

Termodinamica

Filippo Girardi, Alessandro Seccarelli

12 febbraio 2020

1 Introduzione

Di cosa parleremo in questo corso?

Supponiamo che tutti abbiate già sentito parlare almeno una volta di particelle, gas, temperatura e calore. In questo corso ci proponiamo di riprendere diverse nozioni che molti hanno già affrontato a scuola - cercando di non dare niente per scontato perché tutti possano seguire facilmente - per ripensarle da un'altra prospettiva. L'obiettivo è quello di imparare a trattare gas molto generali e di capire in profondità il significato delle grandezze che li caratterizzano. Per questo da un lato l'approccio sarà più assiomatico del solito (da pochi principi ricaveremo le leggi dei gas), dall'altro l'intuizione geometrica, volta più alla comprensione qualitativa ma profonda della descrizione matematica che al rigore formale, ci aiuterà a visualizzare meglio gli scenari che incontreremo.

Il punto di partenza è il gas perfetto, che ci permetterà di introdurre alcune grandezze termodinamiche fondamentali. Parleremo poi di stati, equazioni di stato e funzioni di stato. Queste ci permetteranno finalmente di passare in rassegna i principi della termodinamica. Si farà un breve cenno all'entropia per poi approdare alla teoria cinetica dei gas. Si accenneranno quindi, con metodi elementari, i primi risultati della meccanica statistica, quali l'equazione di Boltzmann e la distribuzione di Maxwell-Boltzmann.

Di cosa non parleremo in questo corso?

Ci sarebbero molti altri argomenti che potrebbe essere interessante approfondire, ma che a nostro avviso toglierebbero spazio a quanto descritto sopra, e che forse è troppo presto per affrontare nel dettaglio. Non parleremo del gas di Van der Waals, delle transizioni di fase, delle grandezze termodinamiche

nei solidi, gas quantistici, dell'interazione dei materiali con i campi magnetici¹, del problema del corpo nero.

2 Introduzione alla termodinamica

Come molti di voi hanno già visto in diverse lezioni di chimica o fisica, un gas perfetto è un insieme rarefatto di particelle non mutuamente interagenti e confinate in una scatola. La legge che descrive questi gas è conosciuta come *legge dei gas perfetti*

$$pV = nRT$$

dove p è la pressione esercitata dalle particelle sulle pareti della scatola, V è il volume della scatola, n il numero di moli in essa contenute, $R = 8.314 \dots \frac{J}{molK}$ è la costante dei gas e T è la temperatura del gas. Dal punto di vista dello studio fisico di questi sistemi saremo spesso interessati al numero di particelle presenti nella scatola piuttosto che al numero di moli (quest'ultimo è invece indispensabile in molti contesti operativi, quando lavoriamo con dati numerici). In effetti, dallo studio delle proprietà microscopiche di questi sistemi, si giunge in modo più naturale a un'altra formulazione della legge dei gas perfetti

$$pV = NkT$$

dove N è appunto il numero di particelle e $k = 1.380649 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$ è la costante di Boltzmann. Le due formulazioni sono equivalenti perché $R = N_A k$ con $N_A = 6.022 \dots \frac{1}{mol}$ numero di Avogadro. In questo contesto stanno già emergendo due possibili punti di vista: per il momento non siamo interessati a studiare le caratteristiche *microscopiche* del nostro gas - velocità e posizione delle particelle - ma alle grandezze *macroscopiche*, quelle che emergono dal comportamento del gas nel suo insieme, come appunto la pressione, la temperatura, il volume, ma non sempre tutte direttamente misurabili, come l'energia interna ma anche quantità più astratte come l'entropia.

Un piano molto comodo su cui rappresentare il gas perfetto in esame è il *piano di Clapeyron*, detto anche piano pV^2 . Una volta identificato un sistema - per il momento questo significa semplicemente specificare il numero di moli - grazie all'equazione dei gas perfetti ogni punto sul piano di Clapeyron permette di individuare la temperatura a cui si trova il gas. In altri termini, l'equazione di stato identifica un sottoinsieme di punti ammissibili (V, p, T) nello spazio di queste tre grandezze macroscopiche³, che possiamo indicare come $\mathbb{P} \times \mathbb{V} \times \mathbb{T}$.

¹diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo

²nonostante le coordinate siano (V, p)

³questo spazio ha la stessa forma di $\mathbb{R}^3$; si può dire che i due spazi sono *isomorfi*.

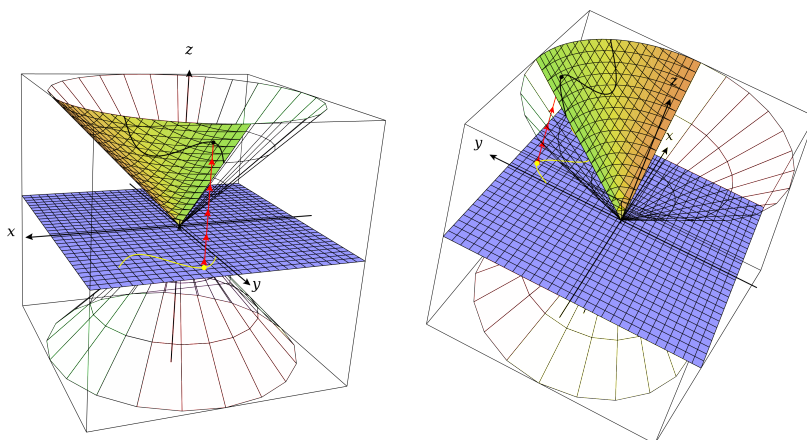


Figura 1: La rappresentazione nello spazio $\mathbb{P} \times \mathbb{V} \times \mathbb{T} = \mathbb{R}^3$ del gas di equazione di stato $ap^2 + bV^2 = NT^2$ (in giallo) e del piano di Clapeyron (in blu)

Facciamo un esempio: se la legge dei gas perfetti fosse stata

$$ap^2 + bV^2 = NT^2$$

allora i punti ammissibili di questo spazio tridimensionale sarebbero stati dati da una porzione del cono⁴ che soddisfa l'equazione, quello in evidenza in figura; solo una porzione perché le grandezze considerate devono essere positive. Se ci restringiamo al piano $\mathbb{P} \times \mathbb{V}$, l'*equazione di stato*⁵ permette di individuare immediatamente la temperatura del sistema. Nulla vieta di restringerci ad altri piani, ma fra poco capiremo i vantaggi di quello di Clapeyron.

Pensiamo a questa analogia con la meccanica classica: se abbiamo una particella che si muove, possiamo individuare la sua posizione mediante una curva $(x(t), y(t), z(t))$ all'interno di $\mathbb{R}^3$. Lo stesso vale per il nostro gas che effettua una trasformazione⁶: possiamo tracciare sul nostro cono una curva che individui per quali posizione passa il nostro gas⁷. Ancora meglio, possiamo risparmiarci la fatica di dover individuare la traiettoria tridimensionale e

⁴Notate l'analogia con quanto visto nella lezione di relatività: un raggio di luce partito dall'origine, muovendosi a c , deve soddisfare ad ogni istante il vincolo $x^2 + y^2 + z^2 = c^2 t^2$, che individua proprio il cono luce nello spazio $\mathbb{X} \times \mathbb{Y} \times \mathbb{Z} \times \mathbb{T} = \mathbb{R}^4$!

⁵questo è il nome che si dà alla relazione che lega pressione, volume e temperatura di un gas; l'equazione dei gas perfetti ne è un esempio.

⁶in realtà dobbiamo aggiungere l'ipotesi che la trasformazione sia reversibile, ma di questo discuteremo più avanti.

⁷non siamo particolarmente interessati nei problemi di termodinamica a parametrizzare in funzione del tempo le nostre trasformazioni; più avanti discuteremo in dettaglio il ruolo del tempo nella termodinamica.

restringerci al piano di Clapeyron: così come possiamo *proiettarla* sul piano pV , l'equazione di stato *solleva* la curva sul cono (in figura: un punto della traiettoria gialla sul piano di Clapeyron viene sollevato dall'equazione di stato sul cono degli stati ammissibili del gas). Se l'analogia può aiutare a visualizzare la situazione, pensate a una passeggiata in montagna: se conosciamo il profilo altimetrico, allora ci basta sapere per quali coordinate (x, y) siamo passati per poter ricostruire anche la coordinata z .

In figura possiamo vedere la superficie intercettata dall'equazione dei gas perfetti $pV = nRT$, che è un *paraboloide iperbolico*.

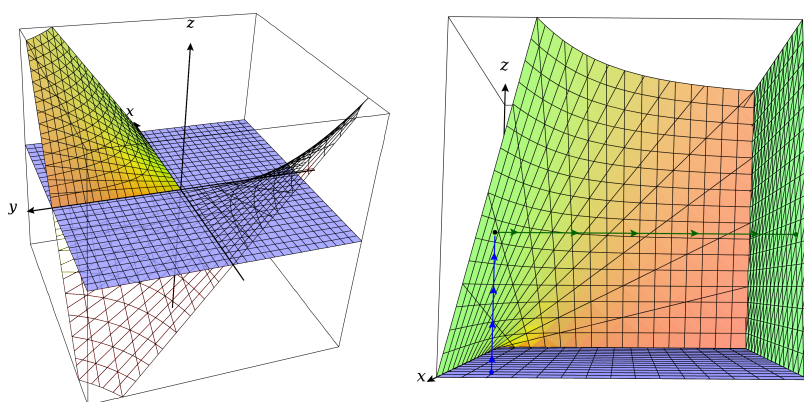


Figura 2: A sinistra il gas perfetto come superficie in $\mathbb{P} \times \mathbb{V} \times \mathbb{T}$. A destra solleviamo un punto dal piano di Clapeyron alla rappresentazione del gas perfetto in $\mathbb{V} \times \mathbb{P} \times \mathbb{T}$, poi proiettiamo sul piano (T, V) ottenendo così le nuove coordinate

Le variabili che abbiamo considerato finora sono tre; le terne di valori in linea di principio possibili appartengono pertanto a uno spazio tridimensionale, ma l'equazione di stato individua un sottoinsieme bidimensionale (una superficie) di valori simultaneamente misurabili per il gas. Questo suggerisce che la geometria del nostro gas è intrinsecamente bidimensionale: bastano due variabili per conoscere lo **stato macroscopico**⁸ del nostro gas. Riassumiamo gli aspetti fondamentali che ci permetteranno di costruire nuove grandezze:

1. Ogni volta che siamo interessati a individuare univocamente lo stato del gas useremo una sua caratterizzazione *in coordinate*: abbiamo scelto

⁸quando diciamo conoscere lo stato *macroscopico* del gas intendiamo dire che abbiamo tutte le informazioni sufficienti a determinare qualsiasi grandezza macroscopica del nostro gas; conoscere lo stato *microscopico* invece corrisponde a conoscere velocità e posizione (che sono le condizioni iniziali per determinare l'evoluzione temporale di un moto complicatissimo) di ciascuna delle particelle del gas. D'ora in poi parleremo più semplicemente di *stato*, senza specificare ogni volta che ci riferiamo a quello macroscopico.

(V, p) perché in seguito si riveleranno molto comode, ma avremmo potuto benissimo scegliere (T, V) .

2. L'arbitrarietà della scelta delle coordinate per parametrizzare lo stato del nostro gas ci fa intuire come lo stato in sé sia una nozione più generale rispetto alla specifica caratterizzazione che se ne dà in coordinate: lo stato è la condizione fisica del gas, le coordinate sono una nostra comoda parametrizzazione per usare il numero minimo di coordinate necessarie e per evitare di considerare terne non ammissibili (cioè che non soddisfano l'equazione di stato). Per passare da una rappresentazione in coordinate all'altra basta *sollevare* il punto dal piano iniziale alla superficie nello spazio tridimensionale e *proiettare* il nuovo punto sul piano delle nuove coordinate, come in figura.
3. La temperatura, una volta note le coordinate, può essere semplicemente ricavata dalla legge dei gas perfetti o, più in generale, dall'equazione di stato. Possiamo quindi pensare, in queste coordinate, la temperatura come una funzione $T = f(V, p)$.
4. Se avessimo scelto come coordinate (T, V) , allora la pressione sarebbe stata una funzione $p = g(T, V)$. Più avanti useremo come variabili alcune grandezze (ad esempio l'entropia) che siamo soliti pensare come funzioni di altre grandezze. Così come ora certe variabili stanno diventando funzioni, in seguito certe funzioni diventeranno delle variabili.
5. Pressione, volume, temperatura non sono le uniche grandezze utili nella descrizione del nostro gas. Possiamo costruire nuove grandezze F a partire dalle variabili fondamentali (V, p, T) : vediamo come.

Una funzione F che sia univocamente definita su ogni stato del nostro sistema è detta *funzione di stato*. Se quindi indichiamo con $\mathfrak{s}$ lo stato del nostro gas, allora in astratto abbiamo $F = F(\mathfrak{s})$. Possiamo, nell'intuizione geometrica che abbiamo del nostro gas come superficie nello spazio VPT, immaginarla come un numero assegnato a ogni punto $\mathfrak{s}$ della superficie. Ad esempio, la temperatura, la pressione e il volume sono funzioni di stato, perché sono univocamente definite su ogni stato del nostro gas: $T = T(\mathfrak{s})$, $p = p(\mathfrak{s})$, $V = V(\mathfrak{s})$. Se assegniamo casualmente un valore a ogni stato, allora abbiamo costruito una funzione di stato, e dato che ogni stato è univocamente determinato dalla scelta di due delle tre grandezze fondamentali, ci basterebbe conoscere la coppia (V, p) per individuare lo stato e quindi il valore della funzione:

$$(V, p) \rightarrow \mathfrak{s} \rightarrow F(\mathfrak{s})$$

. Più semplicemente, molte funzioni di stato, che non sono ottenute assegnando casualmente valori agli stati, si scrivono in termini di V, p, T . Anzi, qualunque combinazione di V, p, T è una funzione di stato. In effetti, se considero $f = f(V, p, T)$, essendo V, p, T funzioni di stato, abbiamo che $F(\mathfrak{s}) = f(V(\mathfrak{s}), p(\mathfrak{s}), T(\mathfrak{s}))$, quindi $F = f$ è una funzione di stato. Abbiamo anche detto che una funzione di stato può essere sempre scritta in termini di due grandezze fondamentali: in questo caso, grazie all'equazione di stato possiamo individuare una relazione $T = T(V, p)$, quindi $g(V, p) = f(V, p, T(V, p))$. Partendo da un esempio, cercheremo di capire perché questo tipo di funzioni è così importante e in quale relazione è con lo stato in cui si trova il nostro gas, che al momento assumeremo essere un gas perfetto; le stesse considerazioni varrebbero per il gas a forma di cono. Sia

$$F = f(V, p, T) = pV + \frac{3}{2}nRT$$

Come abbiamo visto, l'equazione di stato ci permette di passare da tre a due variabili: usando che $pV = nRT$ otteniamo

$$F = g(T, p) = g(T, V) = \frac{5}{2}nRT; \quad F = h(V, p) = \frac{5}{2}pV$$

Due considerazioni importanti:

1. La funzione F è una quantità definita anzitutto sugli stati del gas ed esiste indipendentemente dalla scelta particolare delle coordinate. Ad esempio, l'energia interna di un gas - che più avanti caratterizzeremo - è una grandezza intrinseca del gas, definita su ogni stato indipendentemente dalle nostre misure di volume, pressione o temperatura. Se poi operativamente vogliamo calcolare $F(\mathfrak{s})$, è molto comodo passare per una caratterizzazione di $\mathfrak{s}$ in termini di grandezze fondamentali come la pressione $p(\mathfrak{s})$ e il volume $V(\mathfrak{s})$. Scriveremo quindi $F(\mathfrak{s}) = h(V(\mathfrak{s}), p(\mathfrak{s}))$.
2. Abbiamo scritto $g(T, p)$ e $g(T, V)$ invece di usare più semplicemente $g(T)$ perché, come abbiamo insisto più volte, la natura della parametrizzazione del gas è bidimensionale, quindi le coordinate rispetto a cui esprimiamo una funzione di stato sono sempre due⁹. Detto questo, è comunque corretto affermare che la grandezza F è *funzione della sola temperatura*, cioè basta conoscere la temperatura per poterla calcolare.

Introduciamo alcune funzioni di stato fondamentali e la loro espressione in termini delle variabili fondamentali per il gas perfetto. Anzitutto l'*energia*

⁹almeno due sono necessarie a descrivere la più generica funzione di stato, e due sono sempre sufficienti

interna U è definita *microscopicamente* come la media della somma dei contributi energetici delle singole particelle che compongono il gas. Tre esempi:

1. Abbiamo definito un gas perfetto essere un insieme di particelle libere prive di mutue interazioni (non ci sono potenziali esterni $V(|\vec{r}_i|)$ né termini di interazione $V_{int}(|\vec{r}_{ij}|)$). Pertanto l'energia di ciascuna particella è

$$\mathcal{E}_i = \frac{1}{2}mv_i^2$$

quindi l'energia interna del gas perfetto di N particelle è

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2}m\langle v_i^2 \rangle$$

dove $\langle \cdot \rangle$ è l'operazione di media¹⁰. Dato che le particelle sono indipendenti, non c'è motivo di pensare¹¹ che i valori medi $\langle v_{ix}^2 \rangle$ e $\langle v_{jz}^2 \rangle$ siano diversi, mentre quelli istantanei certamente possono differire, pertanto esisterà un valore $\langle v_x^2 \rangle$ comune, da quale è semplice calcolare la *velocità quadratica media*:

$$\langle |\vec{v}|^2 \rangle \equiv \langle (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \rangle = 3\langle v_x^2 \rangle$$

. L'energia interna si riscrive così

$$U = \frac{3N}{2}m\langle v_x^2 \rangle$$

2. Se il gas fosse immerso in un campo gravitazionale¹², allora

$$\mathcal{E}_i = \frac{1}{2}mv_i^2 + mgz_i$$

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2}m\langle v_i^2 \rangle + mg\langle z_i \rangle = \frac{N}{2}m(2\langle v_x^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle) + Nmg\langle z \rangle$$

¹⁰operativamente basta misurare tantissime volte la componente che ci interessa della velocità della particella, calcolarne il quadrato, sommare le misure e dividere il risultato per il numero di misure. L'operazione $\langle \cdot \rangle$ è quella di fare questo calcolo con un numero di misurazioni che tende a infinito.

¹¹perché non c'è nulla a priori che distingua le particelle o gli assi cartesiani

¹²in questo caso non siamo a priori autorizzati a uguagliare i valori medi dei quadrati delle tre componenti della velocità perché gli argomenti di indistinguibilità dei tre assi cartesiani cadono nel momento in cui si introduce un campo gravitazionale che individua una direzione peculiare. L'unica affermazione che possiamo fare è che $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle$. Tuttavia, si può dimostrare con strumenti più avanzati che $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$

3. Se fossero presenti interazioni tra le molecole¹³ che compongono il gas, quantificabili in termini della distanza $|\vec{r}_{ij}|$ tra le molecole i e j , allora

$$U = \frac{3N}{2}m\langle v_x^2 \rangle + \sum_{i<j} \langle V_{int}(|\vec{r}_{ij}|) \rangle$$

3 Il primo principio

Il punto di vista microscopico può essere messo in relazione con altre grandezze macroscopiche grazie al **primo principio** della termodinamica, che non è altro che una riformulazione in termini di grandezze termodinamiche della *conservazione dell'energia*¹⁴:

$$\boxed{\Delta U = Q - L}$$

Attenzione alla convenzione sui segni! Q è il calore *assorbito* dal sistema, L è il lavoro *fatto* dal sistema sull'ambiente esterno. È facile ricordare correttamente i segni pensando alla fisica del sistema: se il gas non scambia calore ($Q = 0$) e muove un pistone facendo un lavoro L , allora la sua energia interna deve diminuire: $\Delta U = -L$; se invece il sistema non fa lavoro ma riceve una quantità di calore Q , allora la sua energia interna aumenterà: $\Delta U = Q$. L'energia interna per il gas perfetto¹⁵ è

$$\boxed{U = \frac{g}{2}nRT}$$

dove g è il numero di gradi di libertà cinetici indipendenti. Come si calcola g ? Una molecola monoatomica può muoversi in tre direzioni indipendenti (cioè ammette tre componenti della velocità), quindi i gradi di libertà cinetici sono tre. Una molecola biatomica può essere schematizzata come un bilanciere, che può ruotare attorno a due assi indipendenti, quindi $g = 3 + 2$. A temperature altissime (dell'ordine dei $10^3 K$) il nostro bilanciere inizia a vibrare: l'agitazione termica dei singoli atomi che lo compongono è tale da modificare la lunghezza di legame. A questo punto le molecole guadagnano un ulteriore grado di

¹³molecole, non atomi, perché sono alcune di queste a interagire come dipoli indotti con effetti non trascurabili sul gas (da qui la teoria sui gas reali)

¹⁴sarebbe molto superficiale dire che questo principio è banalmente una conseguenza della conservazione dell'energia: già solo il fatto che il calore sia una forma di energia che possa essere scambiata non è affatto scontato!

¹⁵attenzione: questa relazione è valida unicamente per il gas perfetto: per gas più generali sarà possibile definire l'energia interna, ma la dipendenza dalle variabili darà diversa.

libertà cinetica indipendente dai precedenti: la distanza tra i due atomi. Per riassumere¹⁶

- | | |
|---|-----------------------------|
| 1. gas monoatomici: | $g = 3, U = \frac{3}{2}nRT$ |
| 2. gas biatomici a temperature ordinarie: | $g = 5, U = \frac{5}{2}nRT$ |
| 3. gas biatomici a temperature molto elevate: | $g = 7, U = \frac{7}{2}nRT$ |
| 4. gas poliatomici ($n > 2$) a temperature ordinarie: | $g = 6, U = 3nRT$ |

Questo risultato è un caso particolare di quello che è chiamato *teorema di equipartizione*, il cui enunciato completo è presente negli esercizi della parte di meccanica statistica.

Il primo principio ammette una riformulazione in forma differenziale:

$$dU = \mathring{d}Q - \mathring{d}L$$

La differenza tra dU , $\mathring{d}Q$ e $\mathring{d}L$ è che il primo è detto *differenziale esatto*, mentre il secondo e il terzo sono detti *differenziali inesatti*. In altre parole, il primo è a tutti gli effetti un tipo di derivata generalizzata¹⁷ di una funzione di stato $U(\mathfrak{s})$, che pertanto gode della seguente proprietà fondamentale: data una curva γ che collega un punto $\mathfrak{s}_1$ a un punto $\mathfrak{s}_2$ passando per gli stati ammissibili del nostro gas, si ha

$$\int_{\gamma} dU = U(\mathfrak{s}_2) - U(\mathfrak{s}_1) = \Delta U$$

cioè gli integrali si trasformano in semplici differenze, nella quali non c'è traccia di quale percorso sia stato seguito. Negli altri due casi, invece, non esistono una funzione $Q(\mathfrak{s})$ o una funzione $L(\mathfrak{s})$ di cui $\mathring{d}Q$ e $\mathring{d}L$ sono le derivate. La proprietà mostrata sopra non vale più: a seconda del percorso scelto il risultato dell'integrale può cambiare. Pertanto, il primo principio in forma integrale si scrive più propriamente come

$$U(\mathfrak{s}_2) - U(\mathfrak{s}_1) = Q(\gamma) - L(\gamma)$$

Capiamo meglio questo aspetto con un esempio. Dalla meccanica sappiamo che il lavoro L è dato da

$$L = \int_{\gamma} \vec{F}(\vec{x}) \cdot d\vec{x} = \int_{\gamma} \mathring{d}L$$

¹⁶il caso delle temperature estremamente basse richiederebbe una trattazione a sé che non facciamo

¹⁷si tratta del *differenziale* di una funzione

Se $\vec{F}$ è la somma della forza di attrito dinamico e della forza di gravità, allora abbiamo

$$\vec{F}(\vec{x}) = -F_a \hat{v} - mg \hat{z}$$

dove $\vec{v}$ è la velocità della particella, così, osservando che velocità e spostamento infinitesimo hanno la stessa direzione

$$\hat{v} = \frac{\vec{v}}{|\vec{v}|} = \frac{\frac{d\vec{x}}{dt}}{\left|\frac{d\vec{x}}{dt}\right|} = \frac{d\vec{x}}{|d\vec{x}|} = \widehat{d\vec{x}} \Rightarrow \hat{v} \cdot d\vec{x} = \widehat{d\vec{x}} \cdot d\vec{x} = |d\vec{x}|$$

e che

$$d\vec{x} \cdot \hat{z} = dz$$

abbiamo che

$$dL = \vec{F}(\vec{x}) \cdot d\vec{x} = -F_a \hat{v} \cdot d\vec{x} - mg d\vec{x} \cdot \hat{z} = -F_a |d\vec{x}| - mg dz$$

così, per una curva che congiunge (x, y, z) a (x', y', z') ,

$$\int_{\gamma} dL = -F_a \int_{\gamma} |d\vec{x}| - mg \int_{\gamma} dz = -F_a \mathcal{L}(\gamma) - mg(z' - z)$$

dove $\mathcal{L}(\gamma)$ è la lunghezza di γ . Così è chiaro il fatto che L sia dipendente da γ . A questo punto possiamo verificare direttamente il primo principio per questo sistema meccanico: la variazione di energia interna corrisponde alla variazione di energia potenziale

$$\Delta U = mg(z' - z)$$

mentre l'energia dissipata dalla forza di attrito dà il calore *ceduto*, quindi, per la convenzione precedentemente introdotta, cambiando segno otteniamo

$$Q = -F_a \mathcal{L}(\gamma)$$

Così si può notare che

$$\Delta U = Q - L$$

Se in meccanica siamo soliti scrivere $dL = Fdx$ in termodinamica è più comodo lavorare in termini delle variabili fondamentali p, V ; chiamando A la superficie su cui la forza agisce ortogonalmente:

$$dL = Fdx = \frac{F}{A} Adx = pdV$$

Abbiamo così l'importante riscrittura del primo principio

$$\boxed{dU = dQ - pdV}$$

4 Alcune trasformazioni notevoli

Finalmente possiamo apprezzare i vantaggi del piano di Clapeyron. Grazie alla riscrittura del primo principio, siamo ora in grado di individuare in ogni situazione le grandezze $\Delta U, L, Q$ relative alla trasformazione, nell'ipotesi di lavorare con un gas perfetto.

$$\Delta U = \frac{g}{2}nR\Delta T \quad L = \int p dV \quad Q = L + \Delta U$$

Esistono quattro tipi di trasformazioni notevoli in cui non è necessario calcolare ogni volta l'integrale che compare nell'espressione di L e in cui è semplice individuare Q .

1. **ISOBARA.** Si tratta di una trasformazione a pressione costante.

$$L = \int p dV = p\Delta V = p \frac{nR\Delta T}{p} = nR\Delta T \quad \Delta U = \frac{g}{2}nR\Delta T$$

$$Q = \left(\frac{g}{2} + 1\right) nR\Delta T$$

È molto comodo introdurre la *capacità termica* a pressione costante C_p così definita:

$$C_p \equiv \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p = \left(\frac{g}{2} + 1\right) nR$$

La definizione di C_p permette di calcolare Q in ogni trasformazione isobara;

$$Q = C_p\Delta T$$

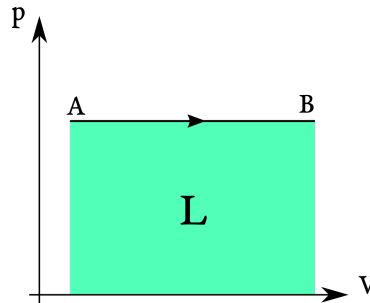


Figura 3: Trasformazione isobara.

2. **ISOCORA**¹⁸. È una trasformazione a volume costante. In questo caso $dV = 0$, quindi

$$L = 0 \quad Q = \Delta U = \frac{g}{2}nR\Delta T$$

così abbiamo la *capacità termica* a volume costante

$$C_V \equiv \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \frac{g}{2}nR$$

e analogamente a prima

$$Q = C_V \Delta T$$

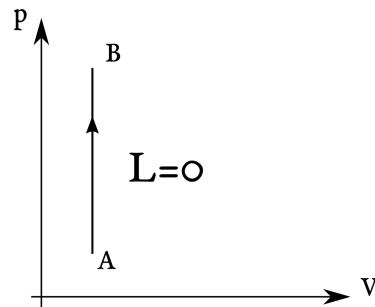


Figura 4: Trasformazione isocora.

3. **ISOTERMICA**. È una trasformazione che avviene a temperatura costante. Pertanto

$$\Delta U = 0 \quad Q = L = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V} = nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

In questo caso non ha senso definire C_T perché rappresenterebbe il calore necessario a temperatura costante per far avvenire una variazione unitaria di temperatura. Ma come possiamo studiare una grandezza caratterizzata da una variazione di temperatura quando la temperatura deve rimanere costante? L'unica relazione fondamentale di questa trasformazione è la seguente:

$$L = Q = nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

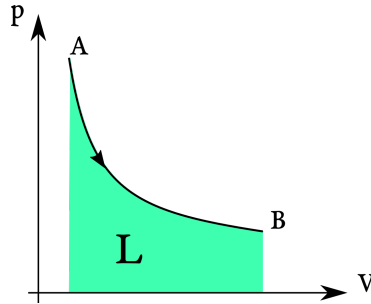


Figura 5: Trasformazione isoterma.

Le isoterme sono le curve sul piano di Clapeyron definite fissando il valore di T ; sono dei rami di iperbole, in quanto hanno la forma $pV = \text{cost.}$

4. **ADIABATICA.** È definita essere una trasformazione in cui non vi è scambio di calore: $dQ = 0$. In particolare $Q = 0$ ¹⁹. Pertanto

$$L = -\Delta U \quad U = \frac{g}{2} = nR\Delta T = \frac{g}{2}(p_2V_2 - p_1V_1)$$

Una proprietà fondamentale delle trasformazioni adiabatiche è che hanno la seguente forma

$$\boxed{pV^\gamma = \text{cost.}} \quad \text{dove} \quad \boxed{\gamma \equiv \frac{C_p}{C_V} = \frac{2}{g} + 1}$$

La dimostrazione guidata è in un esercizio.

Un *ciclo* è una sequenza di trasformazioni consecutive tali che il punto iniziale della prima e quello finale dell'ultima coincidono. Pertanto avremo complessivamente che

$$\Delta U = 0 \quad Q = L$$

Un dispositivo che, mettendo a contatto un gas con più sorgenti termiche²⁰ e che sia in grado di interagire meccanicamente con sistemi esterni²¹, è detto

¹⁸la pronuncia corretta è *isocòra*

¹⁹attenzione! Dire che una trasformazione in cui $Q = 0$ è sempre un'adiabatica non è vero. Consideriamo ad esempio due punti A, B sul piano di Clapeyron tali che la pressione sia la stessa. Se concateniamo due isobare $A \rightarrow B \rightarrow A$ otteniamo una trasformazione in cui $Q = 0$, ma non si tratta di un'adiabatica perché $dQ \neq 0$

²⁰oggetti che - in prima approssimazione - supponiamo avere temperatura costante nonostante venga da essi prelevato o ad essi ceduto calore

²¹cioè effettuare o subire lavoro

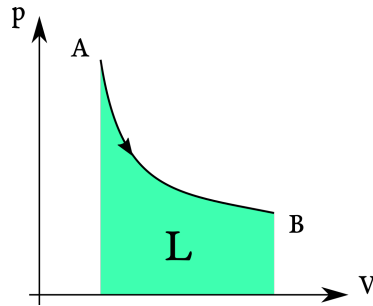


Figura 6: Trasformazione adiabatica.

macchina termica. Una grandezza che descrive l'ottimalità del ciclo, cioè quantifica la capacità della macchina termica di trasformare il calore assorbito da alcune sorgenti in lavoro, è il *rendimento*, definito da

$$\eta \equiv \frac{L}{Q_{ass}}$$

Il primo principio garantisce che $\eta \leq 1$ in quanto

$$0 = \Delta U = Q_{ass} + Q_{ced} - L \Rightarrow \eta = \frac{Q_{ass} + Q_{ced}}{Q_{ass}} = 1 - \frac{|Q_{ced}|}{Q_{ass}} \leq 1$$

Un esempio di ciclo molto importante è quello di Carnot, costituito dalle isoterme $A \rightarrow B$, $C \rightarrow D$ e dalle adiabatiche $B \rightarrow C$, $D \rightarrow A$.

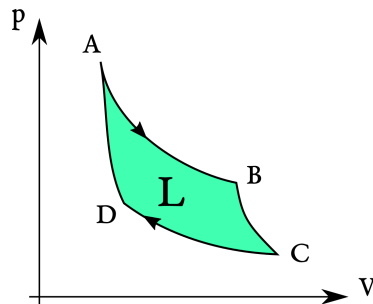


Figura 7: Ciclo di Carnot.

5 La nozione di equilibrio e il secondo principio

Torniamo a discutere la descrizione bidimensionale del gas. Supponiamo di prendere un palloncino, di metterlo in una scatola e di farlo scoppiare. Ci

sarà un tempo - per quanto breve - in cui le molecole all'interno del palloncino tenderanno a spostarsi e ad occupare uniformemente l'intero volume della scatola. Supponiamo anche che aria nella scatola e aria nel palloncino abbiano inizialmente la stessa temperatura T . Non sarà un problema nel dire che durante questo transiente²² la temperatura è pari T . Per quanto riguarda la pressione p , invece, non possiamo avere molto le idee chiare. La pressione sulle pareti della scatola avrà un valore che tende ad aumentare. All'interno, in certe regioni aumenterà, in altre diminuirà. In questo caso non possiamo sognare di dire che

$$pV = nRT$$

perché non sappiamo cosa siano p e nemmeno V a pensarci bene. Un esempio altrettanto suggestivo è un'onda sonora: il gas (con proprietà di fluido) attraverso il quale si propaga subisce delle variazioni locali di pressione, che impediscono di fissare senza ambiguità un valore di p . Non pensiamo però che una condizione affinché la situazione sia di equilibrio è che p sia uniforme! Equilibrio significa che p (e le altre grandezze termodinamiche), oltre a essere ben definite, sono indipendenti dal tempo, perlomeno finché non agiamo inducendo una trasformazione. Ci sono situazioni in cui p non è uniforme all'equilibrio (si pensi ad esempio ad alcuni modelli dell'atmosfera in cui p varia con la quota, come si vedrà nella sezione 5.2)

Finora abbiamo tacitamente assunto di trattare gas *all'equilibrio*. La situazione che avevamo descritto non ha alcuna dipendenza dal tempo: le caratteristiche macroscopiche sono stazionarie. Anche nelle trasformazioni descritte in precedenza abbiamo supposto che le transizioni da uno stato all'altro avvengano passando per stati di equilibrio. A ogni istante della trasformazione tutte le grandezze termodinamiche sono ben definite: per questo abbiamo potuto rappresentarle sul piano di Clapeyron o, volendo, avremmo potuto vederle come curve sulla nostra superficie bidimensionale. Quindi

1. Quelli che abbiamo chiamato *stati macroscopici* sarebbero più propriamente da considerare *stati macroscopici di equilibrio*. A livello microscopico, situazioni di equilibrio o non equilibrio possono ugualmente essere considerate *stati microscopici*, poiché velocità e posizione di ciascuna particella sono definite in entrambi i contesti. A livello macroscopico, invece, possiamo solo definire stati di equilibrio, perché in quelli di non equilibrio non è possibile individuare le grandezze macroscopiche (V, p, T).
2. Definiamo *trasformazione reversibile* una qualsiasi trasformazione γ che passi solo per stati di equilibrio. Essa può essere pertanto visualizzata

²²situazione le cui caratteristiche tendono a scomparire nel tempo

come una curva che giace sulla nostra superficie bidimensionale *in ogni suo punto* (si potrebbe dire *ad ogni istante*, ma cerchiamo una descrizione indipendente dal tempo del nostro sistema termodinamico, specialmente quando ci riferiamo a stati di equilibrio)

3. Dato che a livello macroscopico fuori dell'equilibrio le grandezze (V, p, T) non sono ben definite, non possiamo pensare una *trasformazione irreversibile*²³ come una curva che esca dalla nostra superficie passando per punti esterni ad essa.
4. Tuttavia, il primo principio continua a essere valido nella sua formulazione più generale²⁴

$$dU = \bar{d}Q - \bar{d}L$$

I punti al di fuori della superficie bidimensionale degli stati di equilibrio non hanno quindi alcun ruolo nella nostra descrizione. Li possiamo quindi rimuovere e pensare l'insieme dei punti di equilibrio come un oggetto a sé stante, che continua ad ammettere una parametrizzazione bidimensionale, ma che esiste indipendentemente dalle coordinate che ci permettono di visualizzarlo come oggetto bidimensionale in uno spazio tridimensionale. Il secondo principio della termodinamica ci darà una nuova variabile termodinamica rispetto alla quale potremo esprimere in coordinate le funzioni di stato, a partire dall'energia interna.

Il **secondo principio** della termodinamica afferma che esiste una funzione di stato $S(\mathfrak{s})$ (definita quindi esclusivamente sugli stati di equilibrio di un singolo sistema) tale che, in ogni trasformazione (reversibile o irreversibile) vale la disuguaglianza

$$\boxed{\bar{d}Q \leq TdS}$$

Inoltre, l'uguaglianza è verificata ad ogni istante della trasformazione se e solo se la trasformazione è reversibile. Conseguentemente, abbiamo che

1. Per le trasformazioni reversibili, ovvero per tutte e sole le trasformazioni di cui possiamo tenere traccia sul piano di Clapeyron, il primo principio si scrive come

$$\boxed{dU = TdS - pdV}$$

²³definita come una trasformazione che non passa ad ogni istante per stati di equilibrio

²⁴Alla luce della definizione microscopica, è possibile definire U anche sugli stati microscopici di non equilibrio, con l'accortezza di non effettuare la media temporale. Infatti, trattandosi di uno stato transitorio, non è possibile mediare su misurazioni successive effettuate a tempi diversi, in quanto l'instabilità (non equilibrio) della configurazione impedisce questa operazione. È possibile anche tenere traccia del lavoro meccanico effettuato dal sistema.

2. Per le trasformazioni irreversibili sappiamo solo che

$$dU \leq TdS - pdV$$

3. La definizione di entropia non fissa un vincolo su un'eventuale costante additiva. Se poniamo $S'(\mathfrak{s}) \equiv S(\mathfrak{s}) + c$, allora S e S' hanno le stesse caratteristiche dal punto di vista del secondo principio. Questo è analogo a quanto accade in meccanica o in elettrodinamica quando si definiscono i potenziali gravitazionale ed elettrico. A meno di una costante arbitraria, dunque, fissando un qualunque stato iniziale $\mathfrak{s}_0$ possiamo caratterizzare quantitativamente l'entropia come

$$S(\mathfrak{s}) = \int_{\mathfrak{s}_0}^{\mathfrak{s}} \frac{dQ}{T}$$

dove l'integrale è effettuato lungo una trasformazione reversibile (una curva nello spazio degli stati di equilibrio) che congiunga $\mathfrak{s}_0$ a $\mathfrak{s}$. Il secondo principio ci assicura che il risultato non dipende dalla scelta del percorso²⁵, così come già visto in precedenza integrando il differenziale di una funzione di stato (differenziale esatto):

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad \Rightarrow \quad \Delta S = \int_{\mathfrak{s}_1}^{\mathfrak{s}_2} \frac{dQ}{T}$$

4. La quantità seguente, calcolata su una trasformazione (reversibile o irreversibile²⁶)

$$I(\gamma) = \int_{\gamma} \frac{dQ}{T}$$

non coincide in generale con la variazione di entropia. Questo accade sempre se γ è una trasformazione reversibile. In generale, tuttavia, per γ trasformazione da $\mathfrak{s}_1$ a $\mathfrak{s}_2$

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \quad \Rightarrow \quad S(\mathfrak{s}_2) - S(\mathfrak{s}_1) \geq \int_{\gamma} \frac{dQ}{T} = I(\gamma)$$

²⁵purché lungo una curva nello spazio degli stati di equilibrio, cioè una trasformazione reversibile!

²⁶Indichiamo con γ anche una trasformazione irreversibile. Questo potrebbe essere fuorviante se si pensa la curva come un oggetto che si muove nello spazio degli stati di equilibrio macroscopici. In effetti, qui γ non sempre può essere vista così. E nemmeno T è ben definito fuori dall'equilibrio. Tuttavia, dQ è sempre definito. Se assumiamo che il sistema ammetta una temperatura T anche fuori dall'equilibrio, allora $I(\gamma)$ si può calcolare.

In particolare, in un ciclo (eventualmente comprensivo di trasformazioni irreversibili) si ha $\mathfrak{s}_1 = \mathfrak{s}_2$, quindi

$$\oint_{\gamma} \frac{dQ}{T} \leq 0$$

che è conosciuta come *disuguaglianza di Clausius*. L'uguaglianza vale solo per cicli reversibili.

Per completezza aggiungiamo un dettaglio ulteriore, che includiamo nel secondo principio quando siamo interessati a trattare sistemi compositi: nel momento in cui mettiamo a contatto due sistemi distinti, che precedentemente non erano interagenti, con entropia rispettivamente S_1 e S_2 , l'entropia del sistema composito $S_{12} = S_1 + S_2$ tende ad aumentare rispetto a quando non potevano interagire ($dS_{12} \geq 0$).

6 Teoria cinetica dei gas

Nelle precedenti sezioni abbiamo più volte avuto a che fare con la legge dei gas perfetti. Questa legge, assieme all'espressione dell'energia interna, costituiscono il risultato di alcune esperienze empiriche (ad esempio l'espansione di Joule). Come è stato accennato più sopra però, possiamo tentare di costruire un semplice modello basato sull'ipotesi atomica per produrre una giustificazione teorica di tali conclusioni. Più in dettaglio, ipotizzeremo che il gas sia composto da particelle sferiche mutuamente non interagenti, se non negli istanti degli urti. Notiamo che questi urti non possono che essere elastici, in quanto al livello dei costituenti ultimi della materia la conservazione dell'energia meccanica non permette altrimenti. Supponiamo poi che il volume a disposizione degli atomi sia notevolmente maggiore di quello occupato da loro stessi. Non si sia portati a credere che quest'assunzione si riduca a considerare le particelle come puntiformi: questa ipotesi implicherebbe l'assenza degli urti tra i costituenti del gas, fondamentali affinché questo "termalizzi", cioè che la distribuzione delle velocità delle particelle cessi di evolvere nel tempo. Questo non significa che la velocità di un determinato atomo non vari, ma che globalmente il numero di particelle che presentano una velocità compresa tra (v_x, v_y, v_z) e $(v_x + dv_x, v_y + dv_y, v_z + dv_z)$ ²⁷ sia costante, qualunque sia il valore di (v_x, v_y, v_z) . Grazie a tali assunti potremo fare affidamento ad una rappresentazione del gas come particelle libere muoventesi lungo tratti rettilinei, intervallati da urti che ne modificano la direzione e velocità in modo

²⁷per compresa è da intendersi che ogni componente realizza la disuguaglianza $v_i \leq V_i \leq v_i + dv_i$, con V_i i-esima componente della particella

casuale. Apprestiamoci a raggiungere il primo obiettivo: attraverso questa descrizione semplificata appare chiaro che la forza esercitata dal gas sulle pareti del contenitore (o, se si vuol essere più pragmatici, sul pistone) non è altro che l'effetto cumulato e mediato nel tempo degli impatti delle particelle su queste. Mediato perchè non c'è alcuna ragione per cui, in due differenti istanti di tempo, ci si dovrebbe attendere lo stesso identico valore di pressione, e d'altra parte, se queste fluttuazioni sono circoscritte nei tempi e nel valore, non sono neanche di nostro interesse. Cumulato perchè un enorme numero di urti si realizza in brevi lassi di tempo e proprio questa enormità ci permette di effettuare legittimamente la necessaria operazione di media. Per calcolare dunque la pressione p che un tale modello prevede per un gas contenuto in un recipiente cubico di lato L ²⁸ dobbiamo stimare la quantità di moto che viene trasferita ad una parete per unità di superficie per unità di tempo. In un breve intervallo di tempo dt il numero di atomi che urtano una parete sarà pari alla quantità di atomi le cui posizioni e componenti della velocità dirette perpendicolarmente a tale superficie gli permettono di raggiungerla. Detta n la densità numerica del gas questo numero è allora $\frac{1}{2}L^2nv_{\perp}dt$ dove $v_{\perp}$ è la velocità detta sopra e il fattore $\frac{1}{2}$ è dovuto al fatto che, data la distribuzione casuale delle velocità, solo metà si stanno avvicinando alla parete, l'altra metà se ne allontana. Per trattare gli urti contro la parete è necessario fare l'ulteriore ipotesi che questi ubbidiscano alla legge della riflessione ²⁹, ipotesi che giustificheremo poi, ottenendo dunque che lo scambio di quantità di moto tra la singola particella e la parete è $2mv_{\perp}$, con m massa del singolo atomo. Facendo il prodotto di queste due grandezze otteniamo $F = mnv_{\perp}^2L^2$ cioè $p = mnv_{\perp}^2$. Ci accorgiamo però che questa formula presenta una pecca concettuale: vi è presente al suo interno il quadrato di una componente della velocità delle particelle, ma questa non è ben definita! Come preannunciato sarà sufficiente sostituirlo con la sua media: $p = mn\langle v_{\perp}^2 \rangle$ ³⁰. A questo punto possiamo spingerci un poco oltre ed osservare che, dal teorema di pitagora:

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_1^2 \rangle + \langle v_2^2 \rangle + \langle v_3^2 \rangle$$

dove con i tre pedici si sono indicate tre direzioni mutuamente ortogonali (avremmo anche potuto chiamarle x, y, z , semplicemente non abbiamo fissato

²⁸In realtà la forma è, come si può immaginare, ininfluente. Siete invitati ad apportare il piccolo cambiamento necessario per generalizzare l'argomento presentato.

²⁹ciò equivale ad affermare che la parete si trovi alla stessa temperatura del gas

³⁰Se desiderassimo una giustificazione più dettagliata potremmo assegnare ad n non il significato di densità di particelle ma di frazione di particelle con data velocità $v_{\perp}$. In tal modo la grandezza ottenuta sarà il contributo alla forza dato da questo gruppo di atomi: per ottenere il valore totale sarà sufficiente integrare su tutti i possibili valori di questa velocità. Fatto cioè si riconosce subito la definizione di velocità quadratica media nel caso di una distribuzione di probabilità continua

gli assi canonici) mentre $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$ è la velocità quadratica media. Essendo le direzioni delle velocità delle particelle isotrope, distribuite in modo perfettamente casuale, i tre addendi a secondo membro devono essere tra loro identici, portandoci a concludere che:

$$\langle v^2 \rangle = 3\langle v_i^2 \rangle$$

dove con i si è indicata una direzione qualsiasi dello spazio. Dunque, operando questa sostituzione nell'espressione per la pressione, e riconoscendo al suo interno l'energia cinetica media degli atomi scriviamo:

$$p = \frac{2}{3}n\langle \frac{1}{2}mv^2 \rangle$$

Se chiamiamo V il volume totale della scatola e con N il numero totale di particelle giungiamo finalmente a:

$$pV = \frac{2}{3}N\langle \frac{1}{2}mv^2 \rangle$$

cioè la legge dei gas, se siamo disposti ad accettare che la temperatura del gas monoatomico è semplicemente una diversa unità di misura dell'energia cinetica media, il cui fattore di conversione "da Kelvin a Joule" è $\frac{3}{2}\frac{R}{N_A} = \frac{3}{2}k$ dove si è posto $\frac{R}{N_A} = k$ (N_A è il numero di Avogadro). Le osservazioni precedenti ci permettono anche di ottenere l'espressione dell'energia interna: essendo assente ogni forma di energia potenziale, si scriverà $U = N\frac{3}{2}kT$. È immediato dedurre che il calore specifico a volume costante per un gas perfetto monoatomico vale $\frac{3}{2}R$, come già visto. Osserviamo che se il mondo fosse stato ad esempio bidimensionale, o per qualche ragione l'atomo fosse vincolato a muoversi su un piano il fattore 3 a numeratore sarebbe stato rimpiazzato da un 2, e più in generale da d , con d dimensione dello spazio in cui è libera di muoversi la particella (è sufficiente applicare il teorema di Pitagora in un numero generico di dimensioni). Tentiamo ora di giustificare l'identificazione tra energia cinetica traslazionale media e temperatura: dovremo verificare che due gas distinti posti nello stesso contenitore presentino all'equilibrio lo stesso valore dell'energia cinetica media. In tal modo avremo anche verificato il principio zero della termodinamica. Analizziamo a tal fine l'urto tra due particelle, una del tipo 1 e una del tipo 2. Se ci poniamo nel sistema di riferimento del centro di massa, sappiamo dalla teoria degli urti che le velocità $\mathbf{u}_1$ ed $\mathbf{u}_2$ dei due atomi non possono cambiare valore ma solo direzione a causa della congiunta imposizione della conservazione della quantità di moto e dell'energia. La velocità del centro di massa si esprime come $\mathbf{v}_{CM} = \frac{m_1\mathbf{v}_1 + m_2\mathbf{v}_2}{m_1 + m_2}$, dove le varie $\mathbf{v}$ rappresentano le varie velocità nel sistema di

riferimento del laboratorio mentre la velocità relativa, uguale in tutti i sistemi, è $\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2$. Se andassimo ora a calcolare il valor medio del prodotto scalare tra queste due grandezze non potremo che ottenere 0. Ma allora, esprimendo questo prodotto scalare in funzione delle velocità $\mathbf{v}_1$ $\mathbf{v}_2$ si ottiene:

$$0 = \left\langle \frac{(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2)(m_1\mathbf{v}_1 + m_2\mathbf{v}_2)}{m_1 + m_2} \right\rangle$$

$$\left\langle \frac{(m_2 - m_1)(\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_2) + (m_1v_1^2 - m_2v_2^2)}{m_1 + m_2} \right\rangle = 0$$

Supponendo che l'orientazione reciproca delle velocità delle due particelle sia distribuita uniformemente (ipotesi di caos molecolare), il valor medio del prodotto scalare sarà nullo. Se ne deduce che:

$$\left\langle \frac{1}{2}m_1v_1^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2}m_2v_2^2 \right\rangle$$

cioè quanto voluto. A questo punto è automatico dedurne la legge delle pressioni parziali di Dalton: se più gas ideali sono presenti all'interno dello stesso contenitore la pressione totale è pari alla somma delle pressioni che eserciterebbe ogni gas preso singolarmente. La giustificazione consiste semplicemente nell'osservare che la deduzione della legge di stato presentata sopra si può riproporre identica con diverse specie chimiche se ci si ricorda che per ognuna di esse vale l'uguaglianza $\langle \frac{1}{2}mv^2 \rangle = \frac{3}{2}kT$. Fino ad ora abbiamo trattato solo molecole monoatomiche, ma la maggior parte delle sostanze gassose si presenta almeno in forma biatomica. Sarà quindi opportuno estendere la nostra teoria a quest'ultimo caso, cioè mostrare che l'energia cinetica traslazionale dell'intera molecola sia sempre pari a $\langle \frac{1}{2}mv_{CM}^2 \rangle = \frac{3}{2}kT$. Detta la massa dei due atomi m_1 e m_2 , vale:

$$\left\langle \frac{1}{2}mv_{CM}^2 \right\rangle = \frac{1}{m_1 + m_2} \left\langle \frac{1}{2}(m_1^2v_1^2 + m_2^2v_2^2) + m_1m_2\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_2 \right\rangle =$$

$$= \frac{1}{m_1 + m_2} \left\langle \frac{3}{2}kT(m_1 + m_2) + m_1m_2\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_2 \right\rangle = \left\langle \frac{3}{2}kT + \frac{m_1m_2\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_2}{m_1 + m_2} \right\rangle$$

dove la seconda uguaglianza è giustificata dall'applicazione della formula $\langle \frac{1}{2}mv_{CM}^2 \rangle = \frac{3}{2}kT$, già provata per singoli atomi. Questa rimane valida in poichè il processo che dermina la termalizzazione sono proprio gli urti tra particelle, e questi, se tra i costituenti della molecola agiscono solo forze non impulsive, non ne vengono influenzati. Rimane da sciogliere il valor medio del prodotto scalare dell velocità dei dua atomi. Analogamente al caso di

due gas diversi, consideriamo il prodotto scalare della velocità relativa con la velocità del centro di massa:

$$0 = \langle (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \cdot \left(\frac{m_1 \mathbf{v}_1 + m_2 \mathbf{v}_2}{m_1 + m_2} \right) \rangle = \left\langle \frac{m_1 v_1^2 - m_2 v_2^2 + (m_2 - m_1)(\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_2)}{m_1 + m_2} \right\rangle =$$

$$0 = \left\langle \frac{(m_2 - m_1)(\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_2)}{m_1 + m_2} \right\rangle$$

dove la seconda uguaglianza è sempre dovuto all'elisione delle energie cinetiche dei singoli atomi, uguali tra loro come mostrato poco sopra. Abbiamo dunque ottenuto che il prodotto scalare delle velocità dei singoli atomi è nullo in media ed in definitiva che $\langle \frac{1}{2} m v_{CM}^2 \rangle = \frac{3}{2} kT$ ³¹. Ma questa dimostrazione rende chiaro che, essendo l'energia cinetica totale $2\frac{3}{2}kT$, l'energia dovuta ai moti interni è la rimanente parte, cioè $\frac{3}{2}kT$. Questo può apparire in contrasto con quanto già affermato in queste dispense e con quello che le vostre conoscenze pregresse vi suggeriscono. Il punto cruciale è che nei modelli di molecola biatomica ove si assuma fissata la distanza tra i due costituenti non possiamo più affermare che gli urti si possano trattare indipendentemente dalla struttura interna. Più precisamente, mentre per urti con particelle le cui velocità sono perpendicolari all'asse della molecola l'analisi si presenta invariata, data la rigidità lungo la congiungente avremo che necessariamente la velocità dei costituenti della molecola sia la stessa, come se la molecola si presentasse come un unico corpo di massa $m_1 + m_2$. Dunque, con un linguaggio volutamente poco rigoroso ma evocativo, possiamo affermare che la molecola si comporta come due corpi distinti lungo il piano individuato dall'asse della molecola, e come un corpo unico lungo lo stesso, portando alla familiare espressione per $U = \frac{5}{2}kT$. Rimane la questione, da rimettersi alla verifica sperimentale, di quale dei due modelli sia il migliore. In sintesi la cosa dipende dalla natura delle molecole e dal *range* di temperature in cui si esplorano le caratteristiche del gas: per basse T (che, incidentalmente, generalmente includono la temperatura ambiente), essendo l'energia cinetica degli atomi piccola rispetto all'energia di legame, il modello a molecola rigida risulta più adeguato. Viceversa ad alte T l'agitazione termica è sufficientemente elevata da rendere necessario lo studio del moto lungo l'asse. In prima approssimazione il potenziale è di tipo armonico e, come è noto dalla meccanica, l'energia potenziale è in media pari a quella cinetica, dunque l'espressione per U è $\frac{3}{2}kT + \frac{3}{2}kT + \frac{1}{2}kT = \frac{7}{2}kT$. Per una giustificazione precisa di questi fenomeni, inclusa la regione di transizione, è necessario sviluppare una teoria quantistica dei calori specifici.

³¹Questo risultato, assieme al precedente, ci permette di giustificare l'uso della legge della riflessione in media nell'urto particella-parete, essendo anche quest'ultima fatta di atomi

7 Verso la Meccanica Statistica

La trattazione moderna di un gran numero di particelle, oltre ad avvalersi di metodi probabilistici, impiega la cosiddetta formulazione Hamiltoniana della meccanica classica. Questa riscrittura delle leggi di Newton, che si presta molto più dell'esposizione originale alla descrizione in termini statistici, è però oltre le conoscenze acquisite al liceo (e necessarie per partecipare alle olimpiadi). Quanto segue è perciò un tentativo di approccio che faccia a meno di questo strumento.

7.1 La legge di Boltzmann

Ci fissiamo lo scopo di determinare la densità numerica $n(\mathbf{r})$ all'equilibrio di N particelle di un gas ideale a temperatura T libero di esplorare una regione dello spazio in cui è presente il potenziale esterno $V(\mathbf{r})$ a cui è soggetta ogni molecola, con $\mathbf{r}$ vettore posizione. Come è noto, le energie potenziali sono fissate sempre a meno di una ridefinizione dello zero, intendendo con questo che l'aggiunta di una costante additiva non muta la fisica del sistema rimanendo le forze indotte dal potenziale invariate. Osserviamo che la densità del gas in due punti equipotenziali è necessariamente la stessa: immaginiamo due cubetti identici che racchiudano una porzione di spazio attorno a questi due punti sufficientemente piccoli da poter considerare costante il potenziale al loro interno. Supponiamo per assurdo che le due densità differiscano. Consideriamo tutte le possibili traiettorie che portino da un punto all'altro: grazie alla reversibilità delle leggi della meccanica, la probabilità per una singola particella di percorrerne una in un dato verso in un certo tempo è uguale alla probabilità che un'altra la percorra in senso inverso nello stesso tempo. Ma allora essendovi più particelle in un cubetto che non nell'altro dal primo ci attenderemmo un flusso netto di materia verso il secondo, che è in contraddizione con l'ipotesi di equilibrio. Sottolineiamo che affinché questo ragionamento sia legittimo è necessario che effettivamente almeno una traiettoria possibile, cioè contenuta nella zona accessibile al gas, esista, altrimenti non esisterebbero percorsi che portano da un cubo all'altro e dunque il flusso di materia sarebbe per questa ragione nullo, non permettendo di concludere nulla in proposito della differenza delle densità (se vogliamo, è la legge dell'annullamento del prodotto)³². Dunque se aggiungiamo una costante fissata c qualsiasi ad $U(\mathbf{r})$

³²se siamo quindi in presenza di due o più regioni non connesse per archi sarà necessario risolvere più sottoproblemi, dovendo però essere nota però la ripartizione delle particelle nelle varie regioni.

otteniamo che:

$$\frac{n(U+c)}{n(U)} = d$$

per ogni valore di U e con d costante. Ma allora un rapido studio di questa equazione funzionale ci porta a concludere che

$$n(U(\mathbf{r})) = n_0 e^{aU(\mathbf{r})}$$

dove a è una costante potenzialmente dipendente dalla temperatura ed n_0 fa da costante di normalizzazione, cioè il cui valore è da imporsi di modo che il numero totale di particelle coincida con N . Poichè il numero totale di particelle lo si può ottenere suddividendo lo spazio in cubetti come i precedenti, moltiplicare il volume di ognuno di essi per la densità al suo interno e poi sommare, in formule non si ottiene che un integrale di volume³³:

$$N = n_0 \int_V e^{aU(\mathbf{r})} d^3r$$

$$n_0 = \frac{N}{\int_V e^{aU(\mathbf{r})} d^3r}$$

Individuare il valore di a è concettualmente più complesso: scegliamo un punto arbitrario $\mathbf{r}_0$, chiamiamo $d\mathbf{r}$ un vettore infinitesimo diretto lungo la direzione della forza indotta dal potenziale. Costruiamo tre cubetti allineati, con le basi sovrapposte, lungo la direzione individuata da $d\mathbf{r}$, di lato dr e quello centrale centrato in $\mathbf{r}_0$. Se assumiamo un punto di vista macroscopico possiamo formulare l'equilibrio del cubetto come:

$$dA(p(\mathbf{r}_0 - \frac{d\mathbf{r}}{2}) - p(\mathbf{r}_0 + \frac{d\mathbf{r}}{2})) + dA dr (-\frac{\partial U}{\partial r}) n(\mathbf{r}_0) = 0$$

Dove con dA si è indicata l'area di base dei cubi, con P la pressione e con $\frac{\partial U}{\partial r}$ la derivata parziale del potenziale lungo la direzione della forza. Operando le necessarie semplificazioni e sostituendo $p = knT$ si giunge a ³⁴:

$$(n(\mathbf{r}_0 - \frac{d\mathbf{r}}{2}) - n(\mathbf{r}_0 + \frac{d\mathbf{r}}{2}))kT + dr(-\frac{\partial U}{\partial r})n(\mathbf{r}_0) = 0$$

³³se non avete familiarità con il calcolo in più dimensioni ignorate pure queste poche righe, non è fondamentale. L'idea d'integrale è comunque analoga al caso monodimensionale

³⁴da questa equazione avremmo potuto ricavare direttamente la soluzione, ma per farlo avremmo dovuto risolvere un'equazione differenziale, si è dunque preferito procedere con metodi elementari

Se dividiamo per dr e riconosciamo il rapporto incrementale della funzione $n(U(\mathbf{r}))$ e ne calcoliamo il valore utilizzando la regola di derivazione composta:

$$-an(\mathbf{r}_0)\frac{\partial U}{\partial r}kT = \frac{\partial U}{\partial r}n(\mathbf{r}_0)$$

Da cui si deduce chiaramente che $a = -\frac{1}{kT}$. Il notevole risultato definitivo

$$n(\mathbf{r}) \propto e^{-\frac{U(\mathbf{r})}{kT}}$$

è noto come fattore di Boltzmann. Il risultato ha una validità ed un significato più ampio di quanto non si sia mostrato qui, in particolare l'interpretazione probabilistica della formula (cioè letta come proporzionalità tra il fattore di Boltzmann $e^{-\frac{U(\mathbf{r})}{kT}}$ e la densità di probabilità di trovare una particella in una data posizione invece che come densità numerica, che ne rappresenta il limite per grandi numeri) si traspone agevolmente nel quadro teorico della meccanica quantistica.

7.2 Esempio: l'atmosfera isoterma

Applichiamo il risultato appena ottenuto ad un problema relativamente semplice: ci chiediamo come vari la pressione con la quota in un gas a temperatura T sottoposto ad un campo gravitazionale uniforme. È di certo possibile risolvere il problema senza far ricorso alla teoria cinetica, ma ora che abbiamo a nostra disposizione la formula è immediato scrivere:

$$p(z) = p_0 e^{-\frac{mgz}{kT}}$$

dove m è la massa di una molecola, z è l'altezza rispetto al suolo e P_0 è la pressione al suolo. Osserviamo che in questo problema invece di fissare la costante di normalizzazione sulla base del numero di molecole, si è sfruttata l'arbitrarietà concessa dalla costante moltiplicativa per imporre una condizione al contorno, i.e. la pressione a quota $z=0$. Possiamo inoltre ricordare che la distribuzione delle velocità non dipende dall'altezza a cui ci si trova: essendo la temperatura uguale ovunque ed essendo la distribuzione delle velocità determinata solo dal meccanismo di raggiungimento dell'equilibrio, cioè le collisioni, non potrebbe essere diversamente.

7.3 La distribuzione di Maxwell-Boltzmann

Ci domandiamo ora quale sia la distribuzione delle velocità delle molecole di un gas ideale a temperatura T . Quello che ci stiamo chiedendo è quale

frazione delle molecole presenti la componente z della velocità compresa tra v_z e $v_z + dv_z$ e similmente per gli altri 2 assi. Osserviamo che la distribuzione di probabilità $p(v_z)dv_z$ sarà identica alla legge che descrive come sono ripartite le velocità lungo un qualsiasi altro asse, e dunque anche l'asse x o y. Per risolvere la questione approfondiremo lo studio dell'atmosfera isoterma. Innanzi tutto osserviamo che all'equilibrio possiamo evitare di considerare gli urti tra le molecole: quando una particella con una certa velocità e con una certa posizione subisce una mutazione di direzione avremo in media, per ipotesi di equilibrio, un'altra particella nello stesso cubetto infinitesimo che in un altro urto acquisisce una velocità approssimativamente uguale a quella che possedeva la prima. Possiamo allora fare la seguente riflessione: una particella che alla quota $z=0$ avesse una velocità iniziale pari a u raggiungerà come altezza massima $h = \frac{u^2}{2g}$. Il numero di particelle che nell'unità di tempo attraversano la quota h con $v_z > 0$ sarà dunque uguale al numero di particelle che attraversano quota $z=0$ nella stessa unità di tempo con $v_z > u$. In formule:

$$n(0)q(v_z > u) = n(h)q(v_z > 0)$$

$$\frac{q(v_z > u)}{q(v_z > 0)} = e^{-\frac{mgh}{kT}} = e^{-\frac{mu^2}{2kT}}$$

dove con $q(v_z > a)$ si è indicato il numero di particelle che in una unità di tempo attraversano una certa quota la cui velocità lungo l'asse delle z è maggiore di a. Non si deve essere indotti a credere che $q(v_z > a)$ coincida con $p(v_z > a)$, la frazione di particelle che posseggono una velocità lungo l'asse z maggiore di $v_z > a$, infatti vale piuttosto:

$$\int_u^\infty v_z p(v_z) dv_z = q(v_z > u) = q(v_z > 0) e^{-\frac{mu^2}{2kT}} = C e^{-\frac{mu^2}{2kT}}$$

in quanto in un fissato dt una particella di velocità doppia di un'altra può avere come posizione di partenza un punto appartenente ad un volume doppio, un po' come quando dovevamo calcolare il numero di urti per calcolare la pressione del gas perfetto. A questo punto è sufficiente derivare entrambi i membri rispetto la variabile u ³⁵ e giungere a:

$$-p(u)u = -\frac{mu}{kT} C e^{-\frac{mu^2}{2kT}}$$

$$p(u)du = D e^{-\frac{mu^2}{2kT}} du$$

³⁵Per derivare l'integrale definito è sufficiente esplicitarlo chiamando ad esempio la primitiva $F(v_z)$ ed applicare il teorema fondamentale del calcolo. Una rappresentazione grafica può fornire un procedimento intuitivo alternativo

dove in D si sono assorbite tutte le costanti e si è recuperato l'infinitesimo du che svolge una funzione formale ma ci ricorda anche la natura di distribuzione di probabilità della $p(u)$ e quel che ne consegue (in particolare quando si cambia variabile). Determiniamo ora il valore della costante D: trattandosi di una distribuzione di probabilità il suo integrale lungo tutto l'asse reale deve necessariamente fare 1, cioè D svolge il ruolo di costante di normalizzazione³⁶:

$$\int_{-\infty}^{\infty} p(v_z) dv_z = 1$$

$$D = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}$$

dunque volendo ricostruire la distribuzione di probabilità della velocità tutta e non solo di una sua componente, opereremo il prodotto delle distribuzioni delle componenti della velocità nelle varie direzioni poichè queste sono indipendenti:

$$p(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z$$

Osserviamo che la distribuzione è del tipo $e^{-\frac{Energia}{kT}}$, cioè della forma dell'equazione di Boltzmann. Questa è infatti un esempio della maggiore generalità a cui si accennava prima.

7.4 Applicazione: Coesistenza vapore-liquido

Dall'esperienza sappiamo che la legge dei gas perfetti è decisamente molto lontana dall'essere una descrizione completa dei comportamenti che i gas reali presentano. Uno dei suoi fallimenti è la mancata predizione della condensazione in liquido del gas una volta che questo sia raffreddato o compresso. La ragione è chiara: in un liquido le distanze tra le molecole sono comparabili con le dimensioni della molecola e le interazioni intermolecolari sono tali da non permettere alle molecole di separarsi con facilità le une dalle altre come in un gas. Se in un contenitore ci troviamo con delle condizioni di pressione e temperatura tali per cui possono essere presenti all'equilibrio sia la fase gassosa che quella liquida della sostanza la descrizione microscopica più semplice che possiamo darne è la seguente: in un breve istante di tempo dt il numero di particelle in stato areiforme che impattano sulla superficie del liquido e ne vengono inglobate è uguale al numero di quelle che, situate in prossimità della superficie di separazione tra le fasi, presentano una velocità

³⁶Gli integrali di funzioni del tipo e^{-ax^2} con $a > 0$ sono noti come integrali Gaussiani

sufficientemente elevata per fuggire dalle forze di attrazione dovute alle altre molecole. La domanda è quindi quale relazione intercorra tra la pressione, o la densità, del gas e la temperatura quando siamo in condizioni di coesistenza tra le fasi. Modelliamo rozzamente l'energia potenziale a cui sono sottoposte le molecole come 0 quando sono in fase gassosa e con $-U$ quando sono nella fase liquida. La legge di Boltzmann suggerisce:

$$\frac{n_G}{n_L} = e^{\frac{-U}{kT}}$$

Dove i pedici si riferiscono al gas e al liquido. Questa stima dell'andamento della densità del gas in funzione della temperatura è molto rozza: tra le altre cose abbiamo implicitamente assunto che la densità del liquido e l'intensità dei legami intermolecolari siano costanti rispetto a T . L'applicazione della legge di Boltzmann in un caso simile potrebbe (*dovrebbe!*) far sorgere delle perplessità: le ipotesi sotto cui l'abbiamo ricavata non sembrano essere ben verificate, a partire dal fatto che lì si parlava di un potenziale esterno mentre qua è indotto dalle posizioni reciproche tra le particelle stesse! In realtà la cosa è giustificabile semplicemente: nulla ci vieta di immaginare, a posteriori, un potenziale esterno esattamente coincidente con quello derivato dalla distribuzione spaziale del gas e del liquido, che ci è ora nota, e verificare che effettivamente la legge di Boltzmann prevede delle densità coerenti con il potenziale precedentemente imposto. È un secondo esempio di una estensione dell'applicazione di questa legge.

PROBLEMI

Esercizio 1. (velocità quadratica media e velocità media) Abbiamo visto che l'energia interna è

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m (\langle v_{ix}^2 \rangle + \langle v_{iy}^2 \rangle + \langle v_{iz}^2 \rangle).$$

Otterremmo lo stesso risultato se calcolassimo la seguente quantità?

$$U' = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m (\langle v_{ix} \rangle^2 + \langle v_{iy} \rangle^2 + \langle v_{iz} \rangle^2)$$

Esercizio 2. Supponiamo di avere un gas perfetto le cui particelle sono vincolate a muoversi in un piano: trovare U nel caso di un gas monoatomico, un gas biatomico, ed un gas biatomico ad altissime temperature.

Esercizio 3. Dimostrare che un'adiabatica ha la forma $pV^\gamma = \text{cost.}$ ³⁷

Esercizio 4. Dimostrare che un'adiabatica ha la forma $TV^{\gamma-1} = \text{cost.}$

Esercizio 5. Dimostrare che il rendimento del ciclo di Carnot può essere scritto come

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

dove T_2 e T_1 sono rispettivamente le temperature alta e bassa (cioè quelle delle isoterme AB e CD)

Suggerimento: per affrontare questo esercizio è necessario ricordare non solo il primo, ma anche il secondo principio, applicati a un ciclo.

Esercizio 6. Rappresentare il ciclo di Carnot sul piano (T, S) . Dalla forma che assume il ciclo su questo piano, dedurre il calore scambiato nel ciclo ricordando il secondo principio della termodinamica.

³⁷*Suggerimento:* partire dal primo principio in forma differenziale e imporre che, ad ogni istante, non vi sia calore scambiato. Cambiando variabili in $U = U(p, V)$ si ottiene un'espressione per dU in termini di dp e dV . "Dividendo" per dV , si ottiene così un'equazione differenziale per una curva che descriva un'adiabatica $p = p(V)$

Esercizio 7. Si ricavi la legge che regola l'andamento della pressione in funzione della quota, sotto l'ipotesi d'isoterma, senza far uso della legge di Boltzmann.

Esercizio 8. Si ricavi la legge che regola l'andamento della pressione in funzione della quota sotto l'ipotesi di adiabaticità.

Esercizio 9. Si ricavi la distribuzione di probabilità del modulo della velocità di un gas a partire da quella della velocità vettoriale. Se ne calcoli il valore più probabile, il valor medio e la velocità quadratica media. Quale valore vi attendete per quest'ultima?

Esercizio 10. Un gas perfetto monoatomico è sottoposto ad una trasformazione dal calore specifico costante C . Si identifichino preliminarmente i casi di cui si conosce la trasformazione nel piano PV e se derivi poi l'espressione per la trasformazione generica.

Esercizio 11. N atomi di un gas a temperatura T , in un volume V possono ionizzarsi una volta perdendo l'elettrone più esterno, il quale è legato all'atomo con energia di legame $-U$. Ipotizzando che l'atomo si possa ionizzare una volta sola, calcolare la frazione di atomi ionizzati in funzione di T , U , V e V_a , il volume di un atomo.

Esercizio 12. Si calcoli la variazione di entropia cui sono soggette n moli di gas monoatomico le cui coordinate termodinamiche varino da (p_1, V_1) a (p_2, V_2) lungo una trasformazione *qualsiasi*.

Le figure 1 e 2 sono state realizzate con *CalcPlot3D*.

SOLUZIONI

Esercizio 1. No, in generale non otterremmo lo stesso risultato. Infatti, se il sistema non ha una direzione preferenziale, come nel caso del gas perfetto descritto all'inizio, la velocità media deve essere nulla, cioè

$$\langle v_{ix} \rangle = \langle v_{iy} \rangle = \langle v_{iz} \rangle = 0$$

perché, se per assurdo avessimo - ad esempio - $\langle v_{ix} \rangle = 300$ m/s, allora basterebbe considerare lo stesso gas facendo una simmetria $x \mapsto -x$ e ottenendo $\langle v'_{ix} \rangle = -300$ m/s. Ma i due gas sono a tutti gli effetti indistinguibili, pertanto $\langle v_{ix} \rangle = \langle v'_{ix} \rangle$. L'unica possibilità è che appunto le velocità medie siano zero.

Esercizio 2. Per trovare U basta individuare i gradi di libertà g .

1. gas monoatomico: ciascuna particella può muoversi lungo due direzioni indipendenti, quindi $g = 2$.
2. gas biatomico: il centro di massa di ciascuna molecola può muoversi lungo due direzioni indipendenti; inoltre la molecola può ruotare attorno all'asse ortogonale al piano. Pertanto $g = 3$.
3. gas biatomico ad altissime temperature: valgono i discorsi fatti al punto precedente. In aggiunta abbiamo ulteriori due gradi di libertà, dati dal comportamento vibrazionale della molecola ad alte temperature, come accade nel caso tridimensionale. Pertanto $g = 5$. Ma perché il contributo vibrazionale conta il doppio di un normale grado di libertà cinetico? Il motivo è che nell'energia della molecola, i cui due componenti hanno posizione $\vec{r}_1$ e $\vec{r}_2$, ci sono due nuovi contributi, uno all'energia cinetica e uno all'energia potenziale. Posto $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$

$$E' = E + \frac{1}{2}\mu \dot{\vec{r}}^2 + \frac{1}{2}k\vec{r}^2$$

dove μ è la massa ridotta (si vedano le lezioni di meccanica). Per il teorema di equipartizione, due nuovi contributi quadratici indipendenti³⁸ all'energia aumenteranno g di 2 unità.

³⁸si intende che velocità e distanza, legati da una derivata temporale, possono assumere istantaneamente valori indipendenti (cioè posso sceglierli, ad esempio come condizione iniziale, come voglio, senza che fissarne uno vincoli l'altro). Sarà poi la dinamica del sistema a imporre che, comunque evolvano, sarà soddisfatto il fatto che l'una sia la derivata temporale dell'altra

Esercizio 3. Partiamo da $dU = \delta Q - pdV$ e imponiamo che $\delta Q = 0$, ottenendo $dU = -pdV = 0 \cdot dp + pdV$. Avendo scritto la variazione di U in funzione della variazione delle *due* variabili indipendenti p e V , possiamo confrontare con l'espressione di U in termini di queste variabili

$$U = \frac{g}{2}nRT = \frac{g}{2}pV \quad \Rightarrow \quad dU = \frac{g}{2}(pdV + Vdp)$$

quindi

$$\frac{g}{2}(pdV + Vdp) = dU = pdV \quad \Rightarrow \quad Vdp = -\left(\frac{2}{g} + 1\right)pdV = -\gamma pdV$$

così troviamo che

$$\frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V} \quad \Rightarrow \quad \int \frac{dp}{p} = -\int \gamma \frac{dV}{V}$$

cioè

$$\ln p = -\gamma \ln V + c \quad \Rightarrow \quad p = \frac{e^c}{V^\gamma} \quad \Rightarrow \quad pV^\gamma = \text{cost.}$$

Esercizio 4. Dall'equazione di stato abbiamo $pV = nRT$, quindi $p = \frac{nRT}{V}$. Sostituendo in $pV^\gamma = \text{cost.}$ otteniamo $\text{cost.} = \frac{nRT}{V^\gamma} V^\gamma = nRTV^{\gamma-1}$, quindi, a fissato numero di moli, $TV^{\gamma-1} = \text{cost.}$ Chiaramente le costanti, nei due diversi casi $pV^\gamma = \text{cost.}$ e $TV^{\gamma-1} = \text{cost.}$, sono diverse, già solo per ragioni dimensionali.

Esercizio 5. Abbiamo definito $\eta \equiv \frac{L}{Q_{ass}}$. Essendo U una funzione di stato, per un ciclo possiamo scrivere

$$0 = \Delta U = Q_{ass} + Q_{ced} + L \quad \Rightarrow \quad \eta = \frac{Q_{ass} + Q_{ced}}{Q_{ass}} = 1 - \frac{|Q_{ced}|}{Q_{ass}}$$

Facendo riferimento alla figura 7, nelle adiabatiche BC e AD non è scambiato calore; nell'isoterma AB è assorbito calore (per il primo principio: la temperatura è fissa, quindi lo è anche l'energia interna, e il sistema fa lavoro sull'ambiente, quindi il calore non può che essere assorbito), mentre nell'isoterma CD è ceduto. Quindi $Q_{ass} = Q_{AB}$ e $Q_{ced} = Q_{CD}$. Anche l'entropia è una funzione di stato, quindi nel ciclo

$$0 = \Delta S = \frac{Q_{AB}}{T_2} + \frac{Q_{CD}}{T_1} \quad \Rightarrow \quad \frac{Q_{ced}}{Q_{ass}} = -\frac{T_1}{T_2}$$

Inserendo l'ultima identità nell'espressione per il rendimento troviamo così

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

Esercizio 6. Sul piano (S, T) il ciclo è un rettangolo, perché le isoterme hanno T fissata, mentre le adiabatiche (reversibili) hanno S costante in quanto

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = 0$$

perché $dQ = 0$. Dato che il calore scambiato in una trasformazione reversibile si scrive come $dQ = TdS$ l'area racchiusa dalla ciclo sul piano TS rappresenta il calore scambiato. In questo caso si tratta semplicemente dell'area del rettangolo. È interessante notare che l'arbitrarietà della scelta di una costante additiva globale per l'entropia non influenza il risultato, perché uno dei due lati del rettangolo è ΔS , in cui la costante si cancella.

Esercizio 7. Come fatto nel corso della lezione, supporremo di poter trascurare la dipendenza del campo gravitazionale rispetto la quota z misurata rispetto al suolo. La comprensione intuitiva di ciò che dobbiamo descrivere è piuttosto semplice: mano a mano che ci si allontana da $z = 0$ la massa d'aria che è presente nella colonna di gas sovrastante va diminuendo e con essa si riduce tanto la compressione quanto la pressione di quello strato di atmosfera. Ricordiamo la relazione che lega pressione e densità in un gas ideale: $\rho = \frac{M_m p}{kT}$ dove M_m è la massa molare dell'aria (la si ottiene attraverso una media delle masse molari dei vari costituenti pesate con le frazioni molari). Imponiamo l'equilibrio delle forze su un parallelepipedo situato ad altezza z , di spessore dz e di area di base dA :

$$(p(z) - p(z + dz))dA - \rho dA dz g = 0$$

dove il primo termine è il netto delle forze di pressione mentre il secondo rappresenta la forza-peso. Semplificando gli infinitesimi e riconoscendo il rapporto incrementale della pressione rispetto alla quota si giunge a:

$$-\frac{dp}{dz} = \rho g$$

Per ottenere un'equazione che contenga una sola funzione incognita, in particolare $p(z)$, sostituiamo l'espressione della densità in funzione della pressione:

$$-\frac{dp}{dz} = \frac{M_m g}{kT} p$$

la cui soluzione, come già trovato, è:

$$p(z) = p_0 e^{\frac{M_m g z}{kT}}$$

Con p_0 pressione atmosferica a $z = 0$.

Esercizio 8. Procedendo come nella soluzione del precedente problema si giunge a scrivere l'equazione dell'equilibrio meccanico (che, dopotutto, è la legge di Stevino in forma differenziale):

$$-\frac{dp}{dz} = \frac{M_m g}{kT(z)} p(z)$$

Si noti però che ora la temperatura non può essere assunta costante essendosi supposta l'atmosfera adiabatica e non isoterma. Dovremo quindi impiegare la legge dell'adiabatica nella sua forma che lega pressione e temperatura:

$$p^{1-\gamma} T^\gamma = p_0^{1-\gamma} T_0^\gamma$$

dove p_0, T_0 sono, rispettivamente, pressione e temperatura alla quota $z = 0$. Otteniamo quindi:

$$-\frac{dp}{dz} = \frac{M_m g}{kT_0 p_0^{\frac{1}{\gamma}}} p^{\frac{1}{\gamma}}$$

che, integrata separando le variabili, conduce a:

$$\frac{p_0^{1-\frac{1}{\gamma}}}{1-\frac{1}{\gamma}} - \frac{p(z)^{1-\frac{1}{\gamma}}}{1-\frac{1}{\gamma}} = \frac{M_m g}{kT_0 p_0^{\frac{1}{\gamma}}} z$$

Risolvendo:

$$p(z) = \left(p_0^{1-\frac{1}{\gamma}} - \frac{M_m g}{kT_0 p_0^{\frac{1}{\gamma}}} \frac{\gamma-1}{\gamma} z \right)^{\frac{\gamma}{1-\gamma}}$$

Esercizio 9. La distribuzione di probabilità che cerchiamo $p(v)dv$ la si ottiene integrando la distribuzione $P(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z$ sulle velocità vettoriali a modulo assegnato i.e. compreso tra v e $v + dv$. Poichè però $P(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z = \left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2KT}} dv_x dv_y dv_z$ dipende solo dal modulo della velocità e non dalla sua direzione. In virtù di ciò per svolgere l'integrale di nostro interesse è sufficiente identificare nello spazio cartesiano (v_x, v_y, v_z) il valore del volume del luogo dei punti tali che

$v < \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} < v + dv$. Si tratta di un guscio sferico di raggio v e di spessore dv , dunque il suo volume è $4\pi v^2 dv$. La distribuzione cercata è $p(v)dv = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv$. Per trovare il valore più probabile $\bar{v}$ è sufficiente individuare il massimo della funzione ponendo la sua derivata pari a zero:

$$-\frac{m\bar{v}}{kT}p(\bar{v}) + \frac{2p(\bar{v})}{\bar{v}} = 0$$

$$\bar{v} = \frac{2kT}{m}$$

per trovare i valori medi di v e v^2 è sufficiente svolgere i seguenti integrali:

$$\int_0^\infty v p(v) dv$$

$$\int_0^\infty v^2 p(v) dv$$

il primo è risolvibile operando la sostituzione $v^2 = s$ e procedere integrando per parti, il secondo è riconducibile ad un integrale gaussiano applicando due volte il metodo per parti scegliendo come fattore differenziale il prodotto ve^{-v^2} . Operando i pochi calcoli si giunge a:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

$$\langle v^2 \rangle = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

Esercizio 10. Al limite della tautologia, chiaramente c_v è il calore specifico a volume costante e c_p è il calore specifico a pressione costante. In una trasformazione adiabatica non viene scambiato calore, dunque vale $c = 0$. In una trasformazione isoterma invece viene scambiato calore ma senza che la temperatura vari, dunque informalmente potremmo scrivere $C = \frac{\delta Q}{dT} = +\infty$, nei fatti è da interpretarsi come un limite. Nel caso generale: partendo dalla scrittura del primo principio per il nostro sistema possiamo scrivere:

$$nRdT = dU = \delta Q - \delta L = nCdT - PdV = nCdT - \frac{nRT}{V}dV$$

$$(C - c_v)\frac{dT}{RT} = \frac{dV}{V}$$

Integrando giungiamo a:

$$\ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{C-c_v}{R}} = \ln \frac{V_2}{V_1}$$

che può essere scritta come:

$$\frac{T^{\frac{C-c_v}{R}}}{V} = \text{cost.}$$

Eliminando T in favore della pressione impiegando la legge dei gas perfetti:

$$p^{\frac{C-c_v}{R}} V^{\frac{C-c_v-R}{R}} = \text{cost.}$$

che verifica i casi limite sopra enumerati.

Esercizio 11. In questo problema si porta l'utilizzo del fattore di Boltzmann un poco oltre quanto si è mostrato nelle dispense: gli elettroni saranno considerati come un gas perfetto con l'accortezza che non più di due si possano trovare nello stesso volume atomico V_a . Detta f la frazione di atomi ionizzati, $n_{e,a,i}$ le densità numeriche, rispettivamente, degli elettroni liberi, degli atomi neutri e degli ioni valgono le seguenti semplici relazioni:

$$\begin{aligned} n_e &= n_i \\ n_e + n_a &= \frac{N}{V} \\ n_e &= \frac{fN}{V} \\ n_a &= \frac{(1-f)N}{V} \end{aligned}$$

che sono, nell'ordine, il rapporto 1:1 tra elettroni liberi e atomi ionizzati, bilanciamento della massa della "reazione" di ionizzazione, le definizioni di n_e e n_a . Il fattore di Boltzmann ci fornisce il rapporto tra le densità elettroniche all'equilibrio tra due *punti*, mentre il rapporto $\frac{n_e}{n_a}$ ci restituisce l'abbondanza relativa media di elettroni liberi ed elettroni legati: dobbiamo perciò tener conto della diversa estensione dei volumi in cui sono presente i due differenti valori del potenziale sperimentato dagli elettroni, 0 e $-U$. Nel computo del volume a potenziale $-U$ dovremo considerare solo gli atomi ionizzati, non potendo quelli neutri accogliere un secondo elettrone. In formule:

$$\frac{n_e}{n_a} = e^{-\frac{\Delta U}{kT}} \frac{V - NV_a}{(n_i V) V_a} \approx e^{-\frac{(0-(-U))}{kT}} \frac{V}{(n_i V) V_a}$$

Dove si è trascurato, a numeratore del secondo membro, il volume occupato dagli atomi del gas, essendo questo molto minore del volume totale a disposizione (si potrebbe lasciare senza problemi, ma per amor di semplicità si preferisce omettere il termine in questione). Per concludere si operano le semplificazioni necessarie e si inseriscono le espressioni delle densità numeriche globali in funzione della frazione f :

$$\frac{f^2}{1-f} = e^{\frac{-U}{kT}} \frac{V}{V_a N}$$

Supponendo che a temperature e condizioni ordinarie sia $f \ll 1$:

$$f = \sqrt{\frac{V}{V_a N}} e^{\frac{-U}{2kT}}$$

Esercizio 12. Ricordando che l'entropia è una funzione di stato, ne deduciamo che la sua variazione è indipendente dal percorso effettivamente realizzato per giungere allo stato finale. Scegliamo quindi come specifico percorso su cui calcolarla un'isocora seguita da un'isobara: $(p_1, V_1, T_1 = \frac{p_1 V_1}{nR}) \rightarrow (p_2, V_1, T_2 = \frac{p_2 V_1}{nR}) \rightarrow (p_2, V_2, T_3 = \frac{p_2 V_2}{nR})$, che sembra l'opzione che più semplifica il calcolo. Nel primo tratto la variazione d'entropia vale:

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{dQ}{T} = \int_{p_1}^{p_2} \frac{nc_v dT}{T} = nc_v \ln \frac{T_2}{T_1} = nc_v \ln \frac{p_2 V_1}{p_1 V_1} = nc_v \ln \frac{p_2}{p_1}$$

Mentre nel secondo:

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{dQ}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nc_p dT}{T} = nc_p \ln \frac{T_3}{T_2} = nc_p \ln \frac{p_2 V_2}{p_2 V_1} = nc_p \ln \frac{V_2}{V_1}$$

mettendo insieme:

$$\Delta S = nc_v \ln \frac{p_2 V_2^{\frac{c_p}{c_v}}}{p_1 V_1^{\frac{c_p}{c_v}}} = nc_v \ln \frac{p_2 V_2^\gamma}{p_1 V_1^\gamma}$$

Osserviamo che se si impone $\Delta S = 0$ si ricava la legge dell'adiabatica reversibile, proprio come ci si potrebbe attendere.

Riferimenti bibliografici