

Termodinamica 2022

Francesco Debortoli 

Daniele R. Pavarini 

10 Febbraio

Sommario

La lezione inizia con una introduzione alla termodinamica basata su osservazioni sperimentali e sulla possibilità di misurare grandezze relative a sistemi fisici macroscopici. Verrà introdotto il concetto di entropia esplorando le diverse declinazioni che questo assume e esponendo le implicazioni che da questo derivano. Per affrontare questa discussione porremo l'attenzione sulle trasformazioni quasistatiche e reversibili. La costruzione presentata ci porterà a parlare di variabili naturali, dei potenziali termodinamici e di alcune nozioni di chimica. In questa lezione vedremo poi come è possibile ricavare alcune relazioni non banali tra grandezze macroscopiche, mostreremo la generalità della termodinamica scontrandoci a volte con le limitazioni a cui è soggetta.

 francesco.debortoli@sns.it
 daniele.pavarini@sns.it

Indice

Introduzione	4
1 Base intuitiva della termodinamica	5
2 Energia	7
2.1 Il principio zero e la temperatura empirica	8
3 Entropia	9
3.1 Enunciati di Clausius e di Kelvin	10
3.2 Il ciclo di Carnot	11
3.3 La temperatura termodinamica assoluta	12
3.4 Integrale di Clausius	14
3.5 Sistemi dissipativi e non dissipativi	18
3.6 Principio di massima entropia	20
3.7 Il differenziale dell'energia interna	21
3.8 Principio di minima energia	24
3.9 Grandezze estensive ed intensive	25
3.10 Principio variazionale	26
4 Potenziali termodinamici	28
4.1 L'entalpia e il processo di Joule-Thomson.	29
4.2 Relazioni di Maxwell	30
4.3 Funzioni estensive e relazioni di Gibbs-Duhem	30
4.4 Funzioni intensive	31
5 Condizioni per l'equilibrio e stabilità	32

5.1	Equilibrio multifase	32
5.2	Stabilità	34
5.3	Le reazioni chimiche	36
5.4	Le reazioni chimiche per il gas ideale	37
5.5	Equilibrio di fase e equazione di Clausius-Clapeyron	40
6	Sistemi noti	41
6.1	Gas perfetto	41
6.2	Corpo nero	42
6.3	Gas di Van der Waals	43
7	Appendice A	46
7.1	Il teorema di massimo lavoro	46
8	Appendice B	48
8.1	Il terzo principio della termodinamica	48
9	Esercizi	50
9.1	Esercizi complementari alla teoria	50

Introduzione

Le idee proprie della termodinamica sono nate in relazione alla rivoluzione industriale che ha portato alla creazione delle prime macchine termiche. Alcune domande interessanti a riguardo sono per esempio, come è possibile estrarre lavoro utile dalle risorse naturali che ci circondano? Come è possibile realizzare delle macchine che utilizzino il calore o il movimento del vapore? qual è il massimo rendimento di queste macchine? Queste domande di tipo ingegneristico hanno portato allo sviluppo di una teoria ben più fondamentale delle domande a cui risponde. La termodinamica risulta una teoria in grado di descrivere il comportamento di gas le cui particelle costituenti possono o meno presentare interazione reciproca, questo è comunque solo un accidente storico nel senso che l'interesse per i gas nasce dal fatto che questi sono i sistemi con cui è più facile realizzare macchine termiche. Il motivo per cui la termodinamica è interessante non è certamente perché è in grado di descrivere sistemi con molte particelle, la vera forza della termodinamica è che tramite un'unica struttura è in grado di descrivere tutti i sistemi fisici indipendentemente dalla natura delle interazioni tra le particelle che li costituiscono. La termodinamica è inoltre in grado di ricavare relazioni generali tra le grandezze misurabili macroscopiche. Chiaramente pagheremo la generalità delle affermazioni che siamo in grado di fare, queste saranno infatti poco precise e spesso incomplete, per esempio nel caso della radiazione di corpo nero sarà possibile dimostrare che l'energia della radiazione elettromagnetica all'equilibrio termodinamico è uguale a una costante per una potenza della temperatura: sarà possibile determinare l'esponente della temperatura ma non avremo modo di determinare la costante moltiplicativa che resterà da misurare sperimentalmente.

Vogliamo esporre la termodinamica così come è nata intorno all '800 ovvero tramite osservazioni sperimentali sui sistemi fisici (macroscopici). Per questo motivo non faremo riferimento alla meccanica microscopica che (come oggi sappiamo) governa i processi di cui ci occupiamo.

**mi piace amico, non so cosa sia
questa entropia di cui parli**



rendimento di 0.02% goes brrr

Figura 1: Un meme serio

1 Base intuitiva della termodinamica

Le grandezze di cui si occupa la termodinamica sono quantità macroscopiche che emergono dalla dinamica microscopica, le grandezze macroscopiche sono però molto difficili da definire a partire dalle variabili con cui descriviamo la dinamica microscopica, è infatti difficile immaginare una definizione di temperatura o di pressione a partire dalle coordinate e dai momenti dei costituenti che compongono un sistema termodinamico. Più spesso daremo definizioni implicite o caratterizzazioni che ci forniranno tutto ciò di cui abbiamo bisogno per proseguire con la teoria.

Stati termodinamici All'interno della teoria Newtoniana della meccanica classica, lo stato di un sistema è individuato specificando la posizione e i momenti dei corpi che costituiscono il sistema. Come abbiamo visto la termodinamica vuole occuparsi di sistemi con un grande numero di particelle, la strada di assegnare tutte le coordinate e tutti i momenti non è quindi percorribile, scegliamo quindi di chiamare stato termodinamico una configurazione del sistema che è descrivibile tramite poche variabili, chiamiamo poi di equilibrio uno stato A tale che il se il sistema non viene influenzato dall'esterno allora questo rimane nello stato A . Osserviamo che quando diciamo che il sistema rimane nello stato A intendiamo che le poche variabili

che lo individuano rimangono costanti, questo porta alla distinzione tra stato microscopico (individuato dalle coordinate e dai momenti di tutti i componenti) e stato macroscopico (individuato da poche variabili). Chiaramente a ogni stato macroscopico corrispondono molti stati microscopici e anche in uno stato di equilibrio il sistema passa attraverso molti stati microscopici rimanendo nello stesso stato macroscopico.

Una osservazione molto profonda e non chiara è che per descrivere in modo completo la termodinamica di un sistema sia sufficiente considerare solo gli stati di equilibrio, nel seguito quindi ci limitiamo a considerare solo questi e come un sistema passa da uno stato di equilibrio a un altro.

Trasformazioni tra stati di equilibrio termodinamico In generale quando un sistema compie una trasformazione tra stati di equilibrio termodinamico non passa necessariamente solo attraverso stati di equilibrio, per esempio il sistema costituito da un palloncino e dall'aria all'interno di una stanza può passare dallo stato di palloncino gonfio e annodato allo stato di palloncino snodato e sgonfio attraversando stati in cui si sgonfia violentemente che non sono di equilibrio termodinamico. Il generale vale che se un sistema passa da uno stato all'altro molto lentamente allora in ogni stato ha la possibilità di riequilibrarsi e di fatto possiamo considerare che la trasformazione avvenga solo attraverso stati di equilibrio termodinamico. Chiamiamo queste trasformazioni *quasistatiche*, la condizione di quasistaticità dipende dal sistema e dai tempi caratteristici che questo impiega a riequilibrarsi, questi tempi possono essere stimati per esempio in un gas considerando la velocità del suono in questo che corrisponde alla velocità con cui le disomogeneità del sistema si ridistribuiscono portando all'equilibrio. Così come abbiamo detto che per descrivere la termodinamica di un sistema sia sufficiente considerare gli stati di equilibrio è anche vero che per studiare la termodinamica di un sistema è sufficiente considerare le trasformazioni quasistatiche tra questi.

Osserviamo che un processo quasistatico può essere studiato come una successione di processi infinitesimi che portano il sistema da uno stato di equilibrio a un altro infinitesimamente vicino.

Un'altra proprietà fondamentale che ci interessa riguardo i processi termodinamici, è la loro reversibilità: chiamiamo un processo *reversibile* se è possibile percorrerlo al contrario passando dagli stessi stati termodinamici del sistema e dell'ambiente, in questa definizione quando si dice sistema e ambiente si intende che tutto l'universo ripercorre gli stessi stati al contrario: non ha infatti senso definire un processo reversibile riferendosi solo al sistema ignorando l'ambiente.

Nel seguito di questa dispensa per comodità diremo che un processo è reversibile considerando solo il sistema se esiste una trasformazione reversibile di tutto l'universo che ammette il processo del sistema come sottoprocesso.

Chiaramente un processo quasistatico può essere non reversibile (per esempio sistemi con attrito tra i suoi componenti). Nella maggior parte dei sistemi, quelli per esempio in cui il processo coinvolge scambi di calore, un processo reversibile è anche quasistatico. Infatti due corpi per scambiare calore in modo reversibile devono avere approssimativamente la stessa temperatura e quindi lo scambio di calore avviene in modo infinitamente lento. Ci sono delle eccezioni molto esotiche: per esempio sistemi magnetici in cui si cambia improvvisamente la direzione del campo magnetico, se si considera un sistema composto da dipoli magnetici allineati con un campo magnetico in modo da essere nello stato di equilibrio nel minimo dell'energia, è possibile invertire il campo magnetico in modo sufficientemente veloce da non permettere ai dipoli di invertire la loro direzione. A seguito di tale trasformazione i dipoli si trovano in una situazione di equilibrio perché l'interazione con i dipoli vicini impedisce che il singolo dipolo si inverta, la trasformazione è comunque reversibile in quanto è possibile compierla al contrario e tornare nello stato iniziale. In questa dispensa trascureremo esempi come questi e assumeremo che valga l'implicazione

$$\text{reversibile} \implies \text{quasistatica}$$

2 Energia

Iniziamo questo capitolo con una osservazione nata dall'ingegneria e dalla volontà di estrarre lavoro: esistono solo due modi di scambiare energia, cioè il lavoro e il calore. Questa può essere presa come definizione di calore: *tutto ciò che rimane dall'energia dopo aver tolto il lavoro*. Riteniamo più significativo assumere una nozione intuitiva di calore scambiato, comune a tutti, e elevare l'osservazione che questi siano i due soli modi possibili di scambiare energia al livello di *primo principio della termodinamica*. Riconosciamo comunque che esiste qualcosa che distingue termodinamicamente il lavoro dal calore. Infatti ogni volta che chiamiamo 'lavoro' un qualche scambio di energia possiamo trovare un parametro del sistema che è variato in modo da avere che la quantità di lavoro scambiato sia proporzionale alla variazione di questo parametro (almeno per variazioni infinitesime). A questo proposito possiamo introdurre il concetto di coordinata termodinamica generalizzata X che corrisponde all'idea di una qualunque coordinata meccanica o di altra natura tale che esista una f , detta forza generalizzata per cui si può scrivere

$\delta L = f dX$, ad esempio il volume di una scatola che contiene un gas a cui possiamo associare la pressione come forza generalizzata, la lunghezza di un elastico per cui la forza generalizzata è semplicemente la tensione, i campi elettrici e magnetici applicati a un oggetto con suscettività elettrica o magnetica non nulla per cui la forza generalizzata è data dalla polarizzazione e dalla magnetizzazione. Un altro esempio che tratteremo è quello di lavoro chimico, se consideriamo un sistema con diverse specie chimiche che possono ricombinarsi tra di loro possiamo considerare le coordinate generalizzate date dai numeri N_i di particelle presenti di ciascuna specie, indichiamo la forza generalizzata con μ_i (detto potenziale chimico), questa grandezza varia da una specie chimica a un'altra e in generale dipende dalla temperatura e da altri parametri.

Al contrario per il calore non esiste una grandezza analoga alle X e si ha uno scambio di calore tra due corpi solo se questi sono a contatto.

Spesso ci interesseremo di sistemi costituiti da gas all'interno di scatole per cui possiamo scrivere

$$dU = \delta Q - p dV + \mu dN$$

Introduciamo qui una notazione molto utile, utilizziamo il simbolo d per indicare il differenziale, cosiddetto esatto, di una funzione di stato, usiamo invece il simbolo δ per indicare una quantità infinitesima che non può essere vista come la differenza tra i valori di una funzione calcolata in uno stato e in uno stato molto vicino a questo, chiamiamo questa quantità un differenziale inesatto. Il calore per esempio non è una funzione di stato ovvero se abbiamo un sistema che passa da uno stato A a uno stato B passando attraverso un processo (quasistatico) γ , per calcolare la quantità di calore assorbita dal sistema è necessario conoscere l'intero percorso γ mentre se siamo interessati alla variazione di energia interna è sufficiente conoscere l'energia negli stati A e B .

Osserviamo già adesso che quando si considerano i differenziali di funzioni di stato è possibile usare tutti gli strumenti matematici forniti dall'analisi di una o più variabili reali in un senso che sarà più chiaro nel seguito, questo non è possibile per i differenziali inesatti, parte del lavoro sarà quindi cercare di esprimere i differenziali inesatti in termini di differenziali esatti, per il lavoro questo è stato praticamente già fatto introducendo l'idea di coordinate e forze generalizzate.

2.1 Il principio zero e la temperatura empirica

Iniziamo trattando la prima quantità di interesse per i sistemi macroscopici ovvero la temperatura. Si possono seguire due strade diverse, la prima

consiste nel dare una definizione operativa: la temperatura è la grandezza fisica che si misura con un termometro graduato secondo la scala di Kelvin.

¶ questo punto possiamo considerare la seguente osservazione sperimentale: se due corpi sono alla stessa temperatura allora non scambiano calore in modo spontaneo, mentre un corpo a temperatura più alta naturalmente cede calore a un corpo a temperatura più bassa, questo enunciato viene elevato al ruolo di principio zero della termodinamica. Potremmo invece considerarlo come una parziale caratterizzazione di temperatura e usarlo per dare una definizione assiomatica della temperatura, notiamo che comunque questo definisce solo un ordinamento tra i corpi, questa definizione dovrà quindi attendere per essere completata. In letteratura una scala di temperatura definita usando il solo principio zero (e che rappresenta quindi un ordinamento intuitivo tra corpi) è detta *scala di temperatura empirica*. Le scale Kelvin, Celsius e Fahrenheit sono tutti esempi di scale di temperatura empiriche. È fondamentale sottolineare come il principio zero e quindi la definizione di temperatura empirica riguardino solamente proprietà macroscopiche dei corpi (in particolare il calore scambiato) e non diano nessuna informazione sull'aspetto microscopico.

3 Entropia

Cominciamo questo capitolo con una semplice osservazione sperimentale: dato un sistema fisico e due suoi stati (di equilibrio termodinamico), chiamiamoli A e B , se è possibile compiere una trasformazione adiabatica (ovvero che non comporti scambio di calore con l'ambiente esterno) che porti da A a B non è detto che sia possibile andare da B ad A con una trasformazione adiabatica. Quindi deve esistere una funzione che caratterizza gli stati di equilibrio e che li ordina secondo questa relazione.

Enunciamo il secondo principio: esiste una funzione che chiamiamo entropia e indichiamo con la lettera S che associa ad ogni stato di equilibrio un valore reale e scegliamo per convenzione che S non decresce seguendo un processo adiabatico. Se è possibile compiere una trasformazione adiabatica da A a B allora $S_b \geq S_a$, se non è possibile andare in modo adiabatico da B ad A allora vale $S_b > S_a$. Per esempio se abbiamo un gas contenuto in una scatola divisa da un setto in due regioni e il gas si trova a densità diverse nelle due regioni allora è possibile rimuovere adiabaticamente il setto e lasciare che il gas si mescoli e raggiunga una densità uniforme, non è possibile però fare il contrario, il questo caso vale la disuguaglianza stretta. Passiamo adesso ad argomenti apparentemente scorrelati dal concetto di entropia.

3.1 Enunciati di Clausius e di Kelvin

L'enunciato di Clausius afferma in modo molto preciso una banale evidenza sperimentale:

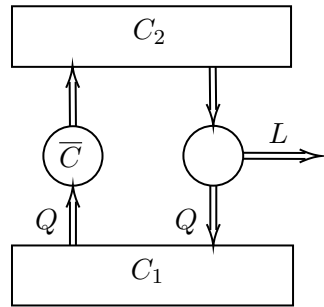
è impossibile realizzare una trasformazione termodinamica il cui unico risultato sia quello di far passare del calore da una sorgente a temperatura inferiore a una a temperatura superiore.

Notiamo che questo può essere elevato al ruolo di secondo principio della termodinamica o può essere incluso nella definizione assiomatica di temperatura specificando il verso con cui sono ordinati i corpi, rimane comunque da stabilire una scala e uno zero. Avendo in questa trattazione già scelto convenzionalmente la scala di Kelvin per la temperatura, propendiamo per la prima scelta, vedremo nel seguito come questo enunciato sia un'affermazione non banale sulla Natura.

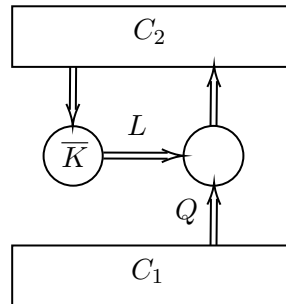
Una formulazione equivalente ma più maneggevole per lo sviluppo della teoria dell'enunciato di Clausius è data dall'enunciato di Kelvin: *è impossibile realizzare un processo termodinamico il cui unico risultato sia quello di estrarre lavoro da una sorgente di calore.*

Vediamo adesso che i due enunciati sono equivalenti:

$K \implies C$. Supponiamo per assurdo di avere una macchina termica (che chiamiamo anti-Clausius e indichiamo con il simbolo $\bar{C}$) che è in grado di trasportare calore da un corpo C_1 a temperatura minore verso un corpo C_2 a temperatura maggiore. È sempre possibile costruire una macchina termica che compie un processo il cui unico risultato sia estrarre calore da C_2 e produrre lavoro rilasciando una quantità di calore Q al corpo C_1 . Un esempio di macchina termica realizzabile sperimentalmente che svolge questo compito è il ciclo di Carnot, che analizzeremo in dettaglio in seguito. È quindi possibile collegare la macchina anti-Clausius in modo da trasferire una quantità di calore Q da C_1 a C_2 . Considerando l'insieme delle due macchine e del corpo C_1 come un'unica macchina termica abbiamo costruito una macchina anti-Kelvin che estrae dal corpo C_2 del calore e produce lavoro.



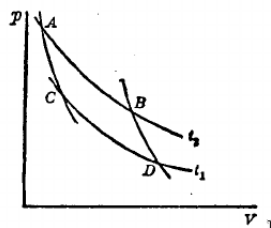
$C \Rightarrow K$. Consideriamo un corpo C_1 a temperatura minore e un corpo C_2 a temperatura maggiore supponiamo di avere una macchina anti-Kelvin in grado di estrarre calore dal corpo C_2 e produrre lavoro come unico risultato. È sempre possibile costruire una macchina frigorifera che è in grado, se le viene fornito del lavoro, di trasferire del calore dal corpo C_1 a C_2 . Collegando quindi la macchina anti-Kelvin al frigorifero è possibile fornire il lavoro necessario per far funzionare il frigorifero e quindi l'insieme delle due macchine costituisce una macchina anti-Clausius



□

3.2 Il ciclo di Carnot

Consideriamo un fluido i cui stati si possono rappresentare in un diagramma (V, p) e un ciclo termodinamico costituito da due adiabatiche e due isoterme rispettivamente alle temperature t_1 e t_2 (stiamo utilizzando una qualunque scala di temperatura empirica che abbiamo definito con il principio zero, per sottolineare questa generalità usiamo la notazione t invece della più comune T).



Allora AB , CD sono i due rami di isoterma alle temperature t_2, t_1 e AC , BD i due rami di adiabatrica. La trasformazione ciclica $ABDCA$ prende il nome di *ciclo di Carnot*.

Vediamo come questo ciclo si realizza nella pratica: supponiamo che il fluido si trovi dentro un cilindro chiuso da un pistone. Prendiamo $t_2 > t_1$. Supponiamo che all'inizio il fluido si trovi a pressione p_A e volume V_A e sia a contatto con una sorgente a temperatura t_2 (la sorgente è così grande che scambiando calore con il fluido la sua temperatura non cambia sensibilmente). Mantenendo il contatto con la sorgente t_2 alziamo il pistone molto lentamente, in modo tale da aumentare reversibilmente il volume fino a raggiungere il valore V_B . Mettiamo ora il cilindro in un contenitore isolante termico e ne aumentiamo il volume reversibilmente fino a raggiungere il volume V_D . Il fluido si trova ora alla temperatura t_1 . Poniamolo ora a contatto con una sorgente a temperatura t_1 e comprimiamolo reversibilmente fino a che il suo volume non sia diminuito al valore V_C . Infine rimettiamo il fluido nel contenitore isolante e lo comprimiamo finché non torna al volume V_A .

Durante l'espansione isotermica AB il sistema assorbe una quantità di calore Q_2 dalla sorgente t_2 , mentre durante la compressione isotermica DC cede una quantità di calore Q_1 dalla sorgente t_1 . La quantità di calore assorbito dal sistema durante il ciclo è quindi $Q_2 - Q_1$, che secondo il primo principio applicato a un ciclo deve essere anche uguale al lavoro compiuto dal fluido $L = Q_2 - Q_1$. Definiamo il rendimento $\eta = \frac{L}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$.

3.3 La temperatura termodinamica assoluta

Abbiamo introdotto il ciclo di Carnot: questo compie una quantità di lavoro L durante un ciclo, assorbendo una quantità di calore Q_2 dalla sorgente a temperatura t_2 e cedendo una quantità di calore Q_1 alla sorgente a temperatura inferiore t_1 . Diremo che il ciclo di Carnot lavora tra le temperature t_1 e t_2 . Consideriamo ora un qualunque motore che lavora tra le temperature t_1 e t_2 dove $t_2 > t_1$, durante ogni ciclo compie una quantità di lavoro L , assorbe Q_2 da t_2 , cede Q_1 a t_1 .

Dimostriamo che se $L > 0$ allora $Q_2 > 0$ e $Q_1 > 0$. Se $Q_1 \leq 0$, cioè il fluido assorbe calore dalla sorgente t_1 , allora dopo aver eseguito un ciclo posso mettere a contatto la sorgente t_2 con la sorgente t_1 , in modo tale che la sorgente t_1 assorba nuovamente una quantità Q_1 di calore: in questo modo la sorgente t_1 rimane inalterata. L'unico risultato di questa trasformazione è quella di trasformare una quantità $Q_2 - Q_1$ di calore in lavoro (il fluido compie una trasformazione ciclica e la sorgente t_1 rimane inalterata): questo è in contraddizione con il postulato di Kelvin. Quindi $Q_1 > 0$. Inoltre per il primo principio $L = Q_2 - Q_1$ e quindi $Q_2 > 0$.

Consideriamo ora un secondo motore che lavora sempre tra le stesse temperature t_1, t_2 e con le quantità L', Q'_1, Q'_2 . Dimostreremo:

1. Se il primo motore è reversibile allora $\frac{Q_2}{Q_1} \geq \frac{Q'_2}{Q'_1}$.
2. Se anche il secondo motore è reversibile allora $\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{Q'_2}{Q'_1}$.

Dimostriamo la 1). Approssimiamo il rapporto $\frac{Q_2}{Q_1}$ con un numero razionale $\frac{N'}{N}$. Consideriamo un processo costituito da N' cicli del secondo motore e da N cicli a rovescio del primo motore. Durante questo processo:

$$\begin{aligned} L_{totale} &= N'L' - NL \\ Q_{2,totale} &= N'Q'_2 - NQ_2 \\ Q_{1,totale} &= N'Q'_1 - NQ_1 \\ L_{totale} &= Q_{2,totale} - Q_{1,totale} \end{aligned}$$

ma per come abbiamo scelto N, N' vale

$$\begin{aligned} Q_{2,totale} &= 0 \\ L_{totale} &= -Q_{1,totale} \end{aligned}$$

quindi per il postulato di Kelvin $L_{totale} \leq 0$ e quindi $Q_{1,totale} \geq 0$. Quindi $N'Q'_1 \geq NQ_1$ e ricordando che tutte le quantità sono positive $\frac{Q_2}{Q_1} \geq \frac{Q'_2}{Q'_1}$.

Per dimostrare la 2) basta invertire il ruolo dei due motori e si ottiene la disuguaglianza opposta. Enunciamo il teorema appena dimostrato nel modo seguente: *se si hanno diversi motori termici, alcuni dei quali reversibili, che compiono cicli tra le stesse temperature t_1 e t_2 , tutti i motori reversibili hanno lo stesso rendimento, mentre quelli non reversibili hanno rendimenti minori o uguali di quelli dei motori reversibili.*

Per un ciclo reversibile che opera tra le temperature t_1, t_2 possiamo quindi scrivere $\frac{Q_2}{Q_1} = f(t_1, t_2)$. Dove $f(t_1, t_2)$ è una funzione universale delle sole due temperature.

Dimostriamo ora che la funzione $f(t_1, t_2)$ ha la seguente proprietà:

$$f(t_1, t_2) = \frac{f(t_0, t_2)}{f(t_0, t_1)}$$

Siano A_1 e A_2 due motori ciclici reversibili che lavorano tra le temperature t_0, t_1 e t_0, t_2 rispettivamente. I due motori assorbono le quantità di calore Q_1, Q_2 dalle sorgenti t_1, t_2 rispettivamente. Facciamo per semplicità l'ipotesi che i due motori siano scelti in modo tale da cedere la stessa quantità di calore Q_0 alla temperatura t_0 . Allora $\frac{Q_1}{Q_0} = f(t_0, t_1)$, $\frac{Q_2}{Q_0} = f(t_0, t_2)$ e quindi $\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{f(t_0, t_2)}{f(t_0, t_1)}$. Basta ora considerare un processo composto da un ciclo diretto del motore A_2 e un ciclo alla rovescia del motore A_1 . In questo processo composto la sorgente t_0 rimane inalterata, la sorgente t_2 cede una quantità Q_2 di calore, la sorgente t_1 riceve una quantità Q_1 di calore. Questo processo composto è reversibile e quindi possiamo scrivere $\frac{Q_2}{Q_1} = f(t_1, t_2)$.

Poiché la temperatura t_0 è arbitraria, possiamo tenerla costante e definire una funzione $Kf(t_0, t) = \theta(t)$ e quindi $\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\theta(t_2)}{\theta(t_1)}$. Fino ad ora abbiamo fatto uso di una temperatura empirica t arbitraria: possiamo quindi scegliere di usare $\theta(t)$ stessa come temperatura. Attenzione però: la scala $\theta(t)$ è determinata a meno di un fattore moltiplicativo arbitrario K . Se si sceglie di porre uguale a 100 la differenza tra la temperatura di ebollizione e la temperatura di congelamento dell'acqua alla pressione di un'atmosfera si ottiene la scala Kelvin. Una scala di temperatura così definita si dice *scala termodinamica assoluta delle temperature*.

Esercizio 3.1. Possiamo definire una nuova scala di temperatura usando il gas di perfetto: $\mathcal{T} = \frac{pV}{Nk}$, dove k è una qualunque costante. Dimostrare che questa nuova scala è una scala termodinamica assoluta. La costante k che rende questa scala la scala di Kelvin si chiama costante di Boltzmann.

3.4 Integrale di Clausius

I due enunciati sopra esposti costituiscono una base teorica elegante da cui iniziare, vogliamo adesso vedere una formulazione dei due enunciati utile per lo sviluppo della teoria, per far ciò introduciamo l'integrale di Clausius: dato un sistema che compie un processo termodinamico quasistatico e ciclico γ ovvero tale che lo stato finale coincida con lo stato iniziale, consideriamo

la quantità

$$\oint_{\gamma} \frac{\delta Q}{T}$$

in cui δQ è la quantità di calore assorbita dal sistema durante un processo infinitesimo che costituisce il processo totale γ e T è la temperatura a cui si trova il sistema durante questo scambio di calore infinitesimo. Osserviamo che l'ipotesi di quasistaticità è necessaria per avere una temperatura definita per il sistema in ogni punto della trasformazione. Mostriamo che gli enunciati di Clausius e di Kelvin implicano la seguente disuguaglianza per ogni sistema e per ogni processo ciclico e quasistatico

$$\oint_{\gamma} \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

Dimostrazione. Chiamiamo S il sistema che va in contro alla trasformazione γ . Immaginiamo di discretizzare il processo in modo che gli scambi di calore del sistema con l'ambiente avvenga tramite n processi di scambio con sorgenti di calore a temperature $T_1, \dots, T_n$ che consistono nello scambio di quantità di calore che indichiamo con $Q_1, \dots, Q_n$, seguendo la convenzione scelta le Q saranno positive se vengono assorbite dal sistema S e negative altrimenti. Il teorema si riduce quindi a dimostrare che

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

Introduciamo una sorgente di calore ausiliaria a temperatura T_0 arbitraria e n macchine termiche di Carnot $C_1, \dots, C_n$ che lavorano tra le temperature $T_1, \dots, T_n$ e T_0 in modo che la macchina C_i ceda una quantità di calore Q_i alla sorgente a temperatura T_i , si intende che alcune di esse possono essere delle macchine che producono lavoro e altre possono essere dei frigoriferi che necessitano del lavoro per trasferire calore. Durante il processo che coinvolge la macchina C_i la sorgente a temperatura T_0 cede una quantità di calore

$$Q_{0,i} = \frac{T_0}{T_i} Q_i$$

Consideriamo adesso di eseguire un ciclo di ciascuna delle macchine termiche e poi il ciclo γ del sistema. Per costruzione ciascuna delle sorgenti a temperatura T_i assorbe una quantità nulla di calore, la sorgente a temperatura T_0 cede invece in totale

$$Q_0 = \sum_i Q_{0,i} = T_0 \sum_i \frac{Q_i}{T_i}$$

Osserviamo adesso il sistema costituito da S e dalle macchine $C_1, \dots, C_n$, questo estrae una quantità di calore Q_0 dalla sorgente a temperatura T_0 e

lo trasforma in lavoro, l'enunciato di Kelvin esclude la possibilità che questa quantità sia positiva, si conclude quindi che deve essere

$$Q_0 = \sum_i Q_{0,i} = T_0 \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

per l'arbitrarietà della partizione del cammino γ considerato possiamo concludere che vale

$$\oint_{\gamma} \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad \square$$

Consideriamo adesso il caso in cui il processo seguito dal sistema sia reversibile, possiamo considerare il processo inverso che indichiamo con $-\gamma$, lungo questo processo tutti gli scambi di calore avvengono al contrario mentre le temperature a cui avvengono sono le stesse del ciclo γ , si ha quindi

$$\oint_{-\gamma, rev.} \frac{\delta Q}{T} = - \oint_{\gamma, rev.} \frac{\delta Q}{T}$$

applicando il teorema al processo $-\gamma$ si conclude quindi che per ogni sistema e per ogni processo (quasistatico) reversibile e ciclico vale

$$\oint_{\gamma} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Considerando un sistema e due suoi stati A e B collegati da due processi γ_1 e γ_2 reversibili che partendo da A arrivano in B , possiamo osservare che è possibile invertire uno dei due processi e costruire un processo ciclico reversibile per cui si ha

$$\int_{\gamma_1} \frac{\delta Q}{T} - \int_{\gamma_2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{\gamma_1} \frac{\delta Q}{T} + \int_{-\gamma_2} \frac{\delta Q}{T} = \oint_{\gamma_1 - \gamma_2} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Dall'arbitrarietà dei due processi considerati concludiamo che l'integrale di Clausius lungo un processo reversibile è indipendente dal processo in sé e dipende solo dagli stati iniziale e finale, in seguito indicheremo quindi

$$\int_{\gamma, rev.} \frac{\delta Q}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

Consideriamo adesso un qualunque processo quasistatico γ che collega due stati A e B e un altro processo reversibile γ_{rev} sempre da A a B , possiamo invertire il processo reversibile e trovare applicando il teorema si trova

$$\int_{\gamma} \frac{\delta Q}{T} - \int_A^B \frac{\delta Q}{T} = \int_{\gamma} \frac{\delta Q}{T} - \int_{\gamma_{rev}} \frac{\delta Q}{T} = \int_{\gamma} \frac{\delta Q}{T} + \int_{-\gamma_{rev}} \frac{\delta Q}{T} = \int_{\gamma - \gamma_{rev}} \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

$$\int_{\gamma} \frac{\delta Q}{T} \leq \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \quad (1)$$

Consideriamo quindi due stati A e B tali che B sia adiabaticamente accessibile da A , a questo punto della trattazione abbiamo un modo di esprimere questa condizione: esiste una trasformazione γ da A a B tale che $\delta Q = 0$ per tutti i punti della trasformazione. Possiamo quindi osservare che

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \geq \int_{\gamma} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

essendo l'integrale a sinistra della disuguaglianza dipendente solo dai punti iniziale e finale possiamo introdurre una funzione S , che sarà definita a meno di una costante additiva arbitraria, tale che

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} = S(B) - S(A) \quad (2)$$

quindi nel caso considerato si ha

$$S(B) \geq S(A)$$

Abbiamo quindi trovato una funzione che ha la stessa proprietà che abbiamo richiesto alla funzione entropia, questo vuol dire che la funzione che abbiamo trovato è una possibile funzione di entropia, nel seguito identifichiamo l'entropia con la funzione che abbiamo trovato, che come abbiamo osservato risulta definita a meno di una costante arbitraria, spesso ci interesseranno solo differenze di entropia tra due stati che sono ben definite e possono essere calcolate scegliendo un qualunque processo reversibile tra i due stati e calcolando l'integrale

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

Nel seguito della trattazione sarà utile riferirci al valore di entropia di uno stato, per fare questo immagineremo di fissare a zero l'entropia di uno stato scelto in modo arbitrario, vedremo nel seguito che esiste un modo naturale di fissare completamente l'entropia.

A questo punto ci si potrebbe chiedere se la definizione sia applicabile per tutti i sistemi ovvero se per ogni sistema fisico e per ogni due suoi stati di equilibrio sia possibile realizzare una trasformazione reversibile che li collega, la risposta è che questo non è in generale possibile, un sistema che presenta dell'attrito tra le sue parti è destinato ad avere delle trasformazioni che

non possono essere compiute in modo reversibile. Una possibile soluzione è considerare processi reversibili immaginari ad esempio considerare lo stesso sistema eliminando l'attrito, questa strada presenta chiaramente il problema che il sistema deve essere modificato e quindi di fatto si calcola la variazione di entropia di un altro sistema e non del sistema originario a cui siamo interessati. Vedremo che sarà possibile dare una soluzione più soddisfacente una volta che avremo dimostrato l'additività dell'entropia.

Se avessimo un sistema composto da più corpi potremmo ripetere il ragionamento seguito considerando come sistema un singolo corpo alla volta e concludere che per ognuno di essi si può identificare la variazione di entropia con

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

Si può quindi considerare l'entropia come una proprietà dei corpi oltre che come una proprietà degli stati, quest'ultima sarà semplicemente la somma delle entropie dei corpi costituenti il sistema in quello stato.

3.5 Sistemi dissipativi e non dissipativi

Questa affermazione sull'additività dell'entropia può sembrare banale, e può sembrare la scelta naturale da fare nel definire l'entropia di un sistema composto ma vedremo che in realtà questa è l'unica possibilità che abbiamo se vogliamo mantenere l'identificazione dell'entropia che abbiamo trovato nel paragrafo precedente.

Ragionando sulla proprietà di additività dell'entropia si giunge subito alla distinzione dei sistemi in due classi: come suggerisce esplicitamente il titolo vogliamo distinguere se un sistema è in qualche senso in grado di dissipare.

Consideriamo in generale un sistema S all'equilibrio termodinamico alla temperatura T costituito da più sottosistemi S_i , tutti alla temperatura T , che compie un processo adiabatico ovvero il sistema totale S non scambia calore con l'ambiente esterno, questo in generale non impone nessun vincolo sul calore assorbito dai sottosistemi S_i . Due sottosistemi potrebbero trasferirsi calore oppure si potrebbe "generare" calore tramite dell'attrito, per esempio sfregando le mani l'una contro l'altra entrambe assorbono calore anche se il sistema complessivo delle due mani non riceve calore dall'esterno.

In generale è facile vedere che, detta δQ_i la quantità di calore assorbita dal sottosistema S_i , per un processo adiabatico vale $\sum_i \delta Q_i \geq 0$, la dimostrazione si basa sul fatto che l'unico modo di scambiare energia è tramite scambio di calore o di lavoro e che dunque se fosse possibile un processo in

cui si verifica la disuguaglianza opposta si potrebbe creare un processo che genera lavoro da una singola sorgente di calore contraddicendo l'enunciato di Kelvin.

Osserviamo che come nel caso del teorema sull'integrale di Clausius possiamo considerare il caso di processo adiabatico e reversibile e concludere che la stessa disuguaglianza vale per il processo stesso e per il processo inverso in cui $Q_i \mapsto -Q_i$ da cui concludiamo che vale $\sum_i \delta Q_i = 0$.

Abbiamo visto che in qualche modo la possibilità di avere una disuguaglianza stretta è collegata a processi dissipativi come l'attrito oppure a processi chimici esotermici. Questo motiva la seguente definizione: chiamiamo un sistema S composto da più corpi o da più sottosistemi S_i non dissipativo se durante un qualunque processo quasistatico e adiabatico si ha $\sum_i \delta Q_i = 0$.

Un sistema dissipativo sarà invece un sistema che ammette dei processi adiabatici e quasistatici in cui vale la disuguaglianza stretta.

Una semplice generalizzazione della proposizione dimostrata prima è la seguente: dato un sistema S composto da sottosistemi S_i , se questo compie un processo in cui assorbe una quantità di calore δQ , detta δQ_i la quantità di calore assorbita da S_i si ha

$$\sum_i \delta Q_i \geq \delta Q$$

In particolare per processi reversibili e per sistemi non dissipativi vale $\sum_i \delta Q_i = \delta Q$.

Da questo è immediato vedere che la variazione di entropia per sistemi non dissipativi composti da più sottosistemi sia additiva: infatti dall'identificazione scelta, con chiaro significato dei simboli

$$\Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} = \int_A^B \frac{\sum_i \delta Q_i}{T} = \sum_i \Delta S_i$$

A questo punto possiamo rispondere alla questione che avevamo lasciato in sospeso riguardo la possibilità di calcolare la variazione di entropia per sistemi per cui non è possibile compiere dei processi reversibili: dato un sistema del genere S , che adesso possiamo chiamare dissipativo, è possibile scomporlo in sottosistemi più semplici per cui è possibile applicare la definizione data di entropia e poi sommare i vari contributi. Per esempio se abbiamo un gas in cilindro con un pistone che presenta dell'attrito sulle sue pareti, possiamo scomporre il sistema considerando il sottosistema S_1 del gas e il sottosistema S_2 del pistone, entrambi questi sistemi non presentano problemi per l'applicazione della definizione nel seguente preciso senso: per ogni trasformazione γ (non reversibile del sistema S) possiamo considerare

il processo γ_1 che segue il sistema S_1 e realizzare una trasformazione reversibile dell'universo che abbia come sottoprocesso esattamente il processo γ_1 , questo è possibile ad esempio modificando il sistema S senza modificare il sistema S_1 , per esempio oliando il pistone. A questo punto abbiamo ottenuto un processo reversibile su cui calcolare la variazione di entropia del gas, osserviamo che l'entropia è una funzione di stato quindi aver modificato l'ambiente circostante il sistema S_1 non inficia in alcun modo il calcolo in quanto i due processi considerati portano il sistema S_1 dallo stesso stato iniziale allo stesso stato finale. Possiamo ripetere lo stesso ragionamento per il pistone e affermare che la variazione di entropia totale del sistema è data dalla somma dei due contributi trovati per i sistemi S_1 e S_2 .

Osserviamo che in questo modo abbiamo fatto sparire l'attrito dai nostri calcoli, questo non è un problema in quanto l'attrito non è un corpo quindi non è un possibile sottosistema da considerare: esso è un processo emergente che avviene all'interno del sistema complessivo e in quanto tale sparisce dalla trattazione una volta che si passa a considerare i due sottosistemi.

3.6 Principio di massima entropia

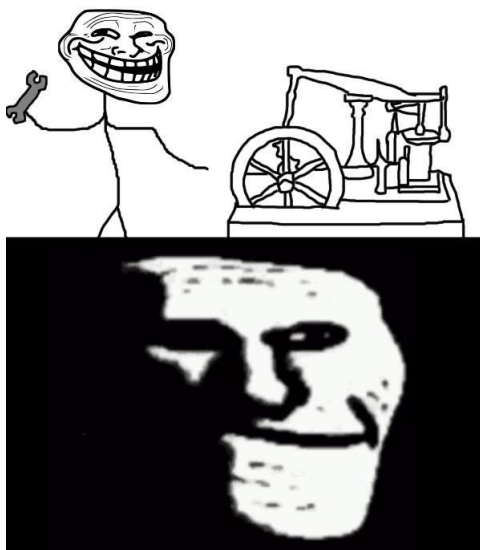
Prima di proseguire con la teoria fermiamoci a interpretare intuitivamente cosa rappresenta l'entropia. La prima caratterizzazione che abbiamo dato afferma che se uno stato B è adiabaticamente accessibile da uno stato A allora l'entropia dello stato B è maggiore di quella dello stato A , se consideriamo quindi un sistema fuori equilibrio isolato dall'esterno, allora questo raggiunge il suo stato di equilibrio in modo adiabatico, quindi l'entropia è aumentata. Se ci fosse un altro stato con entropia maggiore accessibile sotto le condizioni a cui è sottoposto il sistema (ovvero isolato ed altri eventuali vincoli per esempio di volume fissato) allora il sistema esplorando casualmente gli stati accessibili può finire in questo stato e poi non può più tornare nello stato in cui era prima. Quindi il sistema è destinato a finire nello stato di massima entropia a lui accessibile.

In particolare se consideriamo un sistema adiabaticamente isolato con dei vincoli interni per esempio una scatola contenente del gas divisa da un setto fisso, quando rimuoviamo questi vincoli per esempio lasciando il setto libero di muoversi, la configurazione di equilibrio sarà quella che massimizza l'entropia tra tutte le configurazioni compatibili con i vincoli rimasti per esempio quello di volume totale costante, questa configurazione può essere descritta in termini del vincolo rimosso per esempio dalla coordinata del setto. L'entropia all'equilibrio sarà il massimo dell'entropia dei sistemi vincolati al variare del vincolo. Nel caso del setto usando l'additività dell'entropia possiamo concludere che la configurazione di equilibrio si trova

massimizzando l'entropia delle due sezioni di gas al variare della coordinata del setto.

Vedremo che questo principio sarà in grado di darci relazioni quantitative molto utili, l'applicazione di questo principio è chiamata metodo variazionale, per utilizzarlo in modo quantitativo è però necessario esprimere l'entropia in termini di altre variabili. Inoltre la tendenza dei sistemi fisici ad aumentare la propria entropia può essere sfruttata per ottenere del lavoro. Spesso si sente dire che per estrarre la massima quantità di lavoro da un sistema è necessario compiere un processo reversibile: una formalizzazione di questa idea è presentata in Appendice 7.1 ed è dovuta a Callen.

Step 1: Start the Industrial Revolution



3.7 Il differenziale dell'energia interna

Abbiamo visto come sia possibile scrivere il differenziale dell'energia interna di un sistema scomponendolo nella componente di calore assorbito e di lavoro effettuato, siamo ora interessati ad esprimere queste quantità in termini di differenziali di quantità più facili da trattare. Per quanto riguarda il lavoro abbiamo visto come sia possibile introdurre il concetto di coordinata generalizzata e di forza generalizzata scrivendo quindi $\delta L = \sum_i f_i dX_i$. Per quanto riguarda il calore la questione è più delicata, usando 1 e 2 e considerando processi infinitesimi si trova che del tutto in generale

$$\delta Q \leq T dS$$

abbiamo però che per processi reversibili vale per definizione $\delta Q = TdS$, vediamo adesso un interessante risultato:

Teorema. Per un processo quasistatico infinitesimo di un sistema non dissipativo vale che $\delta Q = TdS$ e quindi per un processo quasistatico γ di un sistema non dissipativo vale

$$\Delta S = \int_{\gamma} \frac{\delta Q}{T}$$

La dimostrazione si basa sull'idea di sistemi semplici per cui ogni trasformazione adiabatica sia anche una trasformazione reversibile, l'esistenza di questi sistemi è di fatto un assioma ma la maggior parte dei sistemi di interesse appartengono a questa categoria.

Dimostrazione. Dato un sistema non dissipativo possiamo supporre di suddividerlo in sottosistemi sempre più piccoli fino a ottenere dei sottosistemi semplici per cui si può considerare di scrivere

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{\sum_i \delta Q_i}{T} = \sum_i dS_i = dS$$

la prima uguaglianza vale per l'ipotesi di sistema non dissipativo, la seconda perché i processi dei sottosistemi sono reversibili e la terza per l'additività dell'entropia che vale del tutto in generale.

Dimostrazione alternativa. Per un sistema non dissipativo le quantità di calore scambiato da ogni suo sottosistema sono tali da rendere il processo indistinguibile da un processo reversibile, abbiamo infatti visto che per questi sistemi valgono le stesse conclusioni sui δQ_i che valgono per un processo reversibile. In base a questo si ha che non è possibile distinguere un processo quasistatico di un sistema non dissipativo da un processo reversibile, quindi ogni processo quasistatico di un sistema non dissipativo è reversibile. Dalla definizione di entropia si trova quindi $\delta Q = TdS$. □

Nel seguito discuteremo solo il caso di sistemi non dissipativi o equivalentemente solo il caso di processi reversibili, per questo motivo saremo meno precisi nell'utilizzo delle parole ma in generale a meno che non sia specificato diversamente si intende che i processi considerati sono o si possono assumere reversibili. In questo modo si ha che possiamo sostituire all'interno dell'espressione per il differenziale dell'energia interna il risultato trovato per il differenziale del calore, si trova

$$dU = TdS - \mathbf{f}d\mathbf{X}$$

dove il grassetto indica che possiamo avere diverse coordinate $\{X_1, \dots, X_r\}$ e le corrispondenti forze generalizzate $\{f_1, \dots, f_r\}$ e la notazione corrisponde a un prodotto scalare formale ovvero un'abbreviazione per $\sum_i f_i dX_i$, questa espressione è molto utile in quanto siamo riusciti a esprimere il differenziale esatto dell'energia interna in termini di differenziali esatti delle funzioni di stato (S, X) , a questo punto possiamo semplicemente ricavare le seguenti relazioni

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{\mathbf{X}} = T \quad \left(\frac{\partial U}{\partial X_i}\right)_{S, X_{j \neq i}} = -f_i$$

in cui a pedice si indica per chiarezza quali sono le variabili che si tengono costanti mentre si effettua la derivata parziale.

Dall'espressione trovata sopra è chiaro che si può scrivere almeno in teoria l'energia interna in funzione dell'entropia e delle coordinate X . Ma vale una cosa ancora più forte ovvero siamo riusciti ad identificare le derivate parziali rispetto a queste variabili senza specificare il sistema di cui si tratta: ogni volta che abbiamo un sistema contenuto in un volume V che esercita una pressione p sulle pareti che lo contengono è sempre vero che $p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N}$, per questo motivo le variabili S e X vengono dette le variabili naturali dell'energia interna.

Osserviamo un'altra conseguenza delle relazioni trovate, dall'espressione $f = \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S$ troviamo (conoscendo la funzione $U(S, X)$) una funzione delle variabili X e S che ci fornisce il valore di f . Questo vuol dire che conoscendo S e $\mathbf{X}$ conosciamo l'energia interna, la temperatura e tutte le forze generalizzate, in sostanza conosciamo tutto quello che ci interessa del nostro sistema, in questo senso diciamo che l'insieme delle variabili $(S, \mathbf{X})$ individua lo stato del sistema, come vedremo queste non è l'unico set di variabili che individua unicamente lo stato di un sistema. Per esempio possiamo leggere l'espressione trovata come

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{\mathbf{f}}{T} d\mathbf{X}$$

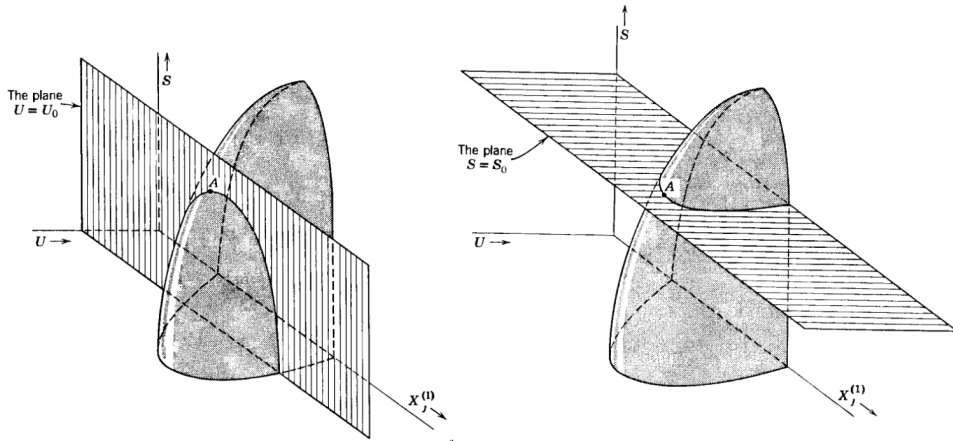
e concludere come prima che l'entropia è una funzione naturale di U e $\mathbf{X}$ e che lo stato di un sistema può essere identificato da $(U, \mathbf{X})$.

Esercizio 3.2. Un cilindro di lunghezza A e sezione L è diviso in due parti da un pistone, in entrambe le cavità sono presenti N moli di gas a temperatura T . Il pistone è collegato da una molla di costante k alla parete. La molla ha lunghezza a riposo $\frac{L}{2}$ e quindi inizialmente il sistema è all'equilibrio. Le pareti del cilindro e il pistone sono adiabatici. Una delle due cavità viene evacuata. Qual è lo stato di equilibrio finale? (*Hint: il gas subisce una trasformazione adiabatica ma non quasistatica, in particolare non ha senso scrivere $\delta W = -pdV$ e quindi neanche la formuletta $pV^\gamma = \text{costante}$*).

3.8 Principio di minima energia

Una formulazione equivalente del principio di massima entropia è quello di minima energia: lo stato di equilibrio di un sistema soggetto a dei vincoli (per esempio di volume totale fissato) tra cui il vincolo entropia totale fissata, è lo stato, compatibile con i vincoli, che minimizza l'energia. Abbiamo visto che l'entropia è una funzione crescente dell'energia essendo $(\frac{\partial S}{\partial U})_{\mathbf{X}} = \frac{1}{T} > 0$. Per esempio consideriamo un contenitore di volume V diviso in due parti da un separatore adiabatico e fisso. Da una parte il sistema consiste in un gas di N_1 particelle con entropia $S(U_1, V_1)$ e analogamente dall'altra parte. Se imponiamo che alla fine della trasformazione l'entropia totale sia la stessa di quella iniziale, all'equilibrio il sistema avrà un'entropia $S(U_{eq}, V) = S(U_1, V_1) + S(U_2, V_2)$. Il principio di massima entropia impone che $S(U_1, V_1) + S(U_2, V_2) \leq S(U_1 + U_2, V_1 + V_2 = V)$ e quindi $S(U_{eq}, V) \leq S(U_1 + U_2, V)$. Poiché S è una funzione monotona crescente dell'energia, concludiamo che $U_{eq} \leq U_1 + U_2$. L'energia totale del sistema raggiunge quindi un minimo se il processo avviene a entropia e volume costanti.

Un'osservazione molto importante è che ogni stato termodinamico di equilibrio può essere caratterizzato contemporaneamente come uno stato di minima energia a entropia fissata o di massima entropia a energia fissata. Questo fatto ci dà delle informazioni importanti su come deve essere fatta geometricamente la curva $S(U, X)$.



Due principi di minima energia e massima entropia suggeriscono due diverse condizioni alle quali può essere soggetto un sistema quando si equilibra: rispettivamente entropia fissata e energia fissata. Consideriamo a titolo di esempio un pistone bloccato che separa in due parti un cilindro contenente

gas e adiabaticamente isolato. Possiamo sbloccare il pistone e lasciar equilibrare il sistema: l'energia si manterrà costante perché il cilindro è isolato e l'entropia raggiungerà un massimo. Oppure possiamo far muovere quasi staticamente e reversibilmente il pistone finché le due cavità non saranno alla stessa pressione: l'entropia si manterrà costante perché il processo è reversibile e l'energia raggiungerà un minimo. Il fatto fondamentale è che il sistema può raggiungere diversi stati finali di equilibrio in base alle conservazioni a cui deve obbedire, però tutti gli stati finali soddisfano sia il principio di minima energia che di massima entropia.

3.9 Grandezze estensive ed intensive

Dato un sistema prendiamo n copie del sistema tutte nello stesso stato termodinamico e mettiamole tutte insieme, queste chiaramente sono all'equilibrio termodinamico: quindi è possibile definire per il sistema totale tutte le grandezze che avevamo per il sistema originario. A questo punto possiamo distinguere due categorie di grandezze: diciamo che una sua grandezza a è intensiva se la a del sistema totale è uguale alla a del sistema originario, ad esempio la temperatura è una grandezza intensiva perché unendo più sistemi alla stessa temperatura questi rimangono alla temperatura dei singoli sistemi. Chiamiamo una grandezza B estensiva se la B del sistema delle n copie è n volte più grande della B del sistema originario. Ad esempio l'energia interna è una grandezza estensiva perché questa è la somma delle energie delle varie copie.

Osserviamo che il differenziale di una grandezza estensiva deve essere la somma di termini della forma adB oppure Bda con a intensivo e B estensivo quindi ricordando il differenziale dell'energia interna e ricordando che la temperatura è una quantità intensiva troviamo che il differenziale dell'entropia è il differenziale di una funzione estensiva, risulta quindi naturale fissare la costante additiva rimasta indeterminata in modo che l'entropia risulti una funzione estensiva. Data una variabile estensiva B di un sistema possiamo in generale affermare che

$$B(\lambda U, \lambda \mathbf{X}) = \lambda B(U, \mathbf{X})$$

se quindi il sistema è costituito da N particelle allora possiamo considerare $\lambda = 1/N$ e otteniamo

$$B(\lambda U, \lambda \mathbf{X}, \lambda N) = \lambda B(U, \mathbf{X}, N) = B\left(\frac{U}{N}, \frac{\mathbf{X}}{N}, 1\right) = \frac{1}{N} B(U, \mathbf{X}, N)$$

quindi possiamo introdurre la notazione per cui data una grandezza estensiva B che indichiamo con una lettera maiuscola, usiamo la stessa lettera

minuscola per indicare $\frac{B}{N}$, possiamo quindi definire la funzione $b(u, v, N) = \frac{1}{N}B(Nu, Nv, N)$, dalle relazioni precedenti si vede però immediatamente che b non dipende da N .

Esercizio 3.3. Per esercizio si dimostri che

$$U = TS - pV + \mu N$$

usando che $s = \frac{S}{N}$ non dipende da N .

3.10 Principio variazionale

Supponiamo di voler studiare un gas limitato in un volume finito da un contenitore, le uniche coordinate di questo sistema sono il volume V del contenitore e il numero N di particelle, a queste associamo rispettivamente la pressione e il potenziale chimico quindi ricordiamo che possiamo scrivere il differenziale dell'energia interna come

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

Consideriamo un contenitore adiabatico di volume V diviso in due parti da un separatore adiabatico, fisso e impermeabile: il gas viene diviso in due parti i cui stati possono essere identificati con (U_1, V_1, N_1) e (U_2, V_2, N_2) . Se supponiamo che $U_1 + U_2 = U$, $V_1 + V_2 = V$ e $N_1 + N_2 = N$, allora quando sblochiamo il separatore e lo rendiamo non adiabatico ci aspettiamo che i due sistemi scambino calore e lavoro (tramite il volume ma non tramite il numero di particelle) fino ad arrivare nello stato di equilibrio per il sistema complessivo (U, V, N) . Per il secondo principio abbiamo che $S(U, V, N) \geq S(U_1, V_1, N_1) + S(U_2, V_2, N_2)$. Dal principio di massima entropia abbiamo inoltre che il valore dell'entropia allo stato di equilibrio $S(U, V, N)$ è uguale al massimo di $S_1(U_1, V_1, N_1) + S_2(U_2, V_2, N_2)$ al variare di U_1, U_2, V_1, V_2 con il vincolo $U_1 + U_2 = U$, $V_1 + V_2 = V$. Cerchiamo quindi il massimo della funzione

$$\begin{aligned} S(U_1, V_1, N_1) + S(U_2, V_2, N_2) = \\ N_1 s(u_1, v_1) + N_2 s(u_2, v_2) = \\ N_1 s(u_1, v_1) + N_2 s\left(\frac{U}{N_2} - \frac{N_1}{N_2}u_1, \frac{V}{N_2} - \frac{N_1}{N_2}v_1\right) \end{aligned}$$

per trovare il punto di massimo imponiamo che le derivate rispetto alle variabili u_1 e v_1 siano nulle, cominciando da u_1

$$N_1 \frac{\partial s}{\partial u}(u_1, v_1) + N_2 \frac{\partial s}{\partial u}\left(\frac{U}{N_2} - \frac{N_1}{N_2}u_1, \frac{V}{N_2} - \frac{N_1}{N_2}v_1\right) \left(-\frac{N_1}{N_2}\right) = 0$$

$$N_1 \frac{1}{T_1} + N_2 \frac{1}{T_2} \left(-\frac{N_1}{N_2} \right) = 0$$

$$T_1 = T_2$$

allo stesso modo si trova $p_1 = p_2$.

Abbiamo quindi trovato le condizioni per l'equilibrio termico e meccanico del sistema usando il principio che se il processo avviene a energia totale e volume totale costanti, l'entropia totale del sistema all'equilibrio, una volta che i separatori sono resi non adiabatici e liberi di muoversi, è uguale al massimo della somma delle entropie dei singoli sottosistemi vincolati con il vincolo di energia totale e volume totale costanti.

Altri risultati simili possono essere trovati tramite l'uso dei cosiddetti potenziali termodinamici di cui parleremo più avanti.

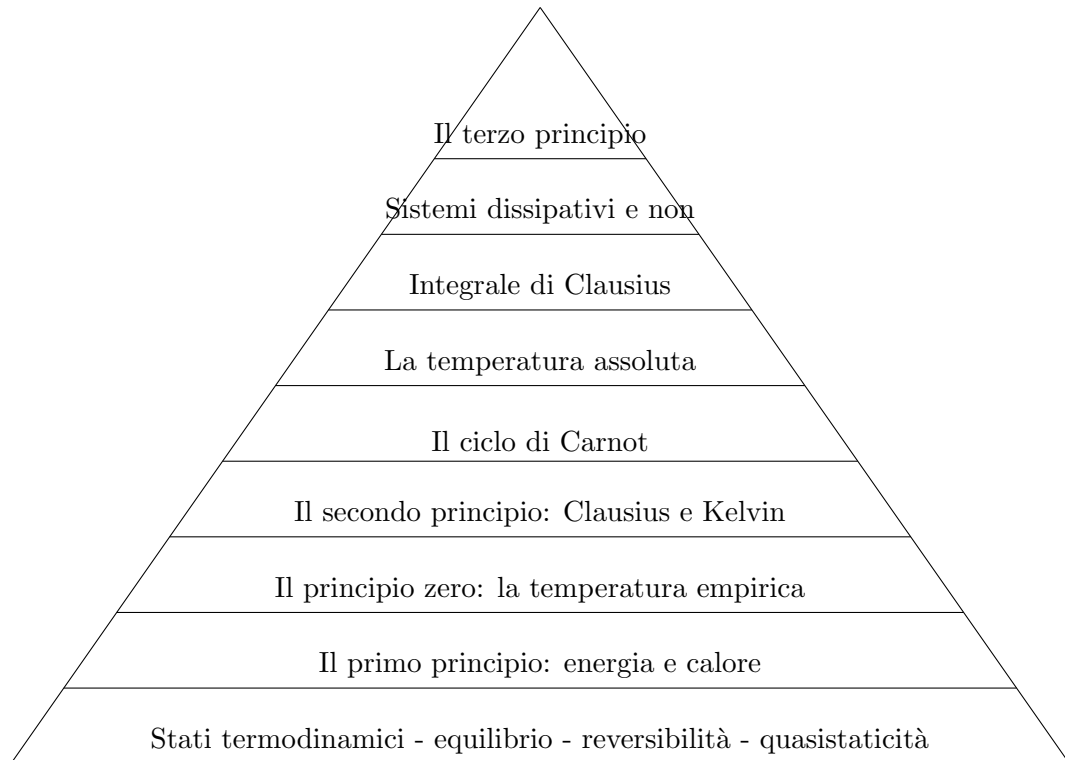


Figura 2: L'unica via logica per presentare la termodinamica

4 Potenziali termodinamici

Abbiamo visto che l'energia interna è naturalmente una funzione dell'entropia del sistema S , del volume V e del numero di molecole che compongono il sistema N_i , dove $i = 1, \dots, r$ e r è il numero di specie che compongono il sistema:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dN_i \quad (3)$$

Spesso però siamo in grado di controllare delle altre variabili, quindi abbiamo la necessità di introdurre degli altri potenziali termodinamici: per ciascuno di essi avremo un corrispondente principio di minimo.

Consideriamo per esempio l'energia libera di Helmholtz $A = U - TS$ che avrà come variabili naturali $A(T, V, N_i)$. Differenziando si ottiene

$$dA = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dN_i$$

Altri esempi di potenziali termodinamici sono l'entalpia $H(S, p, N_i) = U + pV$ e l'energia libera di Gibbs $G(T, p, N_i) = U + pV - TS$.

Abbiamo già visto i principi di massimo per l'entropia e di minimo per l'energia, che possiamo scrivere in forma compatta come:

$$\begin{aligned} (\Delta S)_{E,V,N} &< 0 \\ (\Delta E)_{S,V,N} &> 0 \end{aligned}$$

vale a dire che a energia interna, volume e numero totale di particelle conservati i valori dei vincoli interni sono tali da massimizzare l'entropia. Ci aspettiamo di trovare dei principi di minimo simili per gli altri potenziali:

$$\begin{aligned} (\Delta A)_{T,V,N} &> 0 \\ (\Delta H)_{S,p,N} &> 0 \\ (\Delta G)_{T,p,N} &> 0 \end{aligned}$$

Ma cosa significa che una trasformazione avviene a T conservata? Vediamo per esempio l'enunciato preciso nel caso dell'energia libera di Helmholtz A : *dato un sistema (a volume e numero totale di particelle conservati) in grado di scambiare calore in modo reversibile con un serbatoio a temperatura costante T_r , questo minimizza il valore dell'energia libera di Helmholtz.*

Usiamo il principio di minima energia. La variazione di energia dell'universo sarà data da $(dU + dU^r) \geq 0$, dove dU è la variazione di energia interna del sistema e dU^r è la variazione di energia interna del serbatoio. Visto che $dU^r = T^r dS^r = -T^r dS$, abbiamo che $dU - T^r dS = dA \geq 0$.

Nel caso dell'energia libera di Gibbs G analogamente si avrà: *dato un sistema (a numero totale di particelle conservate) in grado di scambiare calore e volume in modo reversibile con un serbatoio a temperatura e pressione costante, questo minimizza il valore dell'energia libera di Gibbs.*

Un'osservazione importante è che grazie ai potenziali termodinamici è anche possibile calcolare la massima quantità di lavoro estraibile da un sistema in un processo reversibile: per esempio nel caso di un sistema (a volume e numero totale di particelle conservati) in grado di scambiare calore in modo reversibile con un serbatoio a temperatura costante il lavoro estratto durante il processo è dato da $\Delta W = -\Delta(U - U^r) = \Delta A$.

Esercizio 4.1. Dimostrare che per un gas monoatomico ideale l'energia libera di Helmholtz è data da

$$A = NRT \left(\frac{A_0}{N_0 RT_0} - \ln \left(\left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{N}{N_0} \right)^{-1} \frac{V}{V_0} \right) \right)$$

Esercizio 4.2. Un cilindro contiene un pistone interno, da entrambe le parti è presente una mole di gas monoatomico ideale. I muri del cilindro permettono lo scambio di calore e il sistema è immerso in un grande bagno liquido a temperatura T^r . I volumi iniziali sono rispettivamente V_1, V_2 , quelli finali V_1', V_2' dopo aver mosso il pistone in modo reversibile. Quanto lavoro abbiamo estratto? Come cambia l'energia interna dei gas? Questo processo viola il principio di Carnot sull'efficienza? Come cambia l'entropia del sottosistema?

4.1 L'entalpia e il processo di Joule-Thomson.

Il principio di minimo dell'entalpia richiederebbe un sistema (a entropia e numero di particelle conservate, quindi rinchiuso da un contenitore adiabatico) soggetto esternamente a un serbatoio di pressione (come per esempio l'atmosfera). Nei laboratori di chimica, quando una reazione avviene in una provetta, l'atmosfera si comporta sia da serbatoio di pressione che da serbatoio di temperatura: quindi in questo caso sarebbe più opportuno usare l'energia libera di Gibbs. Però l'entalpia può tornare utile in altri contesti: per esempio osserviamo che visto che

$$dH = TdS + Vdp + \mu_1 dN_1 + \dots$$

allora $dH = \delta Q$ se $P, N_1, \dots$ sono costanti. È la stessa cosa che succede per l'energia interna a $V, N_1, \dots$ costanti: $dU = \delta Q$.

Nel processo di Joule-Thomson del gas, isolato adiabaticamente dall'esterno, è fatto passare attraverso una barriera porosa da una regione di alta pressione P_i ad una regione di pressione minore P_f . L'energia del gas nella camera a pressione P_f sarà data da $U_f = U_i + P_i V_i - P_f V_f$ e quindi entalpia iniziale e finale coincidono. Dobbiamo sottolineare che il processo è irreversibile (si pensi alle molecole che sbattono sulla barriera porosa e cambiano bruscamente velocità), ma durante il processo il gas non assorbe calore: $\delta Q = 0$. Essendo il sistema isolato adiabaticamente, ci aspettiamo che durante il processo l'entropia del gas aumenti. Visto che $dH = TdS + Vdp + \mu dN$ si ha che $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H = -\frac{V}{T}$: come ci aspettavamo, l'unico processo che può avvenire è il passaggio del gas dalla regione di alta pressione a quella di bassa pressione, quindi la pressione diminuisce e l'entropia aumenta. Abbiamo trovato un altro esempio di processo per cui $0 = \delta Q < TdS$.

4.2 Relazioni di Maxwell

Grazie ai potenziali termodinamici, molti tipi di misure possono essere messe in relazione. Innanzitutto chiariamo che se scriviamo $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N}$ stiamo intendendo che S è una funzione di V, T, N . Inoltre sottolineiamo che se abbiamo un differenziale del tipo $df = adx + bdy$, quando vediamo f come funzione di $f(x, y)$ si ha $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = a(x, y)$ e $\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = b(x, y)$. Poiché le derivate parziali commutano abbiamo anche che

$$\left(\frac{\partial a(x, y)}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial b(x, y)}{\partial x}\right)_y$$

Esempio. Da $dA = -SdT - pdV + \mu dN$ si ricava $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}$.

Esercizio 4.3. Definendo $C_V \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N}$, dimostrare che $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_{T,N} = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_{V,N}$.

4.3 Funzioni estensive e relazioni di Gibbs-Duhem

Una proprietà macroscopica si dice estensiva se dipende linearmente dalle dimensioni del sistema. Per esempio l'energia interna è una proprietà estensiva e come tale è una funzione omogenea del primo ordine dell'entropia S ,

del volume V e degli N_i , che sono anch'esse quantità estensive:

$$E(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda E(S, V, N)$$

Per le funzioni omogenee si può dimostrare il teorema di Eulero che ci permette di concludere:

$$U = TS - pV + \sum_{i=1}^r \mu_i N_i$$

e prendendo il differenziale si ottiene che

$$dU = TdS + SdT - pdV - Vdp + \sum_{i=1}^r (\mu_i dN_i + N_i d\mu_i)$$

e per confronto con il differenziale di U (vedi equazione 3) si ottiene la *relazione di Gibbs-Duhem*:

$$SdT - Vdp + \sum_{i=1}^r N_i d\mu_i = 0$$

Per esempio grazie al teorema di Eulero si trova

$$G = \sum_{i=1}^r \mu_i N_i$$

4.4 Funzioni intensive

Prendiamo per esempio la pressione, che è una proprietà intensiva:

$$p(S, V, N_1, \dots, N_r) = - \left(\frac{\partial U(S, V, N_1, \dots, N_r)}{\partial V} \right)_{V, N_i} = p(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r)$$

e prendendo $\lambda = \frac{1}{N}$ e definendo la frazione molare della specie i $x_i \equiv \frac{N_i}{N}$ si ottiene che la pressione p è una funzione delle $p(S/N, V/N, x_1, \dots, x_r)$, dove ovviamente $x_1 + \dots + x_r = 1$. La pressione p che all'inizio abbiamo scritto come una funzione di $r + 2$ variabili estensive, è quindi anche una funzione di $r + 1$ variabili intensive.

Esercizio 4.4. Nel caso di $r = 1$, ci aspettiamo che le funzioni intensive si possano scrivere come funzioni di due variabili intensive. Come mai in generale non possiamo scrivere la temperatura come una funzione di p e V/N ?

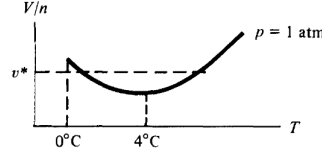


Figura 3: Il volume specifico di una mole d'acqua in funzione della temperatura

Soluzione. In generale abbiamo visto che uno stato di equilibrio è determinato dai valori di (S, V, N_i) . Visto che $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_i} = T(S, V, N_i)$ e $p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_i} = p(V, S, N_i)$ e per le condizioni di stabilità $\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} > 0$ e $\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} > 0$, si ha che le due funzioni possono essere invertite per ottenere $S = S(T, V, N_i)$ e $V = V(p, S, N_i)$. Quindi uno stato di equilibrio è anche determinato dai valori di (T, V, N_i) , oppure (p, S, N_i) . Inoltre $p = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T, N_i} = p(V, T, N_i)$ e sempre per le condizioni di stabilità $\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}$, quindi la funzione può essere invertita per trovare $V = V(p, T, N_i)$. Quindi uno stato di equilibrio è anche identificato da un punto (p, T, N_i) . Però (p, V, N_i) non identifica un punto di equilibrio!

5 Condizioni per l'equilibrio e stabilità

In questo capitolo deriviamo alcuni criteri generali che caratterizzano l'equilibrio e la stabilità di sistemi macroscopici. Considereremo cioè delle piccole perturbazioni al sistema ottenute applicando quelli che abbiamo chiamato vincoli interni: è importante sottolineare che i vincoli interni ci permettono di perturbare il sistema dall'equilibrio ripartendo le variabili estensive all'interno (per esempio spostando leggermente un setto che ci permette di ripartire i volumi, oppure rimuovendo la condizione di adiabaticità di un setto che ci permette di ripartire l'energia all'interno del sistema). Abbiamo visto che per la seconda legge della termodinamica queste perturbazioni portano a un'entropia complessiva minore, oppure equivalentemente a un'energia interna maggiore in base alle condizioni che imponiamo sul processo.

5.1 Equilibrio multifase

Consideriamo per iniziare un sistema con due fasi (1) e (2) (per esempio acqua liquida e vapore acqueo). Allora l'energia totale è data da $E = E^{(1)} + E^{(2)}$, analogamente l'entropia totale è $S = S^{(1)} + S^{(2)}$, il volume totale

$V = V^{(1)} + V^{(2)}$ e il numero totale di particelle $N = N^{(1)} + N^{(2)}$. Quindi per quanto detto una ripartizione dell'energia corrisponderebbe a cambiare $E^{(1)}$ e $E^{(2)}$ mantenendone costante la somma (stesso discorso vale per l'entropia, il volume, il numero di particelle). Dopo aver ripartito entropia, volume e numero di particelle (tutte quantità estensive!) l'energia interna totale cambia:

$$\begin{aligned}\delta E &= \delta E^{(1)} + \delta E^{(2)} \\ &= T^{(1)}\delta S^{(1)} - p^{(1)}\delta V^{(1)} + \mu^{(1)}\delta N^{(1)} + T^{(2)}\delta S^{(2)} - p^{(2)}\delta V^{(2)} + \mu^{(2)}\delta N^{(2)}\end{aligned}$$

però deve valere che $\delta S^{(2)} = -\delta S^{(1)}$, $\delta V^{(2)} = -\delta V^{(1)}$ e $\delta N^{(2)} = -\delta N^{(1)}$.

Quindi

$$0 \leq (\delta E)_{S,V,N} = (T^{(1)} - T^{(2)})\delta S^{(1)} - (p^{(1)} - p^{(2)})\delta V^{(1)} + (\mu^{(1)} - \mu^{(2)})\delta N^{(1)}$$

poiché questa variazione deve valere per tutte le possibili perturbazioni che ci allontanano dall'equilibrio l'unica possibilità è che

$$\begin{aligned}T^{(1)} &= T^{(2)} \\ p^{(1)} &= p^{(2)} \\ \mu^{(1)} &= \mu^{(2)}\end{aligned}$$

che garantisce $(\delta E)_{S,V,N} = 0$ per piccoli spostamenti dall'equilibrio.

Esercizio 5.1. Come si generalizzano queste relazioni nel caso siano presenti più fasi e più specie chimiche? Per esempio un miscuglio di acqua liquida, vapore acqueo, anidride carbonica gassosa e anidride carbonica liquida.

Immaginiamo di considerare un sistema a due fasi adiabaticamente isolato, che ha già raggiunto l'equilibrio termico (T è uguale per le due fasi) e meccanico (p è uguale per le due fasi), ma non ancora l'equilibrio tra le due fasi, cioè inizialmente $\mu^{(1)} > \mu^{(2)}$. Allora l'energia totale del sistema è fissata e ci conviene applicare il principio di massima entropia $(\delta S)_{E,V,N} \geq 0$. Immaginiamo che un po' di materia fluisca da una fase all'altra, allora l'entropia cambia:

$$\delta S = -\frac{\mu^{(1)}}{T}\delta N^{(1)} - \frac{\mu^{(2)}}{T}\delta N^{(2)} = -\left(\frac{\mu^{(1)}}{T} - \frac{\mu^{(2)}}{T}\right)\delta N^{(1)}$$

quindi se $\mu^{(1)} > \mu^{(2)}$ bisogna avere $\delta N^{(1)} \leq 0$. Quindi le particelle passano dalla fase con potenziale chimico maggiore a quello minore.

In questo capitolo abbiamo considerato solamente una ripartizione delle particelle tra fasi della stessa specie: cioè abbiamo considerato il caso in cui una molecola di acqua liquida diventa una molecola di vapore acqueo, ma non il caso di una molecola di acqua liquida che diventa una molecola di anidride carbonica. Questo è il caso delle reazioni chimiche che tratteremo in seguito.

5.2 Stabilità

Abbiamo visto che la condizione per l'equilibrio è $(\Delta E)_{S,V,N} \geq 0$ (per tutti gli spostamenti che ci allontanano dallo stato d'equilibrio). Abbiamo appena visto che per un sistema al quale rimuoviamo i vincoli interni (per il quale le variabili estensive interne possono fluttuare in entrambe le direzioni) deve valere $(\delta E)_{S,V,N} = 0$. Quindi

$$0 \leq (\Delta E)_{S,V,N} = (\delta^2 E)_{S,V,N} + (\delta^3 E)_{S,V,N} + \dots$$

Abbiamo quindi tre casi:

- $(\delta^2 E)_{S,V,N} > 0$ e l'equilibrio è stabile rispetto a piccole fluttuazioni dall'equilibrio
- $(\delta^2 E)_{S,V,N} = 0$ e bisogna controllare gli ordini successivi
- $(\delta^2 E)_{S,V,N} < 0$ l'equilibrio è instabile e una piccola fluttuazione può causare un cambiamento macroscopico del sistema

Consideriamo per esempio un sistema composto da due compartimenti che si ridistribuiscono entropia e volume:

$$\begin{aligned} 0 &= \delta S = \delta S^{(1)} + \delta S^{(2)} \\ 0 &= \delta V = \delta V^{(1)} + \delta V^{(2)} \\ \delta^2 E &= \delta^2 E^{(1)} + \delta^2 E^{(2)} \\ &= \frac{\delta^2 S^{(1)}}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_{V,N}^{(1)} + \frac{\delta^2 V^{(1)}}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{S,N}^{(1)} + \delta S^{(1)} \delta V^{(1)} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} \right)^{(1)} \\ &\quad + \frac{\delta^2 S^{(2)}}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_{V,N}^{(2)} + \frac{\delta^2 V^{(2)}}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{S,N}^{(2)} + \delta S^{(2)} \delta V^{(2)} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} \right)^{(2)} \end{aligned}$$

e se i due compartimenti sono descritti dalla stessa equazione $E^{(1)}(S, V, N) = E^{(2)}(S, V, N) = E(S, V, N)$ (cioè per esempio in entrambi i compartimenti

si trova la stessa sostanza) si ha:

$$\begin{aligned}\delta^2 E &= \delta^2 E^{(1)} + \delta^2 E^{(2)} \\ &= \delta^2 S^{(1)} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_{V,N} + \delta^2 V^{(1)} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{S,N} + 2\delta S^{(1)} \delta V^{(1)} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} \right)\end{aligned}$$

Se $\delta^2 E \geq 0$ per spostamenti arbitrari si può dimostrare che deve valere:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_{V,N} &= \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{V,N} \geq 0 \\ \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{S,N} &\geq 0 \\ \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_{V,N} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{S,N} - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} \right)^2 &\geq 0\end{aligned}\tag{4}$$

Esercizio 5.2. Dimostrare che $\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_{V,N} = \frac{C_V}{T}$. Spiegare perché intuitivamente all'equilibrio $C_V \geq 0$.

Consideriamo ora un altro esempio. Analogamente per l'energia libera di Helmholtz deve valere:

$$\begin{aligned}(\Delta A)_{T,V,N} &> 0 \\ (\delta A)_{T,V,N} &= 0 \\ (\delta^2 A)_{T,V,N} &\geq 0\end{aligned}$$

Dobbiamo però sottolineare un fatto importante: ha senso parlare di ripartizioni delle variabili estensive, ma in questo contesto non ha senso parlare di una ripartizione o di una fluttuazione di una variabile intensiva come la temperatura T . Il metodo che abbiamo visto però si applica comunque a fluttuazioni del volume:

$$\begin{aligned}\delta V &= 0 = \delta V^{(1)} + \delta V^{(2)} \\ \delta^2 A &= \frac{\delta^2 V^{(1)}}{2} \left(\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2} \right)_{T,N}^{(1)} + \left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2} \right)_{T,N}^{(2)} \right)\end{aligned}$$

e quindi

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2} \right)_{T,N} = - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,N} \geq 0$$

Esercizio 5.3. Dimostrare che se $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0$ (dove $v = V/N$), allora $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0$ (Hint: $\delta^2 A = 0$, quindi $\delta^3 A \geq 0 \dots$).

Abbiamo visto che cosa si può dire della derivata seconda rispetto a delle variabili estensive. Ma cosa possiamo dire per esempio di $\left(\frac{\partial^2 A}{\partial T^2}\right)_{V,N}$? In questo caso è più semplice fidarci della matematica, senza usare un metodo variazionale. Infatti:

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial T^2}\right)_{V,N} = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} = -\frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,N}} = -\frac{1}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{V,N}} < 0$$

Esercizio 5.4. Studiare le derivate seconde rispetto alle rispettive variabili naturali degli altri potenziali termodinamici H e G .

Esercizio 5.5. Visto che l'energia libera di Gibbs G ha come variabili naturali due quantità intensive (T, p) allora ci aspettiamo che debba valere una relazione simile alla 4. Dimostrare infatti che

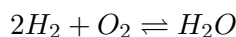
$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{p,N} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_{T,N} - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}\right)^2 \geq 0$$

5.3 Le reazioni chimiche

Consideriamo ora il caso delle reazioni chimiche (ovvero dell'equilibrio multi-componente), cioè consideriamo un sistema isolato in cui le diverse r specie chimiche possono trasformarsi una nell'altra. Assumiamo che le specie siano tutte nella stessa fase (per esempio gassosa) così possiamo considerare un'unica equazione fondamentale del sistema:

$$S(U, V, N_1, \dots, N_r)$$

Una reazione chimica si scrive con i cosiddetti *coefficienti stechiometrici*:



cioè per ogni molecola di ossigeno che si crea di O_2 , se ne creano 2 di idrogeno e se ne distrugge 1 di acqua. Quindi durante la reazione l'entropia cambia:

$$dS = -d\tilde{N} \sum_{j=1}^r \mu_j \nu_j$$

dove i ν_j sono i coefficienti stechiometrici (con il segno giusto in base alla direzione della reazione) in modo tale che $d\tilde{N}\nu_j$ è il numero di molecole della specie j che compaiono o scompaiono.

Generalmente una reazione chimica avviene a pressione e temperatura costanti. In questo caso consideriamo l'energia libera di Gibbs, che è minima all'equilibrio:

$$G = \sum_{j=1}^r \mu_j N_j$$

$$dG = d\tilde{N} \sum_{j=1}^r \mu_j \nu_j = 0$$

Ricordando che p, T sono costanti, anche l'entalpia cambia:

$$H = G + TS$$

$$= G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, N_1, \dots, N_r}$$

$$= G - T \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial T} \right)_{p, N_1, \dots, N_r} N_j$$

e quindi la variazione di entalpia, che corrisponde al calore assorbito dal sistema ($dH = \delta Q + Vdp + dG = \delta Q$), è data da:

$$dH = dG - d\tilde{N}T \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial T} \right)_{p, N_1, \dots, N_r} \nu_j$$

$$= -d\tilde{N}T \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial T} \right)_{p, N_1, \dots, N_r} \nu_j \quad (5)$$

Quindi $\sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial T} \right)_{p, N_1, \dots, N_r} \nu_j$ è negativo per le reazioni endotermiche e positivo per le reazioni esotermiche.

5.4 Le reazioni chimiche per il gas ideale

Il gas ideale è un ottimo punto di partenza: il comportamento di tutti i gas tende a quello del gas ideale quando la densità è abbastanza bassa. L'essenza del gas ideale è che le molecole che lo compongono non interagiscono. Questo implica per ragionamenti di Fisica Statistica che non vogliamo esporre:

1. l'equazione di stato è $pV = NkT$
2. per un gas a singola specie l'energia molare U_j/N_j è funzione della sola temperatura

$$U_j = N_j u_j(T)$$

3. l'energia di Helmholtz di un gas a varie specie è additiva sulle componenti:

$$A(T, V, N_1, \dots, N_r) = A_1(T, V, N_1) + \dots + A_r(T, V, N_r)$$

Definiamo il calore specifico molare per un gas ideale a singola componente $c_V = \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{N,V}$, grazie alla proprietà 2) si vede che dipende solo dalla temperatura.

Esercizio 5.6. Si dimostri per esercizio che per un gas perfetto vale

$$S = N \int_{T_0}^T \frac{c_V(T')}{T'} dT' + NR \ln \left(\frac{V}{V_0} \frac{N_0}{N} \right)$$

Quindi per la proprietà 3) l'energia di Helmholtz per un gas multicomponente:

$$A(T, V, N_1, \dots, N_r) = \sum_j U_j(T, N_j) - T \sum_j S_j(T, V, N_j)$$

e ricordando che $S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = \sum_j S_j$ e usando il fatto che all'equilibrio tutte le specie sono alla stessa temperatura e volume:

$$S = \sum_j N_j \int_{T_0}^T \frac{1}{T'} c_{V,j}(T') dT' + \sum_j N_j R \ln \left(\frac{V}{V_0} \frac{N_0}{N_j} \right)$$

definendo il $N = \sum_j N_j$, $v = \frac{V}{N}$, $x_j = \frac{N_j}{N}$ e $v_0 = \frac{V_0}{N_0}$ si ha

$$S = \sum_j N_j \int_{T_0}^T \frac{1}{T'} c_{V,j}(T') dT' + N \sum_j R \ln \left(\frac{v}{v_0} \right) - NR \sum_j x_j \ln x_j$$

L'ultimo termine è detto *entropia di mescolamento*: infatti l'espressione dell'entropia totale per r scatole di gas perfetto separate, ciascuna con volume molare V_j/N_j pari a v è data dall'espressione sopra senza il termine di mescolamento. Dalle espressioni precedenti risulta inoltre chiaro che un gas perfetto multicomponente è completamente caratterizzato dal calore specifico molare delle sue r componenti.

Esercizio 5.7. Dimostrare che per un generico gas perfetto le espressioni per κ_T , α , $c_p - c_V$ coincidono con quelle del gas perfetto monoatomico, cioè

$$\kappa_T = \frac{1}{P} \quad \alpha = \frac{1}{T} \quad c_p - c_V = R$$

Al questo punto ricordando che $\mu_j = \left(\frac{\partial A}{\partial N_j}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial N_j}\right)_{T,V} - T \left(\frac{\partial S}{\partial N_j}\right)_{T,V}$, dalle espressioni precedenti è chiaro che $\mu_j = RT(\phi_j(T) + \ln p + \ln x_j)$, dove $\phi_j(T)$ è una funzione della sola temperatura che dipende dalla specie chimica.

Esercizio 5.8. Ricavare l'espressione per $\phi_j(T)$.

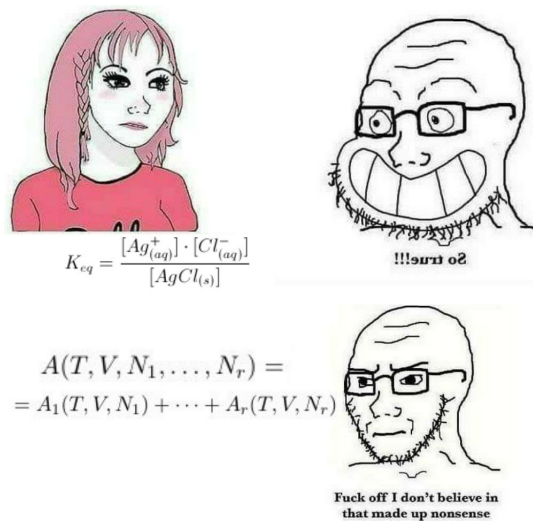
Imponendo la relazione tra i potenziali chimici che vale all'equilibrio ricavata precedentemente:

$$\sum_j \mu_j \nu_j = 0$$

si ricava che

$$\prod_j x_j^{\nu_j} = p^{-\sum_j \nu_j} K(T)$$

dove $K(T)$ è definito come $K(T) = -\sum_j \nu_j \phi_j(T)$.



Esercizio 5.9 (La relazione di van't Hoff). Usando l'equazione 5 dimostrare che all'equilibrio

$$\frac{dH}{d\tilde{N}} = RT^2 \frac{d}{dT} \ln K(T)$$

5.5 Equilibrio di fase e equazione di Clausius-Clapeyron

Studiamo adesso un caso pratico di interesse, ovvero il caso di coesistenza di fasi diverse di una stessa sostanza. Come abbiamo visto la condizione di equilibrio impone che le due fasi si trovino alla stessa temperatura e pressione ma soprattutto si trovano allo stesso potenziale chimico. Questa condizione ci aspettiamo che riduca i gradi di libertà che abbiamo su p e T infatti chiamando 1 e 2 le due fasi si può scrivere $\mu_1 = \mu_1(p, T)$ e $\mu_2 = \mu_2(p, T)$ quindi la condizione $\mu_1 = \mu_2$ diventa una condizione che lega p e T . Da questo argomento vediamo che i punti di equilibrio tra due fasi si trovano su una curva del piano $p-T$. In generale non sappiamo esprimere il potenziale chimico in funzione di p e T però sappiamo esprimere le sue derivate rispetto a queste variabili, in particolare possiamo usare la relazione di Gibbs-Duhem nella forma $s_1 dT - v_1 dp + d\mu_1 = 0$ e $s_2 dT - v_2 dp + d\mu_2 = 0$ ¹. Consideriamo adesso di spostarci lungo la curva degli stati possibili sul piano $p-T$ di un tratto infinitesimo, si avrà

$$\begin{aligned} d\mu_1 &= d\mu_2 \\ s_1 dT - v_1 dp &= s_2 dT - v_2 dp \\ (s_1 - s_2) dT &= (v_1 - v_2) dp \\ \frac{dp}{dT} &= \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2} \end{aligned}$$

. Le quantità sul lato destro sono funzioni di stato quindi possiamo considerare un altro processo, concettualmente scollegato da quello considerato adesso che faceva variare la temperatura e la pressione, e trovare un'espressione per il loro rapporto. Consideriamo di fissare la temperatura e la pressione e immaginiamo un processo che parte nello stato un cui ci sono

¹La relazione di Gibbs-Duhem per come la abbiamo vista afferma che $\sum_{i=1}^r d\mu_i N_i = V dp - S dT$. Generalmente la somma è da intendere su diverse sostanze chimiche nella stessa fase: in generale il potenziale chimico $\mu_i(p, T, x_1, \dots, x_r)$ sarà una funzione delle concentrazioni molari $x_j = N_j/N$ delle diverse specie chimiche. Per esempio abbiamo visto nel caso dell'entropia di una miscela di gas perfetti in cui compare il termine di mescolamento e $\mu_j(p, T, x_j)$, in generale per gas che non rispettano la legge del gas perfetto o per sostanze nella fase liquida o solida potrebbe essere presente una dipendenza da tutte le concentrazioni molari delle specie chimiche che compongono la determinata fase. Il caso di coesistenza di sostanze in fasi diverse è relativamente più semplice nel senso che sappiamo già cosa succede ovvero si separa il sistema in sottosistemi, uno per ogni fase: scriviamo cioè per ogni diversa fase (composta da r specie chimiche) una diversa funzione $S(U, V, N_1, \dots, N_r)$. Possiamo poi imporre che la pressione e la temperatura dei vari sistemi e il potenziale chimico delle sostanze che possono compiere una transizione di fase, siano uguali usando il principio variazionale. Nel caso semplice che vogliamo considerare adesso abbiamo solo due fasi e per ognuna di queste una sola specie chimica quindi le relazioni di Gibbs-Duhem si riducono a $S_1 dT_1 - V_1 dp_1 + N_1 d\mu_1 = 0$ e $S_2 dT_2 - V_2 dp_2 + N_2 d\mu_2 = 0$ che imponendo le condizioni $T_1 = T_2 = T$ e $p_1 = p_2 = p$ diventano quelle riportate. In generale l'ipotesi di tutte le condizioni per un sistema con un numero generico di fasi e di sostanze porta a quella che è nota come regola di Gibbs.

N particelle nella fase 2 e termina quando tutte queste sono passate alla fase 1, si ha quindi $S_i = Ns_2 + 0s_1$, $V_i = Nv_2 + 0v_1$, $S_f = Ns_1 + 0s_2$ e $V_f = Nv_1 + 0v_2$ da cui $\frac{s_1-s_2}{v_1-v_2} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$. In cui le variazioni indicate con Δ si riferiscono alla differenza di entropia e volume di N particelle nelle due fasi. Si è soliti a questo punto esprimere la variazione di entropia in termini del calore latente tramite $\Delta S = \Delta Q/T = N\lambda/T$, qui abbiamo usato il calore latente per particella, più spesso si usa il calore latente per unità di massa o di mole o altre quantità di uso comune. Inoltre nel caso della transizione tra un gas e un liquido si assume che il volume specifico del liquido sia molto più piccolo e si trova quindi

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{Tv_{gas}}$$

6 Sistemi noti

Nel seguito utilizziamo la scala della temperatura di Kelvin quindi k è la costante di Boltzmann, anche indicata con k_B , che vale $1,380\,649 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$.

6.1 Gas perfetto

Il gas perfetto è il più semplice sistema termodinamico, corrisponde all'idea di un gas di particelle massive non interagenti tra loro contenute in un volume V , si possono dimostrare le seguenti formule:

$$pV = NkT \quad U = \frac{l}{2}NkT = c_V NkT$$

dove l è detto numero di gradi di libertà e vale 3 per molecole monoatomiche, 5 per molecole biatomiche e 6 per molecole poliatomiche.

Esercizio 6.1. Si dimostri per esercizio che vale

$$S = Nk \ln \left(\frac{VT^{l/2}}{N} c \right)$$

in cui c è una costante che dipende solo dal tipo di gas. In particolare con la Fisica Statistica si può dimostrare che per molecole monoatomiche vale

$$S = \frac{5}{2}Nk + Nk \ln \left(\frac{V}{Nh^3} (2\pi mkT)^{3/2} \right)$$

dove h è la costante di Planck che vale $6,626\,070\,15 \times 10^{-34} \text{ Js}$ e m è la massa degli atomi.

Esercizio 6.2. Dimostrare per esercizio che lungo una trasformazione adiabatica la quantità pV^γ rimane costante con $\gamma = 1 + \frac{2}{l} = \frac{c_p}{c_v}$

6.2 Corpo nero

Vediamo adesso un sistema composto da una scatola contenente solo radiazione elettromagnetica, vediamo inizialmente cosa si può dire sulla densità di energia $u = \frac{U}{V} = u(T)$, dall'elettromagnetismo è possibile dimostrare che la pressione esercitata sulle pareti è legata alla densità di energia interna da $p = \frac{u}{3}$ quindi

$$\begin{aligned} dS &= \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV \\ dS &= \frac{1}{T} \left(V \frac{du}{dT} dT + u dV \right) + \frac{u}{3T} dV \\ dS &= \frac{V}{T} \frac{du}{dT} dT + \frac{4}{3} \frac{u}{T} dV \end{aligned}$$

la relazione di Maxwell è quindi

$$\frac{du}{dT} = 4 \frac{u}{T}$$

che quindi ci porta a $u = \sigma T^4$ ovvero $U = \sigma VT^4$ in cui σ è una costante che non possiamo determinare solo con la termodinamica ma si può dimostrare che vale $\sigma = \frac{8\pi^5 k^4}{15h^3 c^3} = \frac{\pi^2 k^4}{15h^3 c^3}$ in cui $\hbar = h/2\pi$.

Possiamo anche porre una domanda più raffinata: avendo una scatola contenente radiazione elettromagnetica possiamo fare un piccolo foro con un filtro che lasci passare solo radiazione ad una certa frequenza e possiamo chiederci come si distribuisce l'intensità della radiazione emessa in funzione della frequenza, questa è nota come distribuzione di Planck e tramite la termodinamica si possono trovare alcune condizioni che questa deve soddisfare ma non è possibile individuarla esattamente.

Ci limitiamo quindi a dare la risposta, chiamiamo u_ω la densità di energia a una frequenza ω fissata in modo da avere poi $u = \int_0^\infty u_\omega d\omega$ la distribuzione cercata è

$$u_\omega d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}$$

da questa si trova la legge dello spostamento di Wien cercando il massimo di questa distribuzione

$$\omega_{max} = 2.822 \frac{kT}{\hbar}$$

6.3 Gas di Van der Waals

Le ipotesi del gas perfetto sono ben verificate da molte sostanze gassose nel limite di basse densità e di alta temperatura, quando però la densità diventa più alta o si abbassa la temperatura le interazioni tra le molecole che compongono il gas non possono più essere trascurate, dobbiamo quindi cercare una nuova equazione di stato, una possibile soluzione è data dall'equazione di Van der Waals

$$\left(p + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - Nb) = NkT$$

anche espressa come

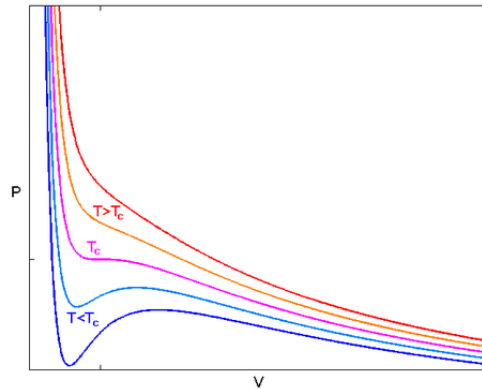
$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = kT$$

in cui a e b sono costanti che dipendono dalla specie chimica. Dimostrare per esercizio che l'energia interna è data da

$$U(V, T, N) = Nc_V T - \frac{N^2 a}{V}$$

dimostrare inoltre che lungo un'adiabatica si ha $T(V - Nb)^{k/c_V} = \text{cost.}$

Osserviamo che a basse temperature e ad alte densità (ovvero il regime che ci interessa) l'equazione di Van der Waals presenta delle patologie, in particolare si ha che $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T > 0$ ma avevamo visto che per un sistema stabile deve essere $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \leq 0$.



Per capire meglio come risolvere questo problema iniziamo da alcune osservazioni sperimentali: nello spazio delle variabili (p, v, T) l'equazione di Van der Waals rappresenta una superficie, chiamiamo zona di instabilità la parte della superficie in cui $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T > 0$, è possibile portare un gas nello stato descritto da un punto (p, v, T) nella zona di instabilità, questi stati

sono detti stati di vapore sovrassaturo e una piccola perturbazione porta una parte del gas a condensare nello stato liquido, una volta che anche una piccola parte di vapore è condensata nello stato liquido il sistema si porta velocemente in uno stato in cui il rapporto tra particelle nelle due fasi è determinato dalla temperatura e dalla densità di particelle $N/V = 1/v$. Un fenomeno analogo ma più facile da osservare è dato dagli stati di liquido sottoraffreddato: è possibile portare un liquido ad esempio l'acqua sotto la temperatura di solidificazione senza che questo solidifichi, chiaramente questo rappresenta uno stato instabile infatti inserendo un cubetto di ghiaccio nell'acqua sottoraffreddata (<https://youtu.be/GdQYymoxa64>) oppure dandogli un colpo (https://youtu.be/_9N-Y2CyYhM), una parte di questa congela velocemente.

Torniamo al caso del vapore, immaginando di fissare la temperatura e di seguire l'isoterma instabile diminuendo il volume, le particelle si trovano ad essere più vicine le une alle altre di quanto lo sarebbero nella condizione di equilibrio fino al caso estremo in cui le particelle vengono compresse fino al volume che avrebbero nella fase liquida, a questo punto semplicemente le molecole si trovano nella fase liquida senza aver compiuto la condensazione, vediamo quindi che gli stati instabili non possono essere distinti in liquidi e gassosi, sono piuttosto una media tra i due.

Consideriamo adesso gli stati stabili, il rapporto tra particelle nelle due fasi è determinato dall'equilibrio dinamico tra particelle che condensano e che evaporano, chiaramente ci interessa trovare la pressione esercitata dalla fase gassosa sulle pareti e sulla superficie in comune con la fase liquida, questa è detta pressione o tensione di vapore, e come abbiamo visto nella sezione sull'equazione di Clausius-Clapeyron dipende solo dalla temperatura, concludiamo quindi che nella regione di instabilità possiamo correggere l'equazione di Van der Waals imponendo che nella zona di instabilità si abbia $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0$ ovvero imponendo che le isoterme siano anche isobare. Se vogliamo mantenere la proprietà delle funzioni termodinamiche all'equilibrio di essere continue dobbiamo modificare le isoterme anche in punti in cui $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T < 0$, anche questi sono punti instabili.

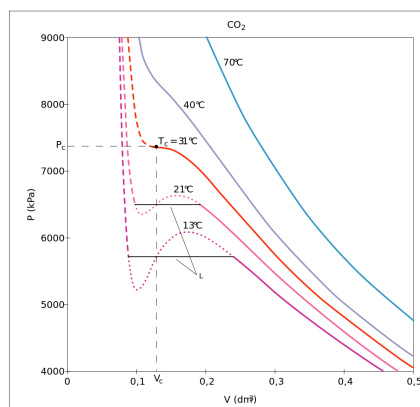
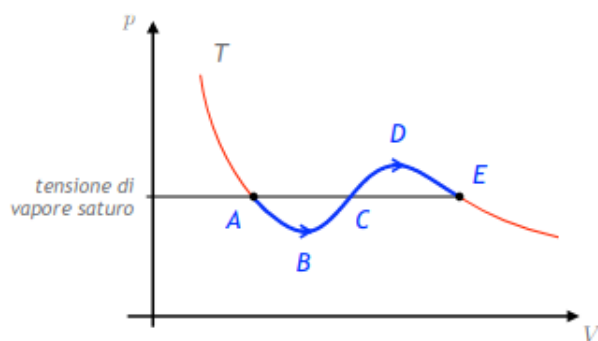


Figura 4: Isotherme di Van der Waals per il CO_2

Come determiniamo però la pressione di vapore in funzione della temperatura?

Consideriamo i punti A ed E all'inizio e alla fine del tratto isobaro, osserviamo che in questi punti non avviene nessun processo di condensazione nel passaggio dagli stati instabili a quelli stabili: nelle coordinate termodinamiche di questi due punti è possibile avere un solo stato termodinamico, rispettivamente tutto liquido e tutto vapore possiamo quindi passare dallo stato A allo stato E tramite due processi reversibili, il primo segue gli stati instabili $ABCDE$ e il secondo quelli stabili sul segmento AE .



Entrambi questi processi sono isotermi quindi la variazione di entropia è semplicemente TQ_1 e TQ_2 , in cui Q_1 e Q_2 sono le quantità di calore scambiato durante i due processi. Essendo l'entropia una funzione di stato deve essere $Q_1 = Q_2$ ma anche l'energia interna è una funzione di stato quindi anche il lavoro compiuto nei due processi deve essere uguale.

Abbiamo quindi trovato la condizione detta regola di Maxwell che ci permette di individuare la tensione di vapore: questa è la pressione che garantisce che l'area sotto le due isoterme sia uguale.

La regione nel piano $p-V$ degli stati di equilibrio di coesistenza delle due fasi è detta campana di Andrews, questa si trova tutta al di sotto di un'isoterma alla temperatura T_c detta temperatura critica tale che per $T > T_c$ le isoterme sono monotone decrescenti e quindi non esistono stati instabili, al di sotto di essa invece le isoterme coambiano derivata, è quindi chiaro che il punto critico che è il punto più alto della campana di Andrews è un punto di flesso a tangente orizzontale per la corrispondente isoterma e può essere trovato per esercizio imponendo

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0$$

trovando

$$v_c = 3b \quad p_c = \frac{a}{27b^2} \quad kT_c = \frac{8a}{27b}$$

7 Appendice A

7.1 Il teorema di massimo lavoro

Consideriamo un sistema termodinamico M che passa dallo stato A allo stato B . Immaginiamo anche di essere a disposizione di due sistemi ausiliari: un *sorgente di lavoro reversibile* (SLR) e un *sorgente di calore reversibile* (SCR).

Sorgente di lavoro reversibile. Una sorgente di lavoro reversibile è definito come un sistema chiuso da delle pareti adiabatiche e caratterizzato da dei tempi di rilassamento abbastanza corti in modo tale che tutte le trasformazioni che lo coinvolgono possono essere considerati quasistatici. Dal punto di vista termodinamico un sistema meccanico non dissipativo (in parole povere senza forze di attrito) può essere preso come SLR. Per esempio un pistone verticale con un pistone libero di scorrere può essere utilizzato per immagazzinare lavoro (ancorando il pistone quando non ci serve più e sbloccandolo per immagazzinare o cedere lavoro). Poiché un SLR scambia lavoro in modo quasistatico, quando mettiamo in contatto l'SLR con il sistema M per immagazzinare o cedere lavoro abbiamo bisogno che l'SLR operi alla stessa pressione del sistema M . Per fare ciò possiamo per esempio immaginare di poter regolare l'accelerazione con cui scorre il pistone SLR, oppure immaginare che il nostro SLR sia un macchinario con

una batteria elettrica e un pistone che agisce a una pressione regolabile. In ogni caso, ribadendo che le trasformazioni del sistema SLR sono per ipotesi quasistatiche e adiabatiche, si ha che l'entropia dell'SLR rimane costante.

Sorgente di calore reversibile. Una sorgente di calore reversibile è definita come un sistema chiuso da delle pareti rigide che scambia calore con il sistema M in maniera quasistatica (vale quindi che $dQ_{SCR} = TdS_{SCR}$). Le interazioni con l'esterno di un SCR sono quindi completamente descritte dal suo calore specifico $C(T)$. Per una centrale elettrica un SCR potrebbe essere l'atmosfera oppure un fiume. Se $C(T)$ è molto grande e la temperatura dell'SCR è praticamente costante, l'SCR si chiama anche *serbatoio termico*. Vediamo ora due formulazioni leggermente diverse del teorema.

Prima formulazione: processi finiti. Preso un sistema termodinamico M tra tutti i processi che partono dallo stato A e arrivano allo stato B , se disponiamo di una SLR e una SCR, il massimo lavoro immagazzinabile nell'SLR W_{SLR} è dato da un processo reversibile e tutti i processi reversibili danno la stessa quantità di lavoro.

Dimostrazione. Chiamiamo ΔU la variazione di energia tra lo stato A e lo stato B e Q_{SCR} il calore ceduto all'SCR. Allora per la conservazione dell'energia $\Delta U = -W_{SLR} - Q_{SCR}$. Poiché stiamo lavorando con un'unica SCR descritta da una capacità termica $C(T)$, Q_{SCR} è una funzione monotona crescente della variazione di entropia ΔS_{SCR} . Visto che ΔU è fissato il valore massimo di W_{SLR} corrisponde al valore minimo di Q_{SCR} , che corrisponde al valore minimo di ΔS_{SCR} . Visto che $\Delta S_{tot} = \Delta S_M + \Delta S_{SCR} + \Delta S_{SLR}$ e $\Delta S_{SLR} = 0$, il valore minimo di ΔS_{SCR} corrisponde al valore minimo di ΔS_{tot} . Poiché l'insieme del sistema M , di SCR e di SLR è un sistema isolato vale che $\Delta S_{tot} \geq 0$ e quindi il massimo lavoro immagazzinato si avrà per $\Delta S_{tot} = 0$. Inoltre, dato un processo reversibile con $\Delta S_{tot} = 0$ si ha che $\Delta S_{SCR} = -\Delta S_M$ è fissato e quindi anche Q_{SCR} , quindi anche W_{SLR} .

Seconda formulazione: processi infinitesimi. Prendiamo un sistema termodinamico M a temperatura T , una SLR e una SCR a temperatura T_{SCR} . Facciamo avvenire un processo che coinvolge questi tre sistemi (che costituiscono un sistema chiuso). Allora il massimo lavoro immagazzinabile nell'SLR δW_{SLR} è dato da $\delta W_{SLR} = (1 - T_{SCR}/T)(-\delta Q) + (-\delta W)$.

Esercizio 7.1. Dimostrare la seconda formulazione per processi infinitesimi.

Esercizio 7.2. Un sistema può passare dallo stato A allo stato B seguendo una trasformazione adiabatica, oppure seguendo prima un'isobara e poi un'isocora. Il lavoro compiuto però è diverso nei due processi, entrambi reversibili. Spiegare come mai questo non contraddice il teorema.

8 Appendice B

8.1 Il terzo principio della termodinamica

Il terzo principio della termodinamica è in realtà un teorema, a volte detto teorema di Nernst, come per il secondo principio possiamo vedere diverse formulazioni equivalenti.

Iniziamo dalla prima formulazione che è la più intuitiva:

Teorema. Non è possibile, tramite un processo finito, portare un sistema termodinamico alla temperatura dello zero assoluto.

Idea della dimostrazione. Vediamo inizialmente che non è possibile portare un corpo a $T = 0$ tramite processi di scambio di calore, questo è semplicemente dovuto al fatto che come abbiamo visto è possibile trasferire calore da un corpo a temperatura minore verso uno a temperatura maggiore. Per abbassare la temperatura di un corpo è necessario metterlo a contatto con un corpo a temperatura più bassa ma in questo modo si aumenta la temperatura di quest'ultimo e si raggiunge una temperatura di equilibrio maggiore di $T = 0$. Litiamoci quindi al caso in cui lo scambio di energia avvenga tramite scambio di lavoro in modo adiabatico. Ci siamo quindi ricondotti al caso in cui il sistema termodinamico di interesse sia una macchina termica che segue un ciclo di Carnot, questa lavora tra le temperature T_0 e T , scambiando con queste Q_0 e Q . Queste quantità sono legate dalla relazione $T/T_0 = |Q/Q_0|$. Se fosse possibile portare la macchina alla temperatura $T = 0$ si avrebbe $Q = 0$ ovvero si avrebbe una macchina che estrae calore Q_0 da una sorgente a temperatura T_0 e lo converte completamente in lavoro, questo è assurdo per il secondo principio.

Questa dimostrazione non esclude che ci possano essere dei corpi a temperatura $T = 0$ e inoltre non esclude la possibilità di avvicinarsi arbitrariamente allo zero assoluto a patto di usare un processo sufficientemente lungo.

Un'altra formulazione del terzo principio decisamente più sorprendente è la seguente.

Teorema. Il limite

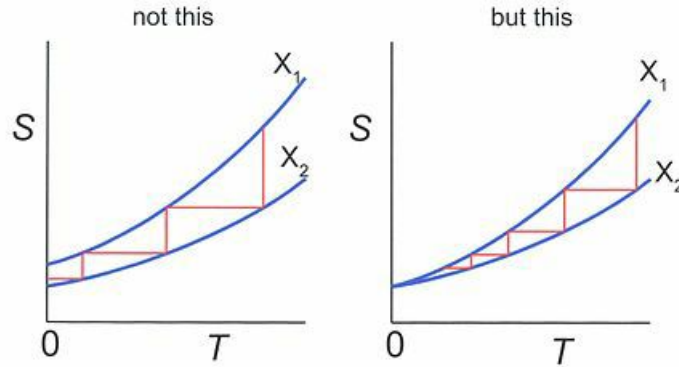
$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, \mathbf{X}, N)$$

esiste finito e dipende solo da N .

Dimostrazione. Vediamo per iniziare che l'entropia non può divergere a $-\infty$ per $T \rightarrow 0$, chiaramente è questo il caso interessante perchè abbiamo visto

che per le condizioni di stabilità l'entropia è una funzione crescente della temperatura. Chiamiamo C_1 il corpo per cui l'entropia diverge a $-\infty$, realizziamo un processo (infinito) per abbassi la temperatura di C_1 portandola nel limite a $T = 0$. Per realizzare questo processo il corpo C_1 interagisce con un altro sistema che chiamiamo S_2 , per il secondo principio l'entropia totale dell'universo non può essere diminuita quindi l'entropia del sistema S_2 deve tendere a $+\infty$. Il sistema S_2 aumenta la sua temperatura quindi la quantità di calore assorbita che vale $\int T dS$ diverge a $+\infty$ ma questo vuol dire che il corpo C_1 cede una quantità infinita di calore. Questo è assurdo in quanto il corpo C_1 dovrebbe possedere una quantità infinita di energia.

Vediamo adesso che il valore del limite non dipende dalle coordinate $\mathbf{X}$. Supponiamo che esistano due valori delle coordinate $\mathbf{X}_1$ e $\mathbf{X}_2$ tali che i limiti $\lim_{T \rightarrow 0} S(T, \mathbf{X}_1, N)$ e $\lim_{T \rightarrow 0} S(T, \mathbf{X}_2, N)$ esistano finiti diversi, è facile vedere che tramite processi isotermi e adiabatici è possibile raggiungere la temperatura $T = 0$ in un processo finito.



Esercizio 8.1. Dimostrare che $\lim_{T \rightarrow 0} c_V(T, \mathbf{X}, N) = 0$

9 Esercizi

9.1 Esercizi complementari alla teoria

Esercizio 3.1

Esercizio 3.2

Esercizio 3.3

Esercizio 4.1

Esercizio 4.2

Esercizio 4.3

Esercizio 4.4

Esercizio 5.1

Esercizio 5.2

Esercizio 5.3

Esercizio 5.4

Esercizio 5.6

Esercizio 5.7

Esercizio 5.8

Esercizio 5.9

Esercizio 6.1

Esercizio 6.2

Esercizio 7.1

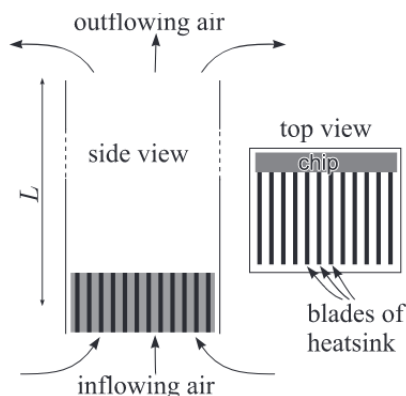
Esercizio 7.2

Esercizio 8.1

Esercizio 9.1 (Kaalda). Considera un pallone che ha delle pareti belle spesse e dal quale è stata tolta tutta l'aria. La valvola del pallone è leggermente aperta e il pallone si riempie lentamente con l'aria dall'esterno.

Trovare la temperatura dell'aria all'interno del pallone quando il flusso di aria si è fermato (raggiungimento dell'equilibrio meccanico). La temperatura dell'ambiente è T , il pallone ha una conduttività e capacità termiche trascurabili.

Esercizio 9.2 (EstPho 2004). Considera un sistema di raffreddamento passivo come rappresentato in figura. Dell'aria fredda (in condizioni normali $p_0 = 100 \text{ kPa}$, $T_0 = 293 \text{ K}$) scorre nel radiatore di un chip che dissipa una potenza $P = 100 \text{ W}$, poi in un tubo verticale di lunghezza $L = 1 \text{ m}$ e sezione $S = 25 \text{ cm}^2$. Dopo essere passata nel tubo, l'aria si disperde nell'ambiente. Assumi che l'aria dentro il tubo sia ben omogenea; trascura l'attrito viscoso e turbolento dell'aria dentro il tubo e nel radiatore. L'aria può essere considerata come un gas ideale con un esponente adiabatico $\gamma = 1.4$ e una massa molare $\mu = 29 \text{ g mol}^{-1}$.



- Esprimi la capacità a pressione costante c_p in funzione di γ e R .
- Trova una relazione tra la densità dell'aria uscente ρ e la temperatura T .
- Trova una relazione tra la velocità dell'aria in uscita v e la densità dell'aria in uscita ρ .
- Esprimi la dissipazione di potenza P in termini della velocità v , della temperatura dell'aria in uscita T e della densità ρ .
- Qual è la temperatura dell'aria uscente? Assumi che $T - T_0 \ll T_0$.

Esercizio 9.3 (EstPhO-2009). Una stanza è riscaldata da un fornello elettrico di potenza $P = 1 \text{ kW}$. La temperatura all'esterno è $t_0 = 0^\circ \text{C}$, la temperatura della stanza è stabile a $t_1 = 20^\circ \text{C}$. Viene aperta una finestra che fornisce aria fresca a un rateo di fluenza $v = 20 \text{ L s}^{-1}$. Quale sarà la nuova temperatura? L'aria può essere considerato come un gas biatomico.

Esercizio 9.4 (IPhO-1997). In un certo giorno, l'aria è secca e ha una densità $\rho = 1,250 \text{ kg m}^{-3}$. Il giorno successivo l'umidità è aumentata e l'aria è per il 2% di massa vapore. La pressione e la temperatura sono gli stessi del giorno precedente. Qual è la densità dell'aria ρ' ora? Massa molare dell'aria secca $M_a = 28,8 \text{ g mol}^{-1}$, massa molare dell'acqua $M_w = 18 \text{ g mol}^{-1}$. Assumi il comportamento di gas ideale.

Esercizio 9.5 (EstOpen-2001). Per immagazzinare $\nu = 1 \text{ mol}$ di un gas ideale alla temperatura T_0 si usa un contenitore fatto di acciaio (densità di ρ). Assumi che il contenitore sia molto più sottile delle sue dimensioni lineari. Lo stress meccanico sulle pareti (forza per unità di superficie) deve essere ovunque minore o uguale a σ_0 . Qual è la minima massa del contenitore?