una quantità di calore dQ dal primo (assunto più caldo) al secondo. Il processo continua fino all'uguagliarsi delle temperature.

$$\int_{T_{1i}}^{T_{eq}} C dT_1 = - \int_{T_{2i}}^{T_{eq}} C dT_2 \rightarrow T_{eq} - T_{1i} = T_{2i} - T_{eq} \rightarrow T_{eq} = \frac{T_{1i} + T_{2i}}{2} \quad (103)$$

Non viene prodotto lavoro, l'entropia cresce per il secondo sistema e diminuisce per il primo.

$$\Delta S_1 = \int_{T_{1i}}^{T_{eq}} C \frac{dT_1}{T_1} = C \ln \frac{T_{eq}}{T_{1i}} \quad (104)$$

e analogamente ΔS_2 . La somma è

$$\Delta S_{Tot} = C \ln \frac{T_{eq}^2}{T_{1i} T_{2i}} \quad (105)$$

Secondo caso. Il primo corpo cede una quantità di calore dQ_1 e il secondo assorbe dQ_2 . La differenza è lavoro estratto. Dalle definizioni di capacità termica segue $dT_1 = -\frac{dQ_1}{C}$, $dT_2 = \frac{dQ_2}{C}$. Imponendo il rendimento del ciclo di Carnot si ha $\frac{dQ_1 - dQ_2}{dQ_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$, cioè

$$\frac{dQ_2}{T_2} = \frac{dQ_1}{T_1} \rightarrow \frac{C dT_2}{-C dT_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad (106)$$

da cui riarrangiando e integrando

$$\int_{T_{2i}}^{T'_{eq}} \frac{dT_2}{T_2} = - \int_{T_{1i}}^{T'_{eq}} \frac{dT_1}{T_1} \rightarrow \ln \left(\frac{T'_{eq}}{T_{1i} T_{2i}} \right) = 0 \quad (107)$$

da cui concludiamo $T'_{eq} = \sqrt{T_{1i} T_{2i}}$. Calcoliamo l'entropia.

$$\Delta S_1 = \int_{T_{1i}}^{T'_{eq}} C \frac{dT_1}{T_1} = C \ln \frac{T'_{eq}}{T_{1i}} \quad (108)$$

e analogamente per 2. Sommando si ricava (sostituendo l'espressione per T'_{eq})

$$\Delta S = C \ln \frac{T'_{eq}}{T_{1i}} + C \ln \frac{T'_{eq}}{T_{2i}} = 0 \quad (109)$$

Il lavoro estratto è la differenza fra calore ceduto da 1 e assorbito da 2.

$$\Delta L = \int_{T'_{eq}}^{T_{1i}} C dT_1 - \int_{T_{2i}}^{T'_{eq}} C dT_2 = C(T_{1i} + T_{2i} - 2T'_{eq}) \quad (110)$$

Si verifica con la disuguaglianza aritmetico-geometrica che $\Delta L > 0$ e che $T_{eq} > T'_{eq}$.

Si noti che invece di considerare i cicli infinitesimi si può ottenere (106) anche imponendo una variazione nulla di entropia totale.

Soluzione 11. Cellario 9.3

Soluzione 12. La distribuzione di probabilità per le componenti della velocità è data dalla formula di Boltzmann, che correttamente normalizzata è

$$P(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = \left(\frac{m\beta}{2\pi} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m\beta}{2} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \right) dv_x dv_y dv_z \quad (111)$$

Per passare al modulo della velocità, bisogna fare attenzione anche a come cambiano i differenziali. Facilmente

$$dv_x dv_y dv_z = 4\pi v^2 dv \quad (112)$$

e dunque la distribuzione di Maxwell-Boltzmann

$$P(v) dv = \left(\frac{m\beta}{2\pi}\right)^{3/2} 4\pi v^2 e^{-\beta m v^2/2} dv \quad (113)$$

La distribuzione è riportata in figura 18. La media è



Figura 18: distribuzione di Maxwell-Boltzmann.

$$\langle v \rangle = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{\pi m \beta}} \int_0^{+\infty} x^3 e^{-x^2} dx = \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi m}} \quad (114)$$

e similmente la varianza

$$\sigma^2 = \frac{4}{\sqrt{\pi \beta m}} \int_0^{+\infty} x^4 e^{-x^2} dx - \frac{8}{\pi \beta m} \left(\int_0^{+\infty} x^3 e^{-x^2} dx \right)^2 = \frac{k_B T}{2m} \left(1 - \frac{3}{\pi} \right) \quad (115)$$

La moda si trova invece imponendo $P'(v) = 0$, e si trova

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad (116)$$

Soluzione 13. 1. La quantità di energia contenuta in un dato intervallo di frequenze è la stessa contenuta nel corrispondente intervallo di lunghezze d'onda, dunque

$$u_\nu(\nu) \partial \nu = u_\lambda(\lambda) \partial \lambda \quad (117)$$

e usando $\lambda \nu = c$ si ottiene

$$u_\lambda(\lambda) = \frac{8\pi h c}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\beta h c/\lambda} - 1} \quad (118)$$

2. Per la legge di Wien, il massimo di u_ν si ha per

$$h\nu_{\max} = \bar{x}k_B T \quad (119)$$

dove \bar{x} è la soluzione di

$$3 = (3 - \bar{x})e^{\bar{x}} \quad (120)$$

Similmente, scrivendo u_λ come

$$u_\lambda(\lambda) = \frac{8\pi}{\beta^5 (hc)^4} \frac{y^5}{e^y - 1}, \quad y = \frac{\beta hc}{\lambda} \quad (121)$$

il massimo di u_λ si ha per

$$\frac{hc}{\lambda_{\max}} = \bar{y}k_B T \quad (122)$$

con \bar{y} soluzione di

$$5 = (5 - \bar{y})e^{\bar{y}} \quad (123)$$

In particolare

$$\lambda_{\max}\nu_{\max} = c \frac{\bar{x}}{\bar{y}} \neq c \quad (124)$$

Soluzione 14. 1. All'equilibrio, la componente tangenziale della forza si deve annullare. L'equazione del moto in questa direzione è

$$m a \ddot{\theta} = mg \sin \theta + \frac{nRT}{a} \left(\frac{1}{\frac{\pi}{2} + \theta} - \frac{1}{\frac{\pi}{2} - \theta} \right) \quad (125)$$

Imponendo $\ddot{\theta} = 0$ si ottiene

$$\left[1 - \left(\frac{2\theta}{\pi} \right)^2 \right] \sin \theta = \alpha \theta \quad (126)$$

dove $\alpha = 8nRT/(\pi^2 m g a)$. Abbiamo ora due situazioni qualitativamente differenti, a seconda che sia $\alpha > 1$ o $\alpha < 1$. Si veda la figura 19. Si osserva quindi che per $\alpha > 1$ abbiamo solo la soluzione $\theta = 0$. Viceversa, per $\alpha < 1$ abbiamo tre soluzioni, una data da $\theta = 0$, le altre due date da $\theta = \pm \theta^*(\alpha)$.

2. Cominciamo dal caso $\alpha > 1$. In tal caso la posizione di equilibrio è $\theta = 0$. Espandendo l'equazione del moto attorno a tale punto si ottiene

$$m a \ddot{\theta} \simeq mg \theta (1 - \alpha) \quad (127)$$

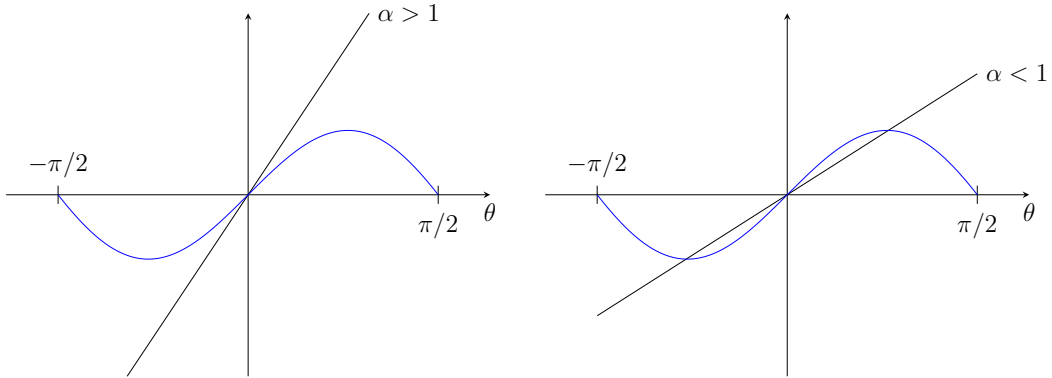


Figura 19: soluzioni grafiche della 126. In blu è rappresentata la funzione $(1 - 4\theta^2/\pi^2) \sin \theta$.

Dato che $\alpha > 1$, la forza ha segno opposto a θ , dunque il punto di equilibrio è stabile.

Nel caso $\alpha < 1$, dobbiamo considerare i punti di equilibrio $\theta = 0$ e $\theta = \theta^*(\alpha)$. Nel primo punto di equilibrio abbiamo ancora

$$m\alpha\ddot{\theta} = mg\theta(1 - \alpha) \quad (128)$$

e per $\alpha < 1$ il punto è instabile. Viceversa, posto $\theta = \theta^*(\alpha) + \varepsilon$, con $\varepsilon \ll \theta^*(\alpha)$, otteniamo intorno al secondo punto di equilibrio

$$m\alpha\ddot{\varepsilon} = -mg\varepsilon \left[\alpha \frac{1 + \left(\frac{2\theta^*(\alpha)}{\pi}\right)^2}{1 - \left(\frac{2\theta^*(\alpha)}{\pi}\right)^2} - \cos \theta^*(\alpha) \right] \quad (129)$$

Il termine tra parentesi quadre è positivo, dato che possiamo scrivere

$$\begin{aligned} \alpha^2 \left[\frac{1 + \left(\frac{2\theta^*(\alpha)}{\pi}\right)^2}{1 - \left(\frac{2\theta^*(\alpha)}{\pi}\right)^2} \right]^2 - \cos^2 \theta^*(\alpha) &= \\ &= (\alpha^2 - 1) \left(\frac{2\theta^*(\alpha)}{\pi}\right)^4 + 2 \left(\frac{2\theta^*(\alpha)}{\pi}\right)^2 (\alpha^2 + 1) + \alpha^2 \theta^{*2}(\alpha) + (\alpha^2 - 1) \end{aligned} \quad (130)$$

e tutti i termini sono positivi per $\alpha > 1$. Il punto di equilibrio è allora stabile. Ricapitolando:

- Ad alte temperature, e precisamente se

$$T > \frac{\pi^2 m g a}{8 n R} \quad (131)$$

il setto ha un'unica posizione di equilibrio stabile, in $\theta = 0$.

- A basse temperature, ossia per

$$T < \frac{\pi^2 m g a}{8 n R} \quad (132)$$

il sistema ha tre posizioni di equilibrio. Una instabile per $\theta = 0$, due stabili per $\theta = \pm\theta^*(\alpha)$.

3. L'energia interna del sistema è la somma delle energie dei gas e dell'energia del setto. Se questo si trova *fermo* a un dato angolo θ , è

$$U = 3nRT + m g a \cos \theta \quad (133)$$

4. La condizione proposta è

$$m g a \sin \theta = 0 \quad (134)$$

e non è in accordo con la discussione precedente. Questo è dovuto al fatto che la temperatura non è una variabile naturale per l'energia interna. In particolare, dal primo principio per uno solo dei due scompartimenti

$$dU = T dS - p dV \quad (135)$$

deduciamo che l'energia interna dipende in maniera naturale dal volume e dall'entropia. Il nostro sistema si trova a temperatura costante, non ad entropia costante: per questo motivo, la derivata dell'energia interna non può essere una valida condizione di equilibrio. Possiamo anche intuire come costruire una condizione di equilibrio analoga alla richiesta di avere un minimo di energia. Se introduciamo una quantità F , definita da

$$F = U - TS \quad (136)$$

allora si ha

$$dF = -S dT - p dV \quad (137)$$

e dunque F è una funzione del volume e della temperatura, e possiamo minimizzarla correttamente. F è detta energia libera di Helmholtz.

Effettivamente, se diamo per buono che l'entropia di un gas perfetto monoatomico è data dalla relazione di Sackur-Tetrode

$$S = nR \left[\frac{5}{2} + \log \frac{V}{nN_A} \left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right] \quad (138)$$

l'energia libera per tutto il sistema si scrive come

$$F = -5nRT + nR \log \left[\frac{Sa}{nN_A} \left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{3/2} \left(\frac{\pi^2}{4} - \theta^2 \right) \right] + mga \cos \theta \quad (139)$$

ed effettivamente $F'(\theta) = 0$ riproduce la condizione di equilibrio 126.

Soluzione 15. Dividiamo la soluzione in due parti: nella prima, scriviamo le equazioni esatte da risolvere per rispondere alla domanda del problema. Nella seconda, facciamo le approssimazioni opportune per trovare una soluzione “semplice”.

Partiamo dalla prima: all'equilibrio, gli ioni positivi avranno una certa densità numerica $\rho_+(z)$ in altezza. Similmente, gli ioni negativi avranno una certa distribuzione di equilibrio $\rho_-(z)$. Se abbiamo N ioni positivi e negativi, abbiamo una prima condizione di normalizzazione

$$N = \int_0^h dz \rho_+(z) = \int_0^h dz \rho_-(z) \quad (140)$$

Queste distribuzioni di carica generano un potenziale elettrostatico $V(z)$, dipendente anch'esso dall'altezza. L'energia di uno ione positivo e negativo all'altezza z è allora data da

$$E_+ = qV(z) + Mgz, \quad E_- = -qV(z) + mgz \quad (141)$$

e dunque per la formula di Boltzmann è

$$\rho_+(z) = \rho_{0,+} e^{-\beta qV(z) - \beta Mgz}, \quad \rho_-(z) = \rho_{0,-} e^{\beta qV(z) - \beta mgz} \quad (142)$$

Le costanti $\rho_{0,\pm}$ sono fissate dalla normalizzazione 140. Usiamo ora il teorema di Gauss, applicato a un cilindretto con altezza dz e base inferiore ad altezza z . Detto $E(z) = -dV/dz$ il campo elettrico e $S = \pi R^2$, è

$$(E(z+dz) - E(z))S = \frac{q}{\varepsilon_0} S dz (\rho_+(z) - \rho_-(z)) \quad (143)$$

e dunque, in termini del potenziale

$$-\frac{d^2V}{dz^2} = \frac{q}{\varepsilon_0} \left(\rho_{0,+} e^{-\beta qV(z) - \beta Mgz} - \rho_{0,-} e^{\beta qV(z) - \beta mgz} \right) \quad (144)$$

Questa equazione è quella che permette di risolvere il problema in generale, se solo fosse risolvibile analiticamente.

Vediamo ora una soluzione approssimata della 144. Visto che stiamo lavorando con un cilindro sottile, è ragionevole supporre che le variazioni del potenziale oltre l'ordine lineare siano trascurabili. In altre parole, proviamo a imporre che

$$V(z) = V_0 - Ez \quad (145)$$

sia soluzione, per opportuni valori di V_0 ed E . In tal caso è

$$\rho_{0,+} e^{-\beta q V_0} = \frac{N\beta(Mg - qE)}{1 - e^{-\beta(Mg + qE)\hbar}} \simeq \frac{N}{\hbar} \quad (146)$$

e similmente

$$\rho_{0,-} e^{\beta q V_0} = \frac{N\beta(mg - qE)}{1 - e^{\beta(mg - qE)\hbar}} \simeq \frac{N}{\hbar} \quad (147)$$

La 144 si riscrive allora come

$$e^{\beta q E z - \beta M g z} - e^{-\beta q E z - \beta m g z} = 0 \quad (148)$$

e questo impone che sia

$$E = \frac{M - m}{2q} g \quad (149)$$