


Termodinamica Avanzata 2023

Daniele R. Pavarini 

10 Febbraio

Sommario


La lezione di termodinamica avanzata di quest'anno inizia con la discussione del gas ideale, del corpo nero e del gas di van der Waals.

Questi sistemi sono probabilmente noti al lettore, verranno infatti usati principalmente come pretesto per introdurre alcune idee e nozioni sperabilmente nuove al lettore.

Il più interessante aspetto della prima parte della lezione è che *non torna niente*, ovvero scopriremo che sebbene la teoria esposta nei capitoli dall'2 al 7 sia perfetta, le sue applicazioni principali sono paradossali e fondamentalmente false.

Spinti da questa profonda mancanza, svilupperemo gli strumenti elementari della meccanica statistica alla Boltzmann, e vedremo che la soluzione di tutti i nostri problemi risiede, in ultima analisi, in una trattazione quantomeccanica dei sistemi studiati.

Le dispense di questa lezione comprendono buona parte della dispensa di termodinamica dell'anno scorso (all'epoca esisteva un'unica lezione di termodinamica) in modo da fornire un testo autoconsistente contenente tutti gli strumenti e i fondamenti necessari per lo studio della lezione avanzata.

 daniele.pavarini@sns.it

Indice

I	Prerequisiti	5
1	Cos'è la Termodinamica	5
2	Gli stati termodinamici	6
3	Energia e Temperatura	8
3.1	l'energia e il primo principio	8
3.2	Il principio zero e la temperatura empirica	10
4	Entropia	10
4.1	Enunciati di Clausius e di Kelvin	11
4.2	Il ciclo di Carnot	13
4.3	La temperatura termodinamica assoluta	14
4.4	Integrale di Clausius	16
4.5	Sistemi dissipativi e non dissipativi	20
4.6	Principio di massima entropia	22
4.7	Il differenziale dell'energia interna	23
4.8	Variabili naturali	25
4.9	Principio di minima energia	26
4.10	Grandezze estensive ed intensive	27
4.11	Principio variazionale	28
5	Potenziali termodinamici	30
5.1	L'entalpia e il processo di Joule-Thomson.	32

5.2	Relazioni di Maxwell	33
5.3	Funzioni estensive e relazioni di Gibbs-Duhem	33
5.4	Funzioni intensive	34
6	Condizioni per l'equilibrio e stabilità	35
6.1	Equilibrio multifase	35
6.2	Stabilità	36
6.3	Le reazioni chimiche	39
6.4	Le reazioni chimiche per il gas ideale	40
6.5	Equilibrio di fase e equazione di Clausius-Clapeyron	42
7	Il terzo principio della termodinamica	44
II	Lezione Avanzata	45
8	Cosa fa la Termodinamica	46
9	Gas ideale	46
10	Principio di Equipartizione dell'Energia	48
11	Corpo nero	51
12	Gas di Van der Waals	59
12.1	Campo medio	59
12.2	limiti del campo medio	66
13	Tensione superficiale	66
13.1	Superfici di acqua saponata	68

14 Cenni di Fisica Statistica	70
14.1 L'Entropia o Ensemble Microcanonico	71
14.2 Gas ideale nell'ensemble microcanonico	73
14.3 Di nuovo sul corpo nero	74
14.3.1 Il problema dei calori specifici	75
14.4 Ensemble Canonico	76
14.5 Pesì di Boltzmann	78
14.5.1 Distribuzione di Maxwell-Boltzmann	79
15 Ising	80
15.1 campo medio	81
16 Appendice A	83
16.1 Il teorema di massimo lavoro	83
17 Esercizi	85

Parte I

Prerequisiti

1 Cos'è la Termodinamica

Le idee proprie della termodinamica sono nate in relazione alla rivoluzione industriale che ha portato alla creazione delle prime macchine termiche. Alcune domande sorte 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 questioni 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.

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



rendimento di 0.02% goes brrr

Figura 1: Un meme serio

2 Gli stati termodinamici

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.

All'interno della teoria Newtoniana della meccanica classica, lo stato di un sistema è individuato specificando la posizione e gli impulsi 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 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 in 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

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

3 Energia e Temperatura

3.1 l'energia e il primo principio

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

$$dU = \delta Q - pdV + \mu dN$$

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 un 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.

3.2 Il principio zero e la temperatura empirica

Iniziamo trattando la prima nuova 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.

A 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 considerare questa osservazione 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 questo senso il principio zero della termodinamica afferma che una tale relazione d'ordine può essere definita ovvero se il corpo A cede calore al corpo B quando questi vengono messi a contatto e il corpo B cede calore al corpo C quando questi ultimi vengono messi a contatto allora se mettiamo a contatto il corpo A con il corpo C il trasferimento di calore avverrà da A verso C . In letteratura una scala di temperatura definita usando il solo principio zero (e che rappresenta quindi solamente un ordinamento 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. In questa dispensa scegliamo di seguire la seconda strada e completata la definizione di temperatura sarà uno degli obiettivi che ci accompagneranno per tutta la dispensa.

4 Entropia

Cominciamo questo capitolo con una semplice osservazione: 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 degli stati di equilibrio che li ordina secondo questa relazione.

Esiste quindi 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, in questo caso vale la disuguaglianza stretta. Dalla definizione è chiaro che l'entropia dell'universo può solo aumentare in quanto qualunque processo è adiabatico se si considera tutto l'universo come sistema, si è soliti riferirsi a questa osservazione (secondo me erroneamente) con la locuzione di secondo principio della termodinamica.

Osserviamo che i cosiddetti principi della termodinamica assumono un ruolo marginale in questa dispensa, il primo è semplicemente il teorema di conservazione dell'energia valido per sistemi isolati se decidiamo di assumere una nozione intuitiva di calore corrispondente a energia scambiata, altrimenti si può definire il calore a partire dalla formula del primo principio (la scelta tra queste due possibilità non influenza la teoria successiva e il lettore è libero di scegliere l'interpretazione che preferisce), il principio zero è di fatto l'unico enunciato che merita il titolo di principio in quanto lo abbiamo accettato come evidenza sperimentale e grazie ad esso abbiamo abbozzato una definizione di temperatura. Il secondo principio è ovvio. Il terzo principio è un teorema.

Passiamo adesso ad argomenti apparentemente scorrelati dal concetto di entropia.

4.1 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.*

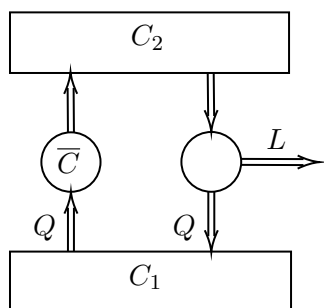
Questo enunciato è una possibile formulazione del secondo principio e inoltre fissa il verso con cui sono ordinati i corpi tramite la temperatura, rimane comunque da stabilire una scala e uno zero. Vedremo nel seguito come questo enunciato sia un'affermazione non banale sulla Natura, per adesso ci fornisce svariati esempi di stati dell'universo la cui entropia è diversa.

Una formulazione equivalente ma più maneggevole per lo sviluppo della teoria dell'enunciato di Clausius è data dall'enunciato di Kelvin: *è impossibi-*

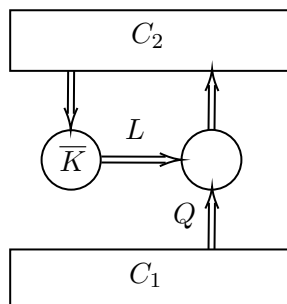
le realizzare un processo termodinamico il cui unico risultato sia quello di estrarre lavoro da una sorgente di calore.

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.



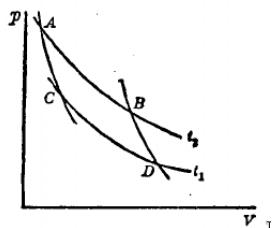
$C \implies K$. Consideriamo un corpo C_1 a temperatura minore e un corpo C_2 a temperatura maggiore supponiamo di avere una macchina anti-Kelvin in grado di estrarre calore dal corpo C_2 e produrre lavoro come unico risultato. È sempre possibile costruire una macchina frigorifera che è in grado, se 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



□

4.2 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 adiabatica. 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 $\eta = \frac{L}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$.

4.3 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 4.1. 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.

4.4 Integrale di Clausius

♣ 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

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

□

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.

4.5 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 un 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.

Riassunto abbiamo visto come gli enunciati di Kelvin e di Clausius implicano che un certo integrale sui cammini chiusi è sempre minore o uguale

a zero, come esercizio il lettore può dimostrare che vale anche l'altra implicazione, ovvero abbiamo (io e il lettore) dimostrato che gli enunciati di Kelvin e di Clausius sono equivalenti a dire che un certo integrale da un punto a un altro può essere scelto come definizione di entropia. Si spera che il lettore abbia apprezzato il polverone sollevato per arrivare a esprimere questa sottigliezza.

4.6 Principio di massima entropia

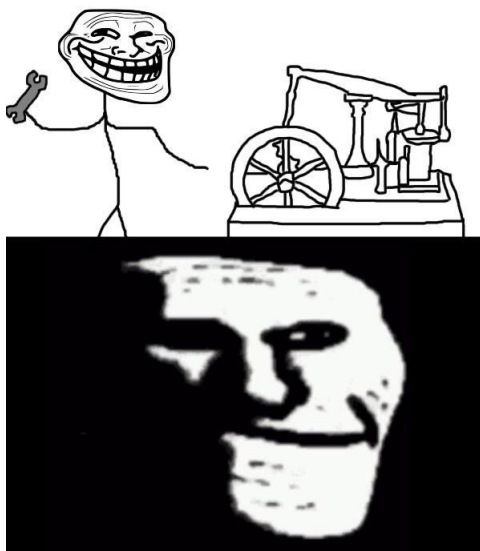
Prima di proseguire con la teoria fermiamoci a interpretare intuitivamente cosa rappresenta l'entropia. La prima caratterizzazione che abbiamo dato afferma che se uno stato B è adiabaticamente accessibile da uno stato A allora l'entropia dello stato B è maggiore di quella dello stato A , se consideriamo 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 16.1 ed è dovuta a Callen.

Step 1: Start the Industrial Revolution



4.7 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

$$\delta Q \leq TdS$$

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.

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}) .

4.8 Variabili naturali

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.

Le variabili naturali possiedono una importante proprietà: se prendiamo un sistema e fissiamo l'energia e le variabili \mathbf{X} ovvero il sistema non può svolgere o subire lavoro e avendo per ipotesi fissato l'energia non può neanche scambiare calore, in queste condizioni l'entropia è fissata, non può *fluttuare*. Allo stesso modo vedremo che se fissiamo le \mathbf{X} e l'entropia, l'energia è fissata.

Se invece di fissare una variabile X_i fissiamo la sua forza f_i allora l'energia e l'entropia possono fluttuare: si pensi ad esempio ad aver fissato la pressione di un gas, gli urti delle particelle con le pareti sono ancora elastici ma le pareti non sono fisse e quindi le particelle possono acquisire o cedere energia negli urti facendo fluttuare l'energia attorno al suo valore medio.

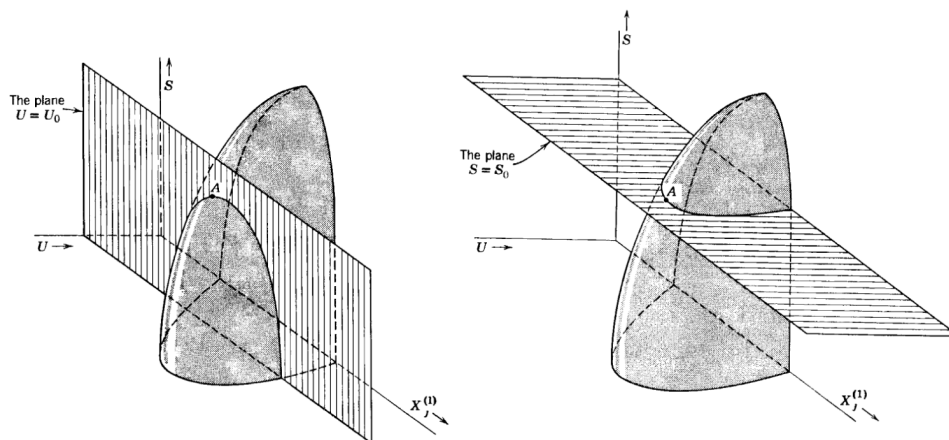
Vedremo che le variabili naturali per f_i non sono le \mathbf{X} e S quindi le espressioni trovate si riferiscono ai valori medi, in ogni caso questa sottigliezza è trascurabile e comunque vedremo che è utile parlare di variabili naturali solo per i potenziali termodinamici di cui U è un esempio.

Esercizio 4.2. 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 $pV^\gamma = \text{costante}$*).

4.9 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.

4.10 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 4.3. Per esercizio si dimostri che

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

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

4.11 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 sblocciamo 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

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

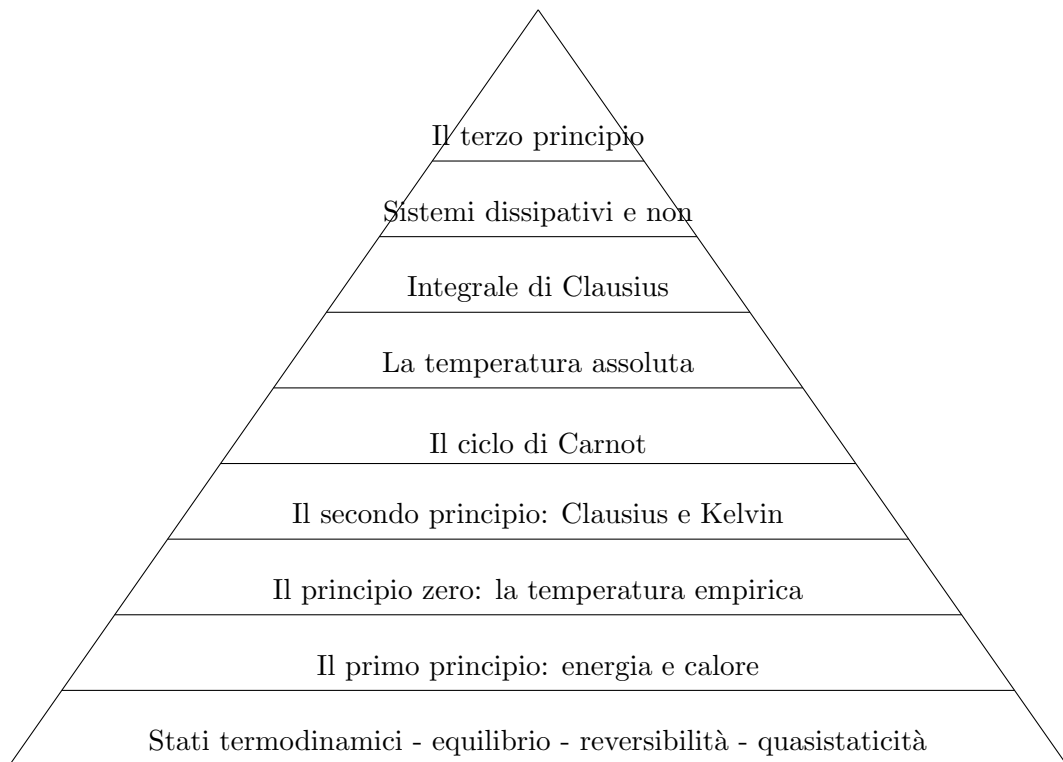
$$N_1 \frac{1}{T_1} + N_2 \frac{1}{T_2} \left(-\frac{N_1}{N_2}\right) = 0$$

$$T_1 = T_2$$

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.



5 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 5.1. 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 5.2. 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?

5.1 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 $0 = \delta Q < TdS$.

5.2 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 5.3. Definendo $C_V \equiv T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N}$, dimostrare che $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_{T,N} = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_{V,N}$.

5.3 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

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

5.4 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 5.4. 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 ?

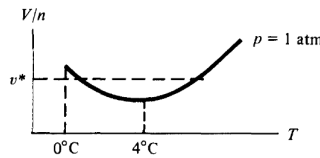


Figura 2: Il volume specifico di una mole d'acqua in funzione della temperatura

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 $p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_i} = p(S, V, N_i)$ 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 $p = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, N_i} = p(T, V, N_i)$ e sempre per le condizioni di stabilità $\frac{\partial^2 A}{\partial V^2} > 0$, 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!

6 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.

6.1 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 6.1. 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.

6.2 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 è 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:

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

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:

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

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

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

Esercizio 6.2. 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 6.3. 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 6.4. Studiare le derivate seconde rispetto alle rispettive variabili naturali degli altri potenziali termodinamici H e G .

Esercizio 6.5. 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

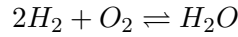
$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{p,N} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_{T,N} - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} \right)^2 \geq 0$$

6.3 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:

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

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.

6.4 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 $pV = Nk_B T$
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 6.6. Si dimostri per esercizio che per un gas ideale 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 ideale 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 ideale multicomponente è completamente caratterizzato dal calore specifico molare delle sue r componenti.

Esercizio 6.7. Dimostrare che per un generico gas ideale le espressioni per κ_T , α , $c_p - c_V$ coincidono con quelle del gas ideale monoatomico, cioè

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

A 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 6.8. Ricavare l'espressione per $\phi_j(T)$.

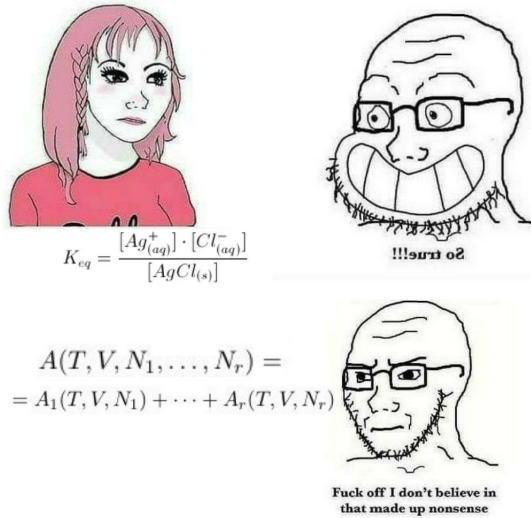
Imponendo la relazione tra i potenziali chimici che vale all'equilibrio ricavata precedentemente:

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

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

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

6.5 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

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 ideali 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 ideale o per sostanze nella fase liquida o solida potrebbe essere presente una dipendenza da tutte

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 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

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

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 $T_1 = T_2$ e $p_1 = p_2$ 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.

7 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

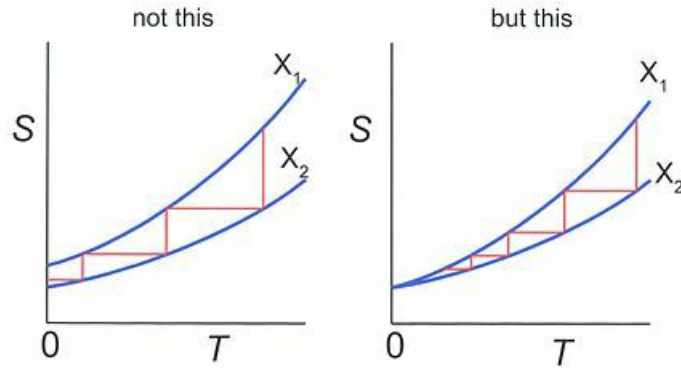
$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, \mathbf{X}, N)$$

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 perché 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) che 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 $\int TdS$ 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.



Possiamo a questo punto completare la definizione di entropia, ricordiamo infatti che avevamo definito l'entropia a meno di una costante additiva. Consideriamo la funzione $S(N) = \lim_{T \rightarrow 0} S(T, \mathbf{X}, N)$ e imponiamo che si annulli per $N = 0$.

Esercizio 7.1. Dimostrare che $\lim_{T \rightarrow 0} c_V(T, \mathbf{X}, N) = 0$

Parte II

Lezione Avanzata

8 Cosa fa la Termodinamica

Vogliamo adesso utilizzare gli strumenti sviluppati nelle precedenti sezioni per discutere alcuni sistemi notevoli.

Questo è il momento giusto per capire cos'è davvero la termodinamica ovvero cosa abbiamo fatto fin ora: la termodinamica è un marchingegno vuoto. Così come una trebbiatrice non batterà nulla senza che noi gli inseriamo del grano, allo stesso modo la termodinamica separa la dinamica microscopica del sistema dalle proprietà macroscopiche che ci interessano ma non ci dirà mai nulla di interessante su un sistema se noi non le specifichiamo di cosa è fatto, dobbiamo specificare i suoi costituenti e in qualche modo specificare i processi che avvengono nel sistema, in pratica dobbiamo dirle di che sistema stiamo parlando e la termodinamica ci dirà tutto quello che è in suo potere. Questo non implica necessariamente che per conoscere la termodinamica di un sistema dobbiamo conoscerne esattamente la dinamica, infatti è sufficiente conoscere una funzione termodinamica in termini delle sue variabili naturali e da questa troveremo tutto il resto. Sorge spontanea adesso la domanda: come facciamo a dire alla termodinamica a quale dinamica siamo interessati? Torneremo su questa questione ma per adesso vediamo alcuni esempi in cui non è necessaria una descrizione esplicita della dinamica in quanto conosciamo già una funzione termodinamica, o in cui comunque possiamo dire delle cose interessanti sul sistema.

9 Gas ideale

Il gas ideale è il più semplice sistema termodinamico, corrisponde all'idea di un gas di particelle massive monoatomiche non interagenti tra loro contenute in un volume V . Su questo sistema conosciamo esattamente la dinamica: le particelle vanno avanti conservando energia ed impulso, fin quando non incontrano una parete, nel qual caso conservano l'energia e la proiezione dell'impulso sul piano della parete. Le coordinate termodinamiche per questo sistema sono V e N .

Usando l'ipotesi di urti elastici con le pareti possiamo esprimere la forza su di queste: consideriamo un contenitore cubico di lato L e la parete orto-

gonale a \hat{x} , si ha per un singolo urto $\vec{F} = \Delta p_x / \Delta t \hat{x} = 2p_x / \Delta t \hat{x}$ in cui Δt è la durata temporale dell'urto, non necessariamente nulla. Consideriamo adesso il tempo che quella stessa particella impiega per tornare a urtare la parete dopo aver rimbalzato su quella opposta, durante gli urti con le pareti ortogonali a \hat{y} e \hat{z} non cambia p_x quindi dopo Lm/p_x la particella si trova a urtare l'altra parete ortogonale a \hat{x} e dopo $2Lm/p_x$ torna sulla parete iniziale, la media temporale della forza esercitata su quella parete da quella pallina è $\frac{2p_x}{2Lm/p_x} = \frac{p_x^2}{Lm}$ per considerare tutte le N particelle semplicemente prendiamo il valore medio di p_x^2 e moltiplichiamo per N .

Per trovare la pressione dividiamo per l'area L^2 quindi $p = \frac{N\langle p_x^2 \rangle}{mV}$, adesso $\langle p_x^2 \rangle = \langle p_y^2 \rangle = \langle p_z^2 \rangle = \langle |\vec{p}|^2 \rangle / 3$ e l'energia interna, che in questo sistema è data solo dall'energia cinetica, è $N\langle |\vec{p}|^2 \rangle / 2m$ quindi $U = 3/2 pV$ inoltre abbiamo $p = \rho \frac{\langle |\vec{p}|^2 \rangle}{3m}$ in cui $\rho = \frac{N}{V}$ è la densità media di particelle.

Osserviamo che la quantità $\frac{\langle |\vec{p}|^2 \rangle}{3m}$ è una quantità intensiva che non dipende da ρ nell'ipotesi che le particelle non interagiscano tra di loro e quindi³ il moto di una particella non sia influenzato dalla presenza di altre particelle, quindi dipende solo dalla temperatura e la chiamiamo $f(T)$.

Determinare $f(T)$ equivale quindi a trovare l'equazione di stato, procediamo nel seguente modo: scegliamo come coordinate per descrivere il nostro sistema V, ρ, T e scriviamo

$$dS = \frac{1}{T} (dU + pdV - \mu dN)$$

e sostituiamo $dN = \rho dV + V d\rho$ e

$$dU = \frac{\partial U}{\partial V} dV + \frac{\partial U}{\partial \rho} d\rho + \frac{\partial U}{\partial T} dT$$

$$dU = \frac{3}{2} pdV + \frac{3}{2} \rho \frac{df}{dT} dT + \frac{3}{2} V f(T) d\rho$$

quindi

$$dS = \left(\frac{5}{2} \frac{p}{T} - \frac{\mu \rho}{T} \right) dV + \left(\frac{3}{2} \frac{V}{T} f - \frac{\mu V}{T} \right) d\rho + \frac{3}{2} \frac{V \rho}{T} \frac{df}{dT} dT$$

da questa otteniamo tre relazioni di Maxwell

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{3}{2} \frac{V \rho}{T} \frac{df}{dT} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{5}{2} \frac{p}{T} - \frac{\mu \rho}{T} \right)$$

² $\langle p^2 \rangle = \langle p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 \rangle = 3\langle p_x^2 \rangle$ per isotropia

³questa implicazione è figlia della meccanica classica che assume che l'unica influenza tra sistemi (in questo caso tra le particelle) sia l'interazione (in questo caso immaginiamo una interazione elettromagnetica che causa un potenziale interatomico nei gas reali), questa assunzione cade quando si considerano gli effetti quantistici.

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{3V}{2T} f - \frac{\mu V}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\frac{5p}{2T} - \frac{\mu \rho}{T} \right)$$

$$\frac{\partial}{\partial \rho} \left(\frac{3V\rho}{2T} \frac{df}{d\rho} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{3V}{2T} f - \frac{\mu V}{T} \right)$$

da queste con qualche conto si trova

$$\frac{df/T}{dT} = 0$$

ovvero $f = kT$ e quindi $p = \rho kT$, questa è l'equazione di stato di un gas ideale classico monoatomico.

Dobbiamo adesso chiederci se la costante k possa variare tra una specie e l'altra, chiediamoci prima quali sono le dimensioni di questa costante. Ci troviamo in una situazione di imbarazzo in quanto non abbiamo mai definito quali sono le dimensioni della temperatura, tutte le relazioni che abbiamo trovato o imposto fissano solo il prodotto⁴ $[T][S] = ML^2T^{-2}$, questa è in realtà una figata perché ci dice che nessuna combinazione di osservabili microscopici o di alcuna altra natura potrà mai avere le dimensioni necessarie per essere un candidato valore di k .

La costante k è quindi una costante universale che possiamo fissare a piacimento, così facendo fissiamo anche la definizione di temperatura, la cosa migliore e naturale sarebbe fissare $k = 1$ in modo da poter misurare la temperatura in joule e lasciare l'entropia una quantità adimensionale, per motivi storici invece fissiamo la costante k a $1,380\,649 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ e la indicheremo⁵ con k_B , misuriamo quindi la temperatura in kelvin, il numero è scelto in modo da avere che la temperatura di ebollizione dell'acqua sia (circa) 100K più alta della temperatura di congelamento dell'acqua (a pressione atmosferica).

10 Principio di Equipartizione dell'Energia

Consideriamo la seguente espressione per l'energia media di una particella $U_{1P} = \frac{\langle |\vec{p}|^2 \rangle}{2m} = \frac{3}{2} f(T) = \frac{3}{2} k_B T$ inoltre come abbiamo visto $\frac{\langle p^2 \rangle}{2m} = \frac{1}{3} \frac{\langle |\vec{p}|^2 \rangle}{2m} = \frac{1}{2} k_B T$, (in cui p è una qualunque tra p_x, p_y, p_z) consideriamo il caso in cui il gas è composto da particelle di diverse specie chimiche, assumiamo che tutte le particelle siano non interagenti tra di loro, la trattazione del paragrafo precedente si applica praticamente inalterata e troviamo che vale ancora $U = \frac{3}{2} pV$ e $pV = Nk_B T$ in cui N è il numero totale di particelle, ma soprattutto troviamo che $\frac{\langle p_x^2 \rangle}{2m} = \frac{1}{2} k_B T$ indipendente da quale particella

⁴Osserviamo che $[S] = [k]$

⁵in onore di Boltzmann

stiamo considerando (e ovviamente non dipende da quale componente dell'impulso consideriamo) quindi le particelle più massive avranno impulso quadratico medio maggiore (ma velocità quadratica media minore). Possiamo estendere il ragionamento anche al caso in cui le particelle hanno masse tutte diverse.

Aggiungiamo adesso la possibilità di avere un termine dell'energia di una particella della forma $\frac{1}{2}kq_i^2$ in cui q_i è una coordinata (ad esempio la x) della particella i -esima, in questo caso conosciamo perfettamente la soluzione della dinamica del sistema (il nostro amato oscillatore armonico) e sappiamo che⁶ $\langle \frac{1}{2}kq^2 \rangle = \langle \frac{p^2}{2m} \rangle$, quindi anche in questo caso ogni termine quadratico dell'energia ha la stessa media all'equilibrio termodinamico. Vale inoltre che la dinamica di un sistema è determinata solo da come si scrive l'energia di uno stato in termini di posizioni e impulsi dei costituenti del sistema⁷ la nostra conclusione non dipende quindi dal fatto di stare considerando un sistema di palline in una scatola con delle masse e delle costanti elastiche ma dipende solo dal fatto di aver scritto l'energia come una somma di termini quadratici di coordinate indipendenti tra di loro: questo è il principio (o teorema) di equipartizione dell'energia.

Per ogni grado di libertà x che contribuisce all'energia totale del sistema con un termine quadratico $\frac{1}{2}cx^2$ si ha che il valore medio dell'energia all'equilibrio termodinamico associato ad esso è $\frac{1}{2}k_B T$ indipendentemente dalla costante c , fintanto che questa è finita e positiva. Vediamo qualche applicazione:

Gas non interagente pluriatomico Consideriamo un gas di molecole biatomiche, queste hanno i seguenti gradi di libertà: i tre impulsi spaziali del centro di massa, due momenti angolari relativi alle rotazioni intorno agli assi perpendicolari all'asse della molecola, non consideriamo il momento angolare intorno all'asse della molecola perché il momento di inerzia intorno a quest'asse è nullo. L'energia è quadratica in questi gradi di libertà infatti anche per i momenti angolari si può scrivere $E = \frac{L^2}{2I}$. I gradi di libertà che contano per il principio di equipartizione sono 5 e quindi vale $U = \frac{5}{2}Nk_B T$ e $c_V = \frac{5}{2}k_B$, per una molecola pluriatomica in cui le distanze relative tra tutti gli atomi sono fissate ha 6 gradi di libertà: i tre impulsi e i tre momenti angolari⁸, quindi ha $c_V = 3k_B$.

Oltre a questi casi potrebbero esserci ulteriori gradi di libertà vibrazionali, per esempio in una molecola biatomica in cui i due atomi hanno come di-

⁶si usa esplicitamente la legge del moto $q(t) = A \cos(\omega t + \phi)$

⁷infatti detta $H(q_i, p_i)$ l'energia in funzione delle posizioni e degli impulsi si può sempre scrivere $\frac{dp}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q}$ e $\frac{dq}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p}$

⁸osserviamo che la dinamica generica di un corpo rigido, anche nel caso in cui un momento di inerzia sia nullo, è assai complicata, il principio di equipartizione ci dice che per la termodinamica l'unica cosa che conta è il mero conteggio dei gradi di libertà

stanza di equilibrio l_0 , detta q la differenza tra la distanza tra i due atomi e l_0 , potrebbe esserci una forza di richiamo elastica della forma $-kq$ che contribuisce all'energia con un termine $\frac{1}{2}kq^2$, questo grado di libertà insieme all'impulso ad esso associato portano il valore di c_V a $\frac{7}{2}$.

Ma aspetta un attimo, tutte le molecole biatomiche hanno una forza di richiamo elastica tra gli atomi che la costituiscono, semplicemente in alcune (la maggior parte) di esse la costante di richiamo è molto grande e le oscillazioni sono molto piccole ma il teorema di equipartizione dovrebbe applicarsi indistintamente, e inoltre, se vogliamo dirla tutta, in tutte le molecole biatomiche il momento di inerzia lungo l'asse della molecola è molto piccolo ma non nullo in quanto tutti i nuclei atomici hanno un raggio finito, perché applichiamo il teorema di equipartizione quando il momento di inerzia è $\sim 1 \times 10^{-46} \text{ kgm}^2$ e non quando questo è $\sim 1 \times 10^{-56} \text{ kgm}^2$?

Ximandiamo questa discussione a un altro momento.

Oscillatore Armonico Consideriamo un sistema costituito da una sola particella con energia data da $\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2$. Abbiamo due gradi di libertà quadratici quindi abbiamo $U = k_B T$ e $C = k_B$, osserviamo che qui non esiste il volume quindi non compare il pedice V in quanto esiste un solo calore specifico e viene indicato con una C maiuscola perché non abbiamo normalizzato per il numero di componenti del sistema (che infatti è 1), possiamo calcolare l'energia libera di Helmholtz dalla relazione $F = U + T \frac{dF}{dT}$, integrando troviamo $F = -k_B T \ln\left(\frac{k_B T}{c}\right)$, dove c è una costante che non possiamo determinare solo dalla termodinamica. Da questa troviamo l'entropia che risulta $S = -\frac{dF}{dT} = k_B (\ln\left(\frac{U}{c}\right) + 1)$. Anticipiamo uno strumentopolo misterioso che ci sarà utile dopo: $\frac{d^2 S}{dU^2} = -\frac{k_B}{U^2}$

Modello di Dulong e Petit Consideriamo un solido cristallino isolante (in modo da poter trascurare il contributo alla termodinamica degli elettroni il cui moto è confinato negli orbitali di valenza), ciascuno degli N atomi è legato agli altri tramite delle forze che in prima approssimazione possono essere considerate armoniche, ogni atomo contribuisce quindi come un oscillatore armonico per ogni direzione spaziale per un totale di $6N$ gradi di libertà quadratici, il principio di equipartizione prevede $c_V = 3k_B$, questa è la legge di Dulong e Petit, ben verificata nei solidi che rispettano le ipotesi del modello a temperatura ambiente, tranne che per il diamante, uno dei materiali con legami covalenti più forti in cui si misura, a temperatura ambiente, un valore inferiore per c_V .

Torna la solita questione: Perché in alcuni casi il principio di equipartizione fornisce dei risultati compatibili con l'esperienza e in altri casi, che differiscono dai precedenti solo per una differenza quantitativa di un parametro, fornisce risultati sbagliati?

Inoltre tutti questi risultati, sia quelli che non tornano sia quelli compatibili con l'esperienza a temperatura ambiente, sono destinati a fallire nel limite di basse temperature perché prevedono c_V costanti, mentre sappiamo dal terzo principio che questa quantità deve tendere necessariamente a 0 nel limite $T \rightarrow 0$.

Esercizio 10.1. Si dimostri che per un gas ideale vale

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

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

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

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

Esercizio 10.2. Dimostrare per esercizio che lungo una trasformazione adiabatica la quantità pV^γ rimane costante con $\gamma = 1 + \frac{2}{l} = \frac{c_p}{c_V}$

11 Corpo nero

Vediamo adesso un sistema composto da una scatola contenente solo radiazione elettromagnetica, per prima cosa dobbiamo interrogarci su quali sono le coordinate termodinamiche di questo sistema, ovvero quali sono i possibili modi di scambiare lavoro con il sistema, ma prima di questo dobbiamo chiederci quali sono i costituenti del nostro sistema ovvero quali sono i gradi di libertà microscopici che lo costituiscono. Sicuramente non sono i valori del campo elettrico e magnetico in ogni punto in quanto questi non sono indipendenti gli uni dagli altri⁹.

Se prendiamo la radiazione racchiusa in un contenitore dalla forma di un parallelepipedo con le facce interne metalliche allora abbiamo le soluzioni di onda stazionaria ovvero quelle per cui in ogni direzione spaziale il lato della scatola contiene un numero intero di semilunghezze d'onda. In particolare se la scatola è un cubo di lato L abbiamo che ogni terna di interi (n_x, n_y, n_z) rappresenta una soluzione 'geometrica' di onda stazionaria con vettore d'onda $\vec{k} = \frac{\pi}{L}(n_x, n_y, n_z)$ e a ciascuna di queste corrispondono due

⁹esistono le equazioni di Maxwell

soluzioni fisiche dovute alle due possibili polarizzazioni dell'onda elettromagnetica¹⁰. Ciascuna di queste soluzioni si comporta come un oscillatore armonico indipendente dagli altri modi, questi gradi di libertà possono quindi essere considerati come i componenti del nostro sistema, il nostro sistema è determinato solamente dal volume V in quanto per caratterizzare i gradi di libertà abbiamo usato solo la lunghezza L .

Vediamo quindi, in analogia con quanto fatto per il gas monoatomico, 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 $p = \frac{u}{3}$, semplicemente facendo uso delle espressioni per il vettore di Poynting e della densità di energia e mediando sulle tre direzioni spaziali, quindi

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV$$

$$dS = \frac{1}{T} \left(V \frac{du}{dT} dT + u dV \right) + \frac{u}{3T} dV$$

$$dS = \frac{V}{T} \frac{du}{dT} dT + \frac{4}{3} \frac{u}{T} dV$$

la relazione di Maxwell è quindi

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

che quindi ci porta a $u = aT^4$ ovvero $U = aVT^4$ in cui a è una costante che come abbiamo argomentato per il gas monoatomico deve essere una costante universale, osserviamo che una volta fissata la definizione di k_B e quindi della temperatura, il valore di a è fissato e misurabile sperimentalmente.

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 legata direttamente alla distribuzione in frequenza dell'energia interna, anche questo discende direttamente dalla relazione tra vettore di Poynting e densità di energia: in questo caso tramite una media angolare si può dimostrare che l'intensità di emissione di radiazione di frequenza compresa tra ω e $\omega + d\omega$ è $I(\omega)d\omega = \frac{c}{4}u(\omega)d\omega$ in cui $u(\omega)d\omega$ è la densità di energia associata a radiazione di frequenza compresa tra ω e $\omega + d\omega$. In particolare

¹⁰ricordiamo che una volta fissato il vettore d'onda \vec{k} possiamo scegliere il vettore \vec{E} nel piano perpendicolare a questo che quindi porta due gradi di libertà (ad esempio fissato $\vec{k} = k\hat{z}$ abbiamo i due gradi di libertà E_x e E_y) il campo \vec{B} è poi completamente fissato dalle equazioni di Maxwell

si è soliti scrivere la potenza per unità di area emessa da un corpo nero come $\frac{W}{A} = \frac{c}{4}aT^4 = \sigma T^4$ in cui abbiamo introdotto la costante di Stefan Boltzmann.

Questo è esattamente il tipo di problemi a cui il principio di equipartizione fornisce la risposta: sappiamo che ogni grado di libertà si comporta come un oscillatore armonico e possiede la stessa quantità di energia media: $k_B T$. Basta contare quanti gradi di libertà ci sono con frequenza nell'intervallo desiderato.

Calcoliamo quindi il numero $N(\omega)$ di modi con frequenza minore di ω come il numero di polarizzazioni (2) per il numero di vettori d'onda \vec{k} con modulo minore di $\frac{\omega}{c}$

$$\begin{aligned}
 N(\omega) &= 2 \sum_{A_{\vec{n}}} 1 \quad A_{\vec{n}} = \left\{ \vec{n} \in \mathbb{N}^3 : |\vec{n}| \leq \frac{\omega L}{c\pi} \right\} \\
 &\approx 2 \frac{1}{8} \int_{|\vec{x}| \leq \frac{\omega L}{c\pi}} d\vec{x} \quad \begin{array}{l} \text{il fattore } \frac{1}{8} \text{ serve per contare solo} \\ \text{un ottante della sfera identificata} \\ \text{dalla condizione su } |\vec{x}| \end{array} \\
 &= \frac{1}{4} \frac{4}{3} \pi \frac{\omega^3 L^3}{c^3 \pi^3} \\
 &= \frac{1}{3} \frac{\omega^3}{c^3 \pi^2} V
 \end{aligned}$$

quindi la densità di stati è $\rho(\omega) = \frac{1}{V} \frac{dN}{d\omega} = \frac{\omega^2}{c^3 \pi^2}$ e la densità di energia è data quindi dalla legge di Rayleigh-Jeans

$$u(\omega) = \frac{\omega^2 k_B T}{c^3 \pi^2}$$

Non serve il confronto con l'esperimento per capire che questa distribuzione non può rappresentare nulla di fisico in quanto diverge per $\omega \rightarrow \infty$.

Qui il principio di equipartizione sta cagando fuori dal vaso, non si tratta più di prevedere un valore di c_V non compatibile con l'esperimento, qui ci sta dicendo che se prendo una scatola vuota e ci faccio un buco, questa inizia a emettere una quantità di energia infinita nell'ultravioletto.

Abbandoniamo il principio di equipartizione e vediamo cosa possiamo dire della distribuzione $u(\omega)$, questa è nota come distribuzione di Planck e possiamo trovare alcune condizioni che questa deve soddisfare usando solo la teoria sviluppata nei prerequisiti.

In primo luogo $u(\omega, T)$ deve essere una funzione universale ovvero non può cambiare da un corpo a un altro o da uno stato a un altro in quanto se per assurdo avessi due corpi A e B tali che a una certa temperatura T esiste un valore di ω tale che $u_A(\omega, T) > u_B(\omega, T)$ allora posizionando un filtro che lascia passare radiazione intorno alla frequenza ω si avrebbe un passaggio di energia da A a B in contrasto con la definizione di temperatura.

Dimostriamo adesso la legge di Wien che afferma che $u(\omega, T) = \omega^3 f(\omega/T)$

iniziamo considerando l'entropia del sistema che si trova essere¹¹ $S = V \frac{4}{3} a T^3$, quindi durante una trasformazione adiabatica $VT^3 = (LT)^3$ rimane costante, inoltre durante una trasformazione adiabatica stiamo comprimendo il sistema senza scambiare calore con questo, per questo tipo di trasformazioni l'elettromagnetismo prevede che i modi si modifichino in modo continuo in modo da mantenere la relazione $\lambda \sim L$ ovvero $\omega \sim 1/L$, da questa troviamo che fissato un modo ω/T rimane costante lungo l'adiabatica.

Se avessimo una sola eccitazione nel sistema ovvero se fosse presente energia sotto forma di un unico modo ovvero una certa terna (n_x, n_y, n_z) , il sistema rimarrebbe in quel modo mentre questo cambia frequenza, ovviamente nel fare questo cambia l'energia del modo in quanto c'è uno scambio di lavoro. Abbiamo visto che sotto l'ipotesi di isotropia vale $p = \frac{u}{3}$, l'aumento di energia immagazzinata in un modo è proporzionale alla pressione esercitata da questo quindi è proporzionale alla sua stessa energia. Per il principio di linearità delle equazioni di Maxwell questa cosa avviene anche quando abbiamo una distribuzione di energia sui vari modi.

Riassumendo tutto questo ragionamento abbiamo che se prendiamo della radiazione all'equilibrio termodinamico e compiamo una trasformazione adiabatica allora per ogni coppia di frequenze ω_1 e ω_2 la frazione di energia con frequenza compresa tra queste due rimane invariata, un modo di esprimere questa proprietà a livello differenziale è che in una trasformazione adiabatica $L \rightarrow L'$

$$\frac{L^3 u(\omega) d\omega}{U} = \frac{L'^3 u(\omega') d\omega'}{U'}$$

dove $\omega' = \omega \frac{L}{L'}$ e $d\omega' = d\omega \frac{L}{L'}$ ricordiamo inoltre che $TL = T'L'$ quindi grazie alla formula di Stefan Boltzmann troviamo $UL = U'L'$ e

$$L^4 u(\omega) d\omega = L'^4 u(\omega') d\omega'$$

$$L^4 u(\omega) d\omega = L'^4 u(\omega') d\omega \frac{L}{L'}$$

$$L^3 u(\omega) = L'^3 u(\omega')$$

$$\frac{u(\omega)}{\omega^3} = \frac{u(\omega')}{\omega'^3}$$

ovvero $u(\omega) = C\omega^3$ in cui C è costante lungo una trasformazione adiabatica ovvero è funzione solo di $\frac{\omega}{T}$ e costanti universali.

La legge

$$u(\omega, T) = \omega^3 f(\omega/T)$$

è nota come legge di Wien e da questa si può facilmente dimostrare la legge dello spostamento di Wien che afferma che il massimo della distribuzione si trova a un $\omega_{max} = bT$ in cui b è una costante universale.

¹¹un utile esercizio per mettere in pratica il formalismo della prima sezione

Questo è più o meno tutto quello che si può dire a riguardo della $u(\omega)$ usando la termodinamica, se vogliamo trovare esplicitamente la forma della distribuzione dobbiamo fare uso di qualche ulteriore conoscenza microscopica del sistema, il primo tentativo degno di nota è dovuto a Max Planck e risale al 1900.

Planck suggerisce di considerare il sistema composto dalla radiazione in equilibrio termodinamico e da un oscillatore in grado di scambiare energia con la radiazione a una determinata frequenza ω_0 e in equilibrio con essa, ad esempio una particella carica in una trappola armonica.

Questi raggiungeranno un equilibrio alla temperatura T in cui non c'è uno scambio netto di energia, la radiazione sarà distribuita secondo la $u(\omega, T)$ e l'oscillatore avrà un'energia U_0 direttamente proporzionale a $u(\omega_0, T)$ con una costante che può dipendere dall'oscillatore ma non dalla temperatura in quanto è determinata dalla dinamica del processo di scambio di energia. Immaginiamo adesso di prendere la radiazione all'equilibrio alla temperatura T e inserire l'oscillatore con energia $U = U_0 + \Delta U$, il sistema tende all'equilibrio ovvero l'oscillatore inizia a dissipare energia in favore della radiazione che la ridistribuisce tra le varie frequenze fino a raggiungere la distribuzione $u(\omega, T')$ con $T' > T$ se $\Delta U > 0$.

Nel fare questo il sistema aumenta la sua entropia totale S_t , supponiamo che in un certo intervallo di tempo dt l'oscillatore ceda una quantità di energia dU e il sistema aumenti la sua entropia di dS_t , siamo interessati a esprimere (per motivi che saranno chiari in seguito) dS_t in termini di U_0 , ΔU e dU , possiamo limitarci al primo ordine in ΔU e dU in quanto possiamo sempre assumere che queste quantità siano piccole a piacere. In generale avremo quindi

$$dS_t = -dU \Delta U f(U)$$

in cui $f(U)$ è una funzione positiva (in quanto ΔU e dU hanno segni opposti) e nell'ipotesi di essere vicini alle condizioni di equilibrio abbiamo che si esprime solo in termini delle variabili all'equilibrio, in particolare possiamo esprimerla in termini solo dell'entropia S e dell'energia U dell'oscillatore (abbandoniamo qui il pedice 0 per le variabili all'equilibrio). Ci aspettiamo per analisi dimensionale che questa sia $f(U) = \alpha \frac{d^2 S}{dU^2}$ con α un numero reale, Planck dimostra infatti, usando argomenti di elettromagnetismo e assumendo che la dissipazione di energia avvenga con la legge $\frac{dU}{dt} = -\gamma \Delta U$, che

$$f(U) = -\frac{3}{5} \frac{d^2 S}{dU^2}$$

Questo non è ancora sufficiente per determinare¹² $u(\omega, T)$, consideriamo quindi di inserire N oscillatori identici con un eccesso di energia rispetto alla situazione di equilibrio pari a $\Delta U_N = N \Delta U$ e che quindi in un intervallo dt

¹²e ammetto che fino ad ora non è neanche chiaro come questo argomento dovrebbe avvicinarci alla soluzione

perderanno energia $dU_N = NdU$, se posizioniamo gli oscillatori abbastanza lontani gli uni dagli altri questi non interagiscono e quindi l'aumento di entropia dS_N è pari a N volte l'aumento calcolato prima.

$$dS_N = -NdU \Delta U f(U)$$

Assumiamo adesso che non ci siano correlazioni tra i processi di emissione di energia ovvero che dS_N possa essere calcolato usando la formula di prima in cui si sostituisce $U \rightarrow U_N$ ovunque questo compare.

$$dU_N \Delta U_N f(U_N) = NdU \Delta U f(U)$$

sostituendo le relazioni di estensività per U_N troviamo

$$N^2 dU \Delta U f(NU) = NdU \Delta U f(U)$$

$$f(NU) = \frac{1}{N} f(U)$$

ovvero

$$f(U) = \frac{\alpha_1}{U}$$

$$\frac{d^2 S}{dU^2} = -\frac{\alpha}{U}$$

in cui α dipende dall'oscillatore considerato, in particolare può dipendere dalla sua frequenza.

Da questa troviamo

$$S = -\alpha U \ln(\beta U)$$

dove abbiamo ommesso una ulteriore costante additiva priva di significato fisico. Ma soprattutto troviamo

$$\frac{d}{dU} \left(\frac{1}{T} \right) = -\frac{\alpha}{U}$$

$$\frac{1}{T} = -\alpha \ln \left(\frac{U}{a} \right)$$

in cui anche a può dipendere dalla frequenza dell'oscillatore.

Ricordiamo che $u(\omega_0, T)$ è proporzionale alla energia dell'oscillatore U , abbandoniamo adesso il pedice 0 anche per la frequenza dell'oscillatore e scriviamo

$$u(\omega, T) = \text{cost } U = \text{cost } a e^{-1/\alpha T}$$

troviamo quindi che tutte le costanti che dipendono dall'oscillatore possono dipendere solo dalla sua frequenza.

$$u(\omega, T) = f(\omega) e^{-g(\omega)/T}$$

dalla legge di Wien troviamo quindi che deve essere

$$u(\omega, T) = A\omega^3 e^{-\hbar\omega/k_B T}$$

in cui abbiamo introdotto due costanti universali \hbar e A .

Fermiamoci un attimo per apprezzare questa formula: Discende da semplici considerazioni di meccanica e di elettromagnetismo, le due grandi teorie della fisica classica, rispetta tutti i requisiti imposti dalla termodinamica e fitta i dati sperimentali disponibili all'epoca. Volendo potremmo trovare una relazione tra \hbar , A e σ usando che deve essere $u(T) = \int_0^\infty u(\omega)d\omega$ ma non ha molto senso come vediamo adesso.

Sebbene la distribuzione di Wien è stata per qualche anno ritenuta un successo della fisica¹³, nel 1901 era chiaro da misure più accurate della distribuzione della radiazione emessa da un corpo nero effettuate da O. Lummer e E. Pringsheim e poi migliorate ancora da H. Rubens e F. Kurlbaum che la distribuzione di Wien non forniva una descrizione accurata del fenomeno per grandi lunghezze d'onda o equivalentemente per alte temperature.

Un'altra osservazione, vi siete accorti che la formula per l'entropia di un oscillatore è diversa da quella che avevamo trovato nel capitolo precedente? Ma come è possibile che due teorie classiche, meccanica e elettromagnetismo, forniscano due risultati diversi?

Prima abbiamo usato il principio di equipartizione da cui troviamo la formula per l'entropia di un oscillatore $S = k_B(\ln(\frac{U}{e}) + 1)$, che diverge a $-\infty$ per $T \rightarrow 0$ invece di convergere a una costante, e la legge di Rayleigh che diverge per ω grandi o equivalentemente per temperature basse.

Poi abbiamo provato a partire dall'elettromagnetismo e abbiamo ottenuto per l'entropia di un oscillatore

$$S = -\alpha U \ln(\beta U)$$

che invece fallisce evidentemente per alte energie in quanto prevede che la temperatura divenga per $U \rightarrow \frac{1}{\beta e}$ e per $U > \frac{1}{\beta e}$ prevede una temperatura negativa. Planck si poteva quindi attendere che la legge di Wien fallisse ad alte temperature.

La tradizione vuole che Planck osservando i due risultati

$$\begin{aligned} \frac{d^2 S}{dU^2} &= -\frac{k_B}{U^2} && \text{valido per alte } T \\ \frac{d^2 S}{dU^2} &= -\frac{\alpha}{U} && \text{valido per basse } T \end{aligned}$$

abbia detto *In medio stat virtus* e abbia scritto

$$\frac{d^2 S}{dU^2} = -\frac{k_B}{U(\frac{k_B}{\alpha} + U)}$$

¹³la distribuzione era stata proposta a fine '800, Planck nel 1900 aveva "solo" dato una dimostrazione teorica

che riproduce correttamente i due limiti.

Partendo da questa e ripercorrendo gli stessi passi fatti per trovare la legge di dispersione di Wien si trova

$$u(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$$

in cui abbiamo fissato le costanti imponendo che questa legge detta legge di Planck si raccordi alle due leggi classiche nei loro limiti di validità.



Figura 3: entropia di un singolo oscillatore armonico secondo la **meccanica Newtoniana**, l'**elettromagnetismo classico** e la **meccanica quantistica**.

Imponendo la condizione di normalizzazione si trova a questo punto la seguente formula per la costante di Stefan Boltzmann

$$\sigma = \frac{\pi^2 k_B^4}{60 \hbar^3 c^2}$$

La legge di Planck fitta perfettamente tutte le misure sperimentali ma sicuramente non è così che funziona la fisica. Non possiamo decisamente ritenerci soddisfatti del metodo di Planck e sicuramente tutto questo excursus ci lascia qualche dubbio sulla validità della meccanica classica e dell'elettromagnetismo, ricordiamo che la termodinamica non può aver introdotto errori nella fisica perché questa è solo uno strumento per tirare fuori le informazioni macroscopiche già contenute nella dinamica microscopica che stiamo assumendo di conoscere, evidentemente ci sbagliamo.

Ma ma alla fine cos'è un corpo nero? Mi sono dimenticato di dirlo prima, un corpo nero è un corpo che è in grado di assorbire tutta la radiazione elettromagnetica che gli arriva, si può dimostrare¹⁴ che un corpo nero così definito

¹⁴a fine '800 tutta la fisica era stata scoperta quindi la gente aveva molto tempo per pensare a queste cose inutili e si è giunti a dimostrare la legge di Kirchoff.

è anche tale da emettere la massima quantità di radiazione possibile (per tutti i corpi a quella temperatura) e questa è proprio lo spettro di radiazione del, appunto, corpo nero, $I(\omega, T) = \frac{c}{4}u(\omega, T)$.

Alcuni esempi di corpi che sono approssimativamente corpi neri sono¹⁵ il corpo umano, i sassi neri, le stelle, una scatola vuota con un piccolo foro e i buchi neri.

Esercizio 11.1. Si dimostri la legge dello spostamento di Wien usando la legge di Wien e cercando il massimo della distribuzione di Planck si dimostri che la frequenza a cui si ha il massimo dell'emissione è

$$\omega_{max} = 2.822 \frac{k_B T}{\hbar}$$

12 Gas di Van der Waals

Prendiamoci una pausa e trattiamo un argomento più leggero: Le ipotesi del gas ideale 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, questo si può intuire immaginando che l'interazione tra le particelle sia descritta da un potenziale con una lunghezza caratteristica che possiamo chiamare raggio di interazione e da una scala di energia ad esempio il minimo del potenziale se questo presenta una regione attrattiva, nel caso di basse densità la distanza media tra le particelle è molto maggiore del raggio di interazione e nel caso di alta temperatura l'energia cinetica media è molto maggiore delle scale tipiche del potenziale. Dobbiamo quindi cercare una nuova equazione di stato, in questo caso non abbiamo speranza di seguire la strategia usata per il gas ideale perché non conosciamo come si svolge la dinamica microscopica, dovremo quindi ricorrere a delle approssimazioni.

12.1 Campo medio

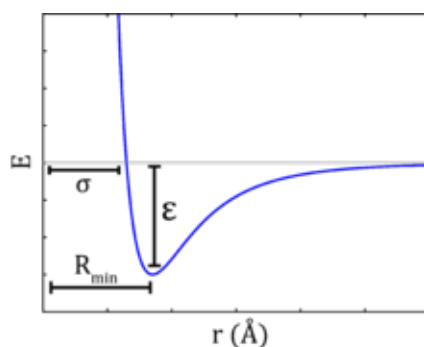
Immaginiamo di estrarre una particella dal gas, il resto del gas rimarrà praticamente inalterato e assumerà uno stato macroscopico, ogni osservabile dello stato macroscopico possiamo pensarla come la media nel tempo dell'osservabile stessa seguendo la dinamica microscopica del sistema. Successivamente inseriamo la particella che avevamo estratto e supponiamo che la dinamica di quest'ultima si svolga come se tutte le variabili del sistema

¹⁵in ordine crescente di accuratezza

fossero costanti e uguali alla media termodinamica corrispondente al macrostato del sistema. Questa è nota come approssimazione di campo medio e fornisce una dinamica molto più facile da prevedere, è poi possibile in alcuni casi imporre delle condizioni di autoconsistenza ovvero se si assume che tutte le particelle seguano una dinamica analoga alla dinamica della nostra particella preferita dovremo imporre che la media delle osservabili calcolata usando la dinamica approssimata sia la stessa della media delle osservabili usata per determinare la dinamica stessa.¹⁶

Nel caso che stiamo trattando possiamo assumere che l'interazione tra le particelle sia tale da avere una barriera repulsiva che descrive l'impenetrabilità delle particelle e una coda attrattiva che descrive l'interazione elettromagnetica a distanze maggiori, un classico potenziale di questa forma è il potenziale di Lennard Jones.

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$



Per la coda attrattiva si è scelta la legge di potenza r^{-6} per dei validi motivi, la scelta dell'esponente 12 per la barriera è invece una scelta di comodità.¹⁷

Esercizio 12.1. Si vuole studiare l'andamento delle forze intermolecolari in un gas di particelle apolari. Si considerino due particelle a simmetria sferica e dunque di dipolo elettrico *permanente* nullo, di polarizzabilità α , soggetti a fluttuazioni casuali del campo elettrico locale. Le fluttuazioni mediano a 0 e si possono considerare scorrelate tranne per il campo di dipolo che una particella genera sull'altra. Dimostrare che il termine dominante dell'interazione è proporzionale a r^{-6}

¹⁶sarà tutto più chiaro quando faremo qualche esempio

¹⁷l'interesse di simulare al computer questi sistemi è emerso sin dai primi anni in cui la potenza di calcolo era appena sufficiente, un accorgimento per ridurre il dispendio di risorse computazionali è stato quello di scegliere l'esponente 12 in modo che dopo aver calcolato r^{-6} fosse sufficiente prendere il quadrato.

Ad questo punto consideriamo il campo medio prodotto da questa interazione, separiamo i due effetti.

- **Impenetrabilità.** In ogni istante le $N - 1$ particelle rimaste dopo che abbiamo estratto la più bella occupano un certo volume in cui non possiamo inserire l'ultima particella quindi considerando l'osservabile *volume escluso* si ha che questo è costante e vale $b(N - 1)$ in cui b è una costante che dipende dalla specie del gas, la media termodinamica agisce in modo banale.

- **Coda attrattiva.** Se consideriamo il generico moto delle particelle e mediamo il valore del potenziale in ogni punto (considerando solo la parte attrattiva) ci aspettiamo che il risultato sia costante in tutto il volume della scatola tranne in un bordino vicino alle pareti dello spessore confrontabile con il raggio di interazione. La profondità della buca di potenziale è ovviamente proporzionale a $N - 1$, il valore del potenziale vicino al bordo ci aspettiamo che sia circa la metà di quello al centro perché riceve contributi solo da metà dell'angolo solido quindi in conclusione la differenza tra il valore vicino ai bordi e il valore nel resto del volume è proporzionale al numero di particelle rimaste $N - 1$. Quando inseriamo l'ultima particella questa si muove nella buca fin quando non arriva vicino a una parete, a questo punto deve superare la barriera di potenziale e urta la parete con una energia cinetica un poco inferiore all'energia cinetica con cui si muoveva nel bulk. Di conseguenza l'impulso trasferito alla parete sarà un poco inferiore, se supponiamo che l'energia cinetica sia molto maggiore della profondità della buca di potenziale si ha $\frac{\delta v}{v} = \frac{1}{2} \frac{\delta E}{E} \propto N - 1$.

Assumendo quando inseriamo l'ultima particella questa si comporta come se fosse una particella di un gas ideale con le seguenti due differenze: noi misuriamo un volume V ma lei si muove effettivamente in un volume $V - b(N - 1) \approx V - bN$, e misuriamo la pressione p come se si muovesse con una certa energia cinetica media ma in realtà lei si muove con una energia cinetica un poco superiore. L'effetto sulla pressione è proporzionale a $N - 1$ per ogni singola particella quindi quando considero che tutte le particelle si comportano allo stesso modo ottendo un effetto proporzionale a $N(N - 1) \approx N^2$.

Possiamo quindi affermare che l'equazione di stato del gas è in approssimazione di campo medio data da

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

il termine correttivo della pressione è stato diviso per V^2 in modo da renderlo intensivo cosicché a sia una costante che dipende solo dalla specie del gas, inoltre il segno è $+$ in modo da avere a positivo in quanto la pressione misurata è legata alla velocità delle particelle quando colpiscono la parete.

Questa è detta equazione di Van der Waals anche espressa come

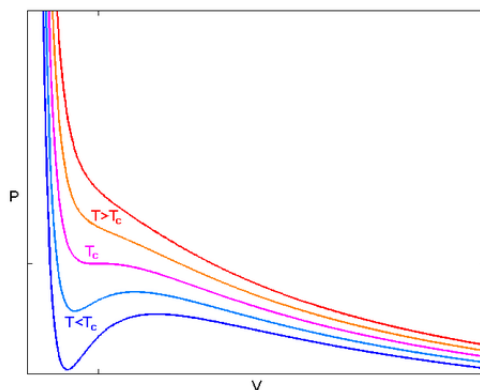
$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = k_B T$$

Esercizio 12.2. Dimostrare per esercizio che l'energia interna è data da

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

con c_V costante, dimostrare inoltre che lungo un'adiabatica si ha $T(V - Nb)^{k_B/c_V} = \text{cost.}$ (Hint: Usare che c_V è una costante nel limite di grandi v e dimostrare che $\left(\frac{\partial c_V}{\partial V}\right)_T = 0$)

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 $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \leq 0$. Questa cosa non è un problema della teoria come lo erano i diversi problemi incontrati con il gas ideale e il corpo nero, è piuttosto un limite delle approssimazioni fatte.



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>,

<https://m.youtube.com/watch?v=vjbZJ9nMpSs>) 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.

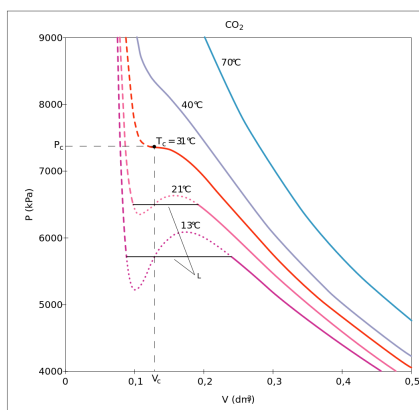
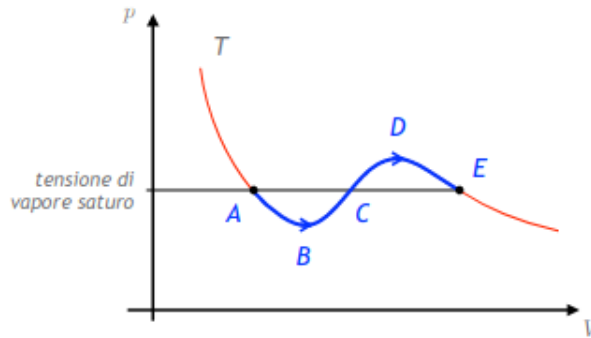


Figura 4: Isotherme di Van der Waals per il CO₂

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

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

L'equazione di stato può essere riscritta in termini di queste definendo $\bar{x} = \frac{x}{x_c}$

$$\left(\bar{p} + \frac{3}{\bar{v}}\right) \left(\bar{v} - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\bar{T}$$

il vantaggio di questa formulazione è che non compaiono più costanti che dipendono dalla specie del gas abbiamo quindi trovato che i gas interagenti presentano una sorta di universalità in base alla quale tutti i diagrammi di fase e i grafici delle isoterme sono uguali a meno di un riscaldamento delle variabili. Questo non è verificato in generale nello studio delle transizioni di fase.

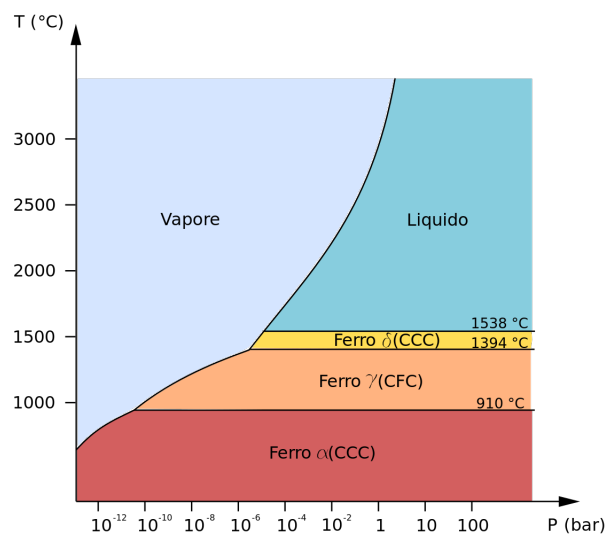


Figura 5: diagramma di fase del ferro

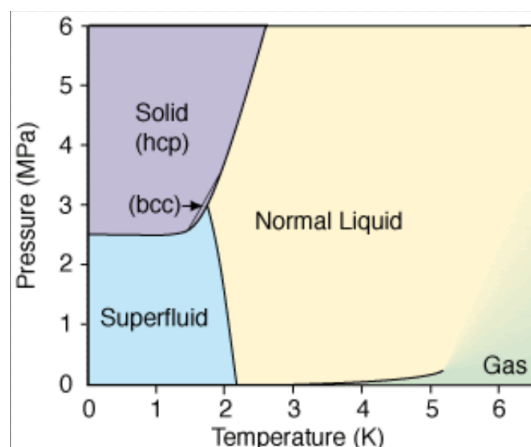


Figura 6: diagramma di fase dell'elio

12.2 limiti del campo medio

Abbiamo adesso capito come mai la nostra approssimazione falliva, stavamo approssimando un liquido o comunque una miscela di liquido in equilibrio con il suo vapore con l'equazione del gas ideale.

In generale l'approssimazione di campo è in grado di prevedere transizioni di fase ma le previsioni non sono affidabili vicino ai punti critici ovvero vicino alle transizioni.

Nel nostro caso l'assunzione che fallisce è che l'energia cinetica sia molto maggiore dell'energia necessaria per superare la buca di potenziale e arrivare a sbattere contro le pareti. Nel caso di un gas questo è ben verificato come dimostra il fenomeno della diffusione: se immaginiamo che $N - 1$ particelle siano limitate in una regione e l'ultima particella sia soggetta all'interazione con queste ma non al vincolo che le limita allora chiaramente questa arriverebbe al bordo della regione di confinamento e si allontanerebbe dal resto del gas.

Chiaramente nei fenomeni diffusivi non è questo quello che avviene, piuttosto tutte le particelle si allontanano le une dalle altre sfuggendo alla debole interazione reciproca. In un liquido avviene il contrario: se immaginiamo una goccia di acqua sospesa questa rimane confinata perchè le molecole non hanno l'energia sufficiente per superare l'attrazione del resto del liquido. Il fenomeno intermedio è l'evaporazione in cui le molecole più veloci sono in grado di separarsi dalla superficie del liquido.

13 Tensione superficiale

Liquidi, cosa sono? Cosa li distingue dai solidi e dai gas? Possiamo fidarci di loro?

Un liquido è caratterizzato da una densità molto alta rispetto ai gas e confrontabile con quella dei solidi, è in grado di fluire e quindi non possiede una forma propria come i gas mentre i solidi hanno coefficienti di viscosità elevatissimi e questo conferisce loro una forma propria, i liquidi hanno volume fissato come i solidi mentre i gas riempiono completamente il volume a loro disposizione. Tutte queste proprietà si possono spiegare considerando il liquido come costituito da tante particelle che hanno un raggio di interazione reciproca r_0 e hanno una distanza media (dalla particella più vicina diciamo) dell'ordine di r_0 ovvero le particelle è come se fossero confinate nelle buche di potenziale delle particelle vicine ma possono comunque muoversi e quindi far fluire il liquido.

In questa sezione studieremo i liquidi nell'approssimazione che questi siano

incomprimibili, quindi ignoriamo tutta la teoria di van der Waals precedente in cui la densità era una variabile che potevamo cambiare anche nella fase liquida. L'effetto che vogliamo considerare è quindi solamente quello delle code di potenziale che generano un potenziale che assume un valore praticamente costante nel bulk e un valore diverso vicino ai bordi, consideriamo però che le molecole del liquido possano interagire anche con le molecole del recipiente e eventualmente con l'aria sopra di esso, quindi il valore del potenziale ai bordi può variare a seconda del materiale del recipiente e può essere maggiore o minore del potenziale nel bulk.

Di solito ci interessa trovare solamente la condizione di equilibrio in cui si dispone il liquido in quanto se fissiamo la temperatura, il volume e il numero di particelle questa è determinata dalla condizione di minimizzare l'energia libera di Helmholtz, quindi ci interessa come varia lo stato di equilibrio variando questi tre parametri. Ma nelle situazioni più comuni questi tre parametri non siamo interessati a variarli quindi d'ora in poi li consideriamo costanti.

In queste condizioni tutti i principi di minimo sono equivalenti e scegliamo di usare il principio di minimo dell'energia in quanto possiamo considerare che le particelle sul bordo risentono di un potenziale effettivo. Questo produce un effetto interessante: il bordo di un liquido si comporta come una membrana in tensione. Ad esempio se il bordo è a un potenziale maggiore del bulk come succede per tutti i liquidi a contatto con il vuoto (o l'aria) il liquido tende a minimizzare il numero di particelle e quindi siccome la distanza relativa tra le particelle vicine è fissata ($\approx r_0$) tende a minimizzare la superficie a contatto con il vuoto. Questo spiega la forma sferica delle gocce di acqua quando la gravità può essere trascurata.

Il bordo di un liquido si trova a un potenziale effettivo maggiore rispetto al bulk, per quanto detto prima il lavoro necessario per aumentare la superficie di bordo di un liquido è proporzionale all'incremento di superficie stesso, definiamo quindi γ in modo che sia

$$dW = \gamma dA$$

γ è anche la forza per unità di lunghezza che si esercita sulla superficie del liquido ovvero la 'tensione' della 'membrana'.

Il liquido tende a minimizzare la superficie esposta all'aria mantenendo costante il suo volume, per questo motivo le gocce d'acqua sono sferiche e la cordicella in queso video assume una forma circolare.

Un esempio della cordicella è molto interessante perchè ci dice che sulla cordicella agisce una forza esercitata dal liquido a causa del fatto che abbiamo interrotto la sua superficie, in generale se facciamo un taglietto lungo dx sulla superficie del liquido, ad esempio introducendo un corpo esterno che interrompe la superficie o semplicemente immaginiamo di dividere la superficie in due zone, il liquido esercita una forza $dF = \gamma dx$ che tira lungo la superficie.

Ci sono chiaramente dei casi in cui il liquido ha una parte del suo bordo a contatto con un solido o con un altro fluido, in questi casi introduciamo una costante γ_{ab} tale che alla superficie di contatto tra le sostanze a e b possiamo associare un'energia $\gamma_{ab}dA$, anche in questi casi in generale si generano delle forze sui bordi ma la zoologia è molto variegata, si pensi anche semplicemente alla distinzione tra liquidi solubili in acqua e non, ci sono inoltre le complicazioni dovute alle possibili reazioni chimiche tra le molecole di due liquidi. Va da sé che non tratteremo questi casi

Vediamo una semplice manifestazione del bla bla precedentemente esposto per capire di cosa stiamo parlando, se prendiamo un foglietto di carta e sul bordo mettiamo una goccia di sapone e poi lo appoggiamo su dell'acqua questo viene "spinto" in avanti (<https://youtube.com/shorts/k8ZXcd0xrXI?feature=share>) in realtà il motivo è che l'acqua tira la carta più di quanto tira il sapone e quindi la carta viene tirata di più dal lato dove non è presente il sapone. Un modo effettivo di rappresentare il fenomeno è di dire che il sapone è una sostanza tensioattiva ovvero riduce la tensione superficiale dell'acqua in cui è disciolto.

Vediamo altri due esempi, partiamo dal menisco: le molecole di acqua hanno un'energia potenziale minore quando sono a contatto con diversi solidi, ad esempio il vetro e molte plastiche quindi quando inseriamo l'acqua in una provetta cilindrica questa tende a risalire sulle pareti. Esistono alcuni liquidi come il mercurio che preferiscono essere a contatto con il vuoto piuttosto che con il vetro, quindi invece di formare una conca formano una collinetta, l'argento è speciale e forma una superficie piatta quando è in un contenitore di vetro. Abbiamo poi le gocce d'acqua appoggiate su una superficie orizzontale, in cui ci interessa capire l'angolo che questa forma con la superficie, osserviamo che se aumentiamo la quantità di acqua nella goccia a un certo punto non avremo più una goccia ma una pozzanghera, la discussione di questo esempio e la relativa transizione tra i due regimi è rimandata agli esercizi.

13.1 Superfici di acqua saponata

L'acqua saponata è l'esempio più eclatante di tensione superficiale, per lo studio di questi sistemi risulta utile la legge di Laplace:

Consideriamo una superficie S e un punto p e fissiamo una normale \hat{n} nel punto p consideriamo un piano che contiene il punto p e la normale \hat{n} questo interseca la superficie in una curva, consideriamo il raggio di curvatura r della curva nel punto p , osserviamo che questa è una quantità con segno in quanto la superficie può curvare verso l'esterno o verso l'interno, e definiamo la curvatura $\kappa = 1/r$, facciamo ruotare il piano di un angolo θ in modo da

definire $\kappa(\theta)$ e definiamo la curvatura media

$$H(p) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} k(\theta) d\theta$$

si può dimostrare che vale

$$2H = \kappa_{max} + \kappa_{min}$$

La legge di Laplace afferma che una superficie con tensione superficiale γ genera un salto di pressione tra l'esterno e l'interno pari a

$$\Delta p = 2\gamma H = \gamma \left(\frac{1}{r_{max}} + \frac{1}{r_{min}} \right)$$

Nell'applicare questa formula per una bolla di sapone sferica bisogna ricordarsi che questa ha una superficie interna e una esterna quindi il salto totale di pressione è dato da $\Delta p = 2\gamma \left(\frac{1}{r_{int}} + \frac{1}{r_{ext}} \right) \approx \frac{4\gamma}{r}$

La legge di Laplace si applica anche alle gocce di acqua, in questo caso la legge prevede che la pressione all'interno della goccia sia maggiore della pressione immediatamente fuori: questo è esattamente lo stesso fenomeno che avevamo considerato nel gas di van der Waals con il termine correttivo per la pressione quindi possiamo scrivere $\frac{2\gamma}{r} \sim a \frac{N^2}{V^2}$, osserviamo subito che qualcosa non torna: una quantità dipende dal raggio della goccia mentre l'altra è costante, una possibile spiegazione è che per ricavare il termine correttivo nell'equazione di van der Waals avevamo assunto che tutte le particelle contribuissero alla pressione e che il salto di pressione per singola particella fosse proporzionale alla densità, nel caso di un liquido non è vero che tutte le particelle contribuiscono alla pressione infatti le particelle nel bulk rimangono principalmente nel bulk senza avvicinarsi al bordo. Inoltre avevamo assunto che l'energia cinetica fosse molto maggiore del salto in energia potenziale per affermare che l'effetto per la singola molecola sia proporzionale a N .

Esercizio 13.1. Dimostrare che la componente ortogonale al bordo della velocità con cui si muove una particella dopo aver superato la barriera di potenziale in prossimità del bordo è

$$v_{\perp f} = \sqrt{v_{\perp}^2 - \frac{2a\rho}{m}}$$

dove K è l'energia cinetica che aveva nel bulk se questa arriva.

Alla luce dell'esercizio precedente si può svolgere il seguente

Esercizio 13.2. Dimostrare che il termine correttivo della pressione che avevamo stimato con $a\rho^2$ nel limite di a piccolo può essere generalizzato a

$$a\rho^2 \rightarrow \rho k_B T \left(1 - \exp \left\{ -\frac{a\rho}{k_B T} \right\} \right)$$

in cui a è definito dalla formula dell'esercizio precedente.

Chiamiamo n la quantità di particelle che partecipano a generare la pressione sul bordo, possiamo scrivere $\frac{4\pi}{3}r^3 = V$

$$\frac{2\gamma}{r} = \frac{n}{V}k_B T \left(1 - \exp\left\{-\frac{a\rho}{k_B T}\right\} \right)$$

$$\frac{2\gamma(4\pi)^{1/3}}{(3V)^{1/3}} = \frac{n}{V}k_B T \left(1 - \exp\left\{-\frac{a\rho}{k_B T}\right\} \right)$$

$$n = \frac{2\gamma(4\pi)^{1/3}N^{2/3}}{3^{1/3}\rho^{2/3}k_B T \left(1 - \exp\left\{-\frac{a\rho}{k_B T}\right\} \right)}$$

possiamo stimare quando circa tutte le particelle partecipano in eguale misura alla pressione semplicemente ponendo

$$N = \frac{2\gamma(4\pi)^{1/3}N^{2/3}}{(3)^{1/3}\rho^{2/3}k_B T \left(1 - \exp\left\{-\frac{a\rho}{k_B T}\right\} \right)}$$

$$N = \frac{32\pi\gamma^3}{3\rho^2(k_B T)^3 \left(1 - \exp\left\{-\frac{a\rho}{k_B T}\right\} \right)^3}$$

per l'acqua ($a = 5.536\text{L}^2\text{bar}/N_A^2$, $\gamma = 0.0728\text{N/m}$) a temperatura ambiente vale circa $\frac{a\rho}{k_B T} \approx 12.4$ e quindi $N \sim 166$, il risultato per quanto ragionevole va preso con le pinze in quanto stiamo applicando le due teorie fuori dal loro regime di validità, comunque osserviamo che abbiamo ottenuto delle combinazioni di numeri molto grandi e numeri molto piccoli che si combinano per dare un risultato ragionevole, prendiamo quindi questo argomento come una conferma del modello esposto.

14 Cenni di Fisica Statistica

Un'esposizione completa della Fisica Statistica va oltre gli scopi di questa dispensa, e non è necessaria nemmeno una esposizione formale degli strumenti che questa fornisce. Ci limiteremo ad esporre in modo informale le idee introdotte da Boltzmann, intorno al 1896, e poi riprese e solidificate da Gibbs, in un'opera conclusiva del 1902, che si imbattono in problemi simili a quelli che abbiamo trovato noi.

Precisiamo da subito che anche la meccanica Statistica è uno strumento così come lo era la termodinamica quindi non risolverà da sola i problemi che abbiamo trovato però è uno strumento più trasparente e più facile da usare quindi quando incontreremo gli stessi problemi sarà possibile risolverli.

14.1 L'Entropia o Ensemble Microcanonico

Abbandoniamo il paradigma termodinamico di considerare solo i macrostati di equilibrio termodinamico e consideriamo gli stati microscopici: il principio di equiprobabilità a priori afferma che tutti gli stati microscopici sono equiprobabili se non conosciamo lo stato termodinamico del sistema, se conosciamo lo stato termodinamico allora tutti i microstati compatibili con il macrostato sono equiprobabili.

Fissiamo uno stato macroscopico (U, X_i) e sia W il numero di stati microscopici compatibili con esso. Consideriamo due corpi A e B negli stati (U_A^{in}, X_i) e (U_B^{in}, Y_i) a cui corrispondono $W_A(U_A^{in}, X_i)$ e $W_B(U_B^{in}, Y_i)$, immaginiamo adesso di mettere a contatto i due sistemi in modo che possano scambiare energia solo tramite calore e non tramite lavoro ovvero in modo da fissare le variabili X e Y .

I due corpi diventano un solo sistema termodinamico di cui conosciamo solo l'energia totale $U = U_A + U_B = U_A^{in} + U_B^{in}$, il sistema esplora molti microstati corrispondenti a relativi microstati per i due sottosistemi fin quando non raggiunge un equilibrio in cui i due sottosistemi non si scambiano più calore, a questo punto separiamo nuovamente i due corpi, la termodinamica ci dice che l'energia finale dei due sistemi può essere trovata se conosciamo le funzioni $U_A(T_A, X_i)$ e $U_B(T_B, Y_i)$ imponendo che la temperatura sia uguale e che l'energia si conservi.

Chiediamoci quindi quanti microstati sono accessibili ai due corpi dopo che li abbiamo termalizzati, se il sistema A possiede un'energia U_A può trovarsi in uno qualunque degli $W_A(U_A, X_i)$ stati con eguale probabilità, per il sistema B vale la stessa cosa quindi il sistema composto può trovarsi in uno qualunque degli $W_{A+B}(U_A) = W_A(U_A, X_i)W_B(U_A^{in} + U_B^{in} - U_A, Y_i)$ stati con eguale probabilità. Il sistema esplora stati che corrispondono a valori diversi di U_A ma dall'esperienza sappiamo che il sistema A raggiunge l'equilibrio sempre con lo stesso valore di U_A^{fin} questo vuol dire che tra tutti i possibili stati accessibili al sistema totale la stragrande maggioranza corrispondono allo stesso valore di U_A in modo che, per il principio di equiprobabilità a priori, il sistema A si trovi con probabilità molto vicina a 1 nello stato con il valore di U_A^{fin} previsto dalla termodinamica.

Questo vuol dire che la funzione $W_{A+B}(U_A)$ ha un picco molto stretto e alto intorno a un valore specifico di U_A che corrisponde al valore di equilibrio, possiamo trovare questo massimo facendo la derivata

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial W_{A+B}}{\partial U_A} = \frac{\partial W_A}{\partial U_A} W_B + W_A \frac{\partial W_B}{\partial U_A} \\ &= \frac{\partial W_A}{\partial U_A} W_B + W_A \frac{\partial W_B}{\partial U_B} \frac{\partial U_B}{\partial U_A} \end{aligned}$$

usando che la somma di U_A e U_B è fissata si ha $\frac{\partial U_B}{\partial U_A} = -1$ e quindi

$$\frac{1}{W_A} \frac{\partial W_A}{\partial U_A} = \frac{1}{W_B} \frac{\partial W_B}{\partial U_B}$$

$$\frac{\partial \ln W_A}{\partial U_A} = \frac{\partial \ln W_B}{\partial U_B}$$

ma noi sappiamo dalla termodinamica che l'equilibrio viene raggiunto quando si ha l'uguaglianza tra le temperature dei sistemi quindi la quantità $\beta = \frac{\partial \ln W}{\partial U}$ è una funzione universale e biunivoca della temperatura.

Dalla termodinamica sappiamo che se fissiamo le X_i si ha $dU = TdS$, adesso abbiamo trovato che fissando le X_i si ha $dU = \frac{1}{\beta} d \ln W$ quindi esiste una costante tale che $dS = k d \ln W$ da cui $S = k \ln W + S_0$ e $\beta = \frac{1}{kT}$ si può dimostrare che la costante k è la stessa costante introdotta nel paragrafo sul gas ideale quindi la indichiamo direttamente con k_B ¹⁸, osserviamo che a questo punto possiamo fissare esattamente la definizione di entropia usando il valore di k_B introdotto nel paragrafo sul gas ideale e scegliendo $S_0 = 0$, il primo a fissare in questo modo la costante additiva dell'entropia è stato Max Planck di cui torneremo a parlare.

A questo punto è chiaro come procedere in linea di principio, dato un sistema scegliamo dei valori arbitrari di U e X_i , calcoliamo W e da questo troviamo l'entropia, poi facendo le opportune derivate troviamo tutte le funzioni termodinamiche che ci interessano. Qui spunta un problema su cui abbiamo sorvolato fin ora: per un sistema composto da particelle lo stato del sistema è determinato da $6N$ parametri continui quindi W è sempre infinito e tutta la costruzione perde di significato, Boltzmann propone la seguente soluzione: Consideriamo lo spazio delle fasi definito dalle coordinate (q_i, p_i) , il principio di equiprobabilità a priori si può estendere in modo naturale: date due regioni di area uguale queste sono equiprobabili se non conosciamo il macrostato del sistema. Boltzmann immagina che esista una quantità h con le dimensioni di una lunghezza per un impulso tale che lo spazio delle fasi possa essere tassellato in iper-cubetti, di volume h^{3N} nel caso di un sistema tridimensionale, e si tratta ciasun cubetto come un microstato.

Si dimostra che la termodinamica non dipende dal valore di h in quanto variare questo valore produce una costante additiva nell'entropia. Si può dimostrare con strumenti che vanno *ben oltre* la meccanica statistica di cui vogliamo parlare in questa dispensa che la costante h può essere fissata in modo naturale e si dimostra che è legata alla costante \hbar che compare nella distribuzione di corpo nero da $h = 2\pi\hbar$, (questo collegamento però non è necessario per studiare la termodinamica e quindi per quanto possibile cercheremo di mantenere distinti i due concetti trattandoli come indipendenti).

¹⁸chiaramente dal punto di vista storico questa costante è stata introdotta da Boltzmann al seguito di questo ragionamento e poi è stata ricavata la legge dei gas ideali facendo uso della meccanica statistica

Tramite questa prescrizione possiamo calcolare alcune cose per esempio possiamo dare una dimostrazione diversa della legge dei gas ideali e possiamo tornare sulla questione della distribuzione del corpo nero lasciata in sospeso.

14.2 Gas ideale nell'ensemble microcanonico

Bene prediamo N particelle classiche non interagenti in un volume V e vogliamo calcolare quanti cubetti di volume h^{3N} corrispondono a microstati con energia U : Sono zero.

Proprio così, il vincolo di avere energia fissata pari a U individua una superficie nello spazio degli impulsi che ha una dimensione in meno rispetto allo spazio in cui vive quindi ha volume nullo. Tocca inventarsi anche qui uno stratagemma per ottenere un risultato sensato, immaginiamo di fissare un valore di energia Δ che corrisponde intuitivamente all'incertezza che abbiamo sull'energia del sistema, in questo caso vogliamo calcolare quanti cubetti hanno energia compresa in un intervallo largo Δ intorno a U , si può dimostrare che la termodinamica non dipende dalla scelta di Δ , addirittura si può dimostrare che possiamo calcolare il numero di microstati con energia minore di U e prendere questo valore come $W(U)$ le variabili termodinamiche calcolate in questo modo differiscono da quelle calcolate con un Δ piccolo per dei termini che diventano trascurabili nel limite $N \rightarrow \infty$. Intuitivamente in motivo è che il numero di stati con energia in $[U - \Delta, U]$ si riconduce (nel caso del gas ideale) a calcolare il volume di una buccia di una sfera $6N$ dimensionale e le sfere di dimensione elevata *hanno quasi tutto il volume sul bordo*.

Procedendo con il conto (che non ci interessa esporre) si trova

$$S = kN \log \left[V \left(\frac{4\pi mU}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2}kN$$

facendo le opportune derivat si ritrovano i risultati precedentemente ricavati e si concludere come già anticipato che $k = k_B$.

Osserviamo un problema che presente questa formula, non è estensiva, infatti grazie al fattore V dentro il logaritmo scala come $N \log N$, per risolvere questo problema¹⁹ Gibbs propone che essendo particelle identiche e per questo indistinguibili, nel conteggio degli stati dovremmo moltiplicare per un fattore combinatorio²⁰ $\frac{1}{N!}$ che corrisponde a tutti i modi di scambiare gli stati delle N particelle.

¹⁹detto paradosso di Gibbs

²⁰questo è detto fattore combinatorio di Gibbs

Questa correzione modifica la formula dell'entropia che diventa

$$S = k_B N \log \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m U}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} k_B N$$

risolve quindi il problema dell'estensività.

Gibbs con questo ragionamento intravede un pezzo di meccanica quantistica 5 anni prima di Planck, questa è comunque una trattazione approssimata del problema perchè nell'integrale sullo spazio delle fasi sono preferiti degli stati in cui due particelle sono nello stesso punto con lo stesso impulso, per questi stati il fattore combinatorio è²¹ $\frac{2}{N!}$, Gibbs correttamente riconosce che questa situazione riguarda un numero di stati decisamente inferiore²², tranne nel limite di bassa temperatura in cui diminuendo l'energia totale, diminuiscono il numero di stati accessibili al sistema finchè questi non diventano dell'ordine di N .

Una trattazione completa dell'indistinguibilità delle particelle richiederebbe di specificare innanzitutto se due particelle possono trovarsi nello stesso stato, in caso questo sia possibile chiamiamo le particelle bosoni, altrimenti le chiamiamo fermioni. Nel caso dei bosoni occorre inserire il giusto fattore di conteggio a seconda dei numeri di occupazione dei diversi stati disponibili per le particelle, nel caso dei fermioni dobbiamo eliminare dal conteggio alcuni stati.

14.3 Di nuovo sul corpo nero

Alla fine del XIX secolo tutta la fisica era stata scoperta quindi Planck aveva molto tempo per pensare alla radiazione di corpo nero, dopo aver indovinato la legge di distribuzione della radiazione in funzione della frequenza gli rimaneva solo da dare una giustificazione teorica della formula. Un giorno si accorse che nella dimostrazione della legge di dispersione di Wien aveva implicitamente usato che per conoscere la variazione di entropia della radiazione fosse sufficiente sapere solo le quantità totali degli oscillatori accoppiati alla radiazione ovvero U_N , ΔU_N e dU_N , magari è necessario conoscere le singole variabili U e come queste variano per ciascun oscillatore.

Planck decise senza nessun apparente motivo di sostituire l'assunto infondato della meccanica classica che l'energia possa essere trasferita in modo continuo con l'assunzione altrettanto infondata che lo scambio di energia per un oscillatore possa avvenire solo con salti discreti tutti uguali, chiamiamo quindi ϵ l'energia minima che un oscillatore può scambiare.

²¹in generale detto n_i il numero di stati nello stato i dovremmo moltiplicare per $\frac{\prod_i n_i!}{N!}$

²²nella trattazione di Gibbs che non possedeva ancora l'idea delle cellette discrete, questi costituivano un insieme di misura nulla che non influenza l'integrale

Consideriamo N oscillatori armonici tutti di frequenza ω , il sistema ha entropia totale $S_N = NS$ e energia $U_N = NU$ sia $P = E_N/\epsilon$ il numero di quanti elementari di energia che gli oscillatori si possono scambiare²³. Il numero di micorstati totali disponibili al sistema²⁴ è uguale al numero di modi di distribuire i P quanti di energia sugli N oscillatori

$$W = \frac{(N + P - 1)!}{(N - 1)!P!} \approx \frac{(N + P)^{N+P}}{N^N P^P}$$

e quindi

$$S_N = k_B N \left[\left(1 + \frac{P}{N}\right) \ln \left(1 + \frac{P}{N}\right) - \frac{P}{N} \ln \frac{P}{N} \right]$$

$$S = k_B \left[\left(1 + \frac{E}{\epsilon}\right) \ln \left(1 + \frac{E}{\epsilon}\right) - \frac{E}{\epsilon} \ln \frac{E}{\epsilon} \right]$$

Il lettore diligente avrà provato a calcolare l'entropia di un oscillatore subito dopo aver visto la Figura 3, e si sarà accorto che l'espressione è la stessa di quella appena trovata, a questo punto la legge di Wien e il confronto con gli andamenti noti ci fornisce l'identificazione

$$\epsilon = \hbar\omega$$

Nel 1905 Einstein dimostra, fornendo una spiegazione per le peculiarità dell'effetto fotoelettrico, che il motivo per cui un oscillatore può scambiare energia solo in quanti discreti è che la radiazione può *esistere e propagarsi* solo in quanti discreti, decide di chiamare questi quanti fotoni.

14.3.1 Il problema dei calori specifici

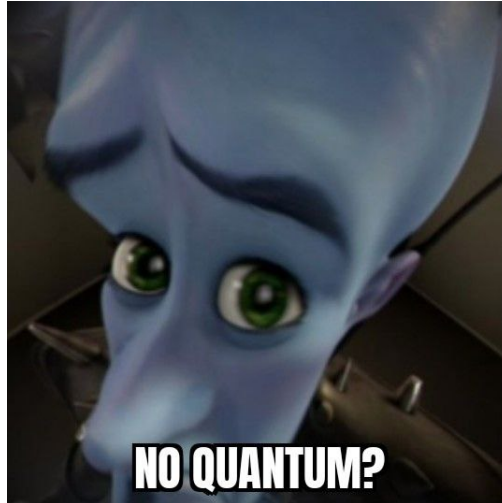
Possiamo a questo punto rispondere alla questione lasciata in sospeso sui calori specifici dei gas, consideriamo per esempio una molecola biatomica, avevamo detto che trascuravamo il grado di libertà vibrazionale relativo alla distanza relativa degli atomi, questo perché questo grado di libertà contribuisce all'energia del sistema con un termine $E = \frac{kq^2}{2}$ in cui k ha un valore molto grande e di conseguenza la minima quantità di energia che può scambiare questo oscillatore è molto maggiore di $k_B T$ quindi l'interazione con gli altri gradi di libertà (gli urti con le particelle) non riesce mai ad eccitare l'oscillatore che quindi rimane congelato nello stato fondamentale e non contribuisce all'energia termica del sistema e quindi al calore specifico.

Rimane il dubbio sui gradi di libertà di traslazione e di rotazione in quanto

²³possiamo supporre che gli oscillatori siano in equilibrio con la radiazione e quindi in equilibrio tra loro o che si scambino energia tramite un qualunque altro processo

²⁴qui non introdurre un'incertezza nell'energia perchè le energie disponibili al sistema sono discrete

questi non sono associati a oscillatori armonici, per trattare questi è necessaria una trattazione quantistica completa che va oltre gli scopi di questa dispensa.



Trattando il problema alla luce della meccanica quantistica si riesce a risolvere in modo analogo tutte le altre questioni incontrate nel capitolo 10, trovando che tutti i gradi di libertà si congelano nel limite $T \rightarrow 0$ e quindi il calore specifico tende correttamente a 0 e riproducendo il limite classico nel caso di alte temperature.

14.4 Ensemble Canonico

Con il formalismo dell'ensemble microcanonico siamo riusciti agevolmente a studiare un sistema di oscillatori in quanto questo è (per ipotesi di Planck) un sistema discreto ma per studiare un sistema continuo come il gas ideale è stato necessario inventarsi una soluzione ad hoc che non è chiaro che si possa estendere ad altri sistemi.

La soluzione a questi problemi è il formalismo canonico. Il problema principale del microcanonico era lavorare a energia fissata, questo non solo rende il calcolo estremamente difficile in quanto in pratica si tratta di trovare le soluzioni di $H(q, p) = U$, ma soprattutto non rispecchia neanche la situazione fisica a cui sono soggetti solitamente i sistemi: di solito abbiamo un sistema in un bagno termico a temperatura fissata e quindi il sistema può fluttuare in energia.

Immaginiamo di inserire un sistema S dentro un reservoir R , l'unione dei due forma l'universo U , supponiamo che il reservoir sia molto più grande del sistema.

Per l'universo vale il formalismo microcanonico ovvero $E^U = E^S + E^R$, consideriamo uno stato di S con energia E^S il reservoir può essere in uno qualunque degli $W^R(E^R)$ stati con eguale probabilità.

Usando l'ipotesi che il reservoir sia molto più grande del sistema possiamo assumere che il reservoir sia un sistema microcanonico (le sue fluttuazioni di energia sono molto piccole perché sono dell'ordine di E^S) quindi la probabilità di essere in uno stato di energia E^R è

$$p \propto W^R(E^R) = W^R(E^U - E^S)$$

a questo punto espandiamo nel seguente modo

$$\ln W^R(E^R) \approx \ln W^R(E^U) + \left(\frac{\partial \ln W^R}{\partial E^R} \right)_{E^R=E^U} (E^S) = \text{cost} - \beta E^R$$

in cui $\beta = \frac{1}{k_B T^R} = \frac{1}{k_B T^S}$, quindi la probabilità che il sistema S sia in uno stato di energia E è

$$p \propto \exp\{-\beta E\}$$

e quindi la probabilità che il sistema abbia energia U è per un sistema discreto

$$p(U) = g(U) \frac{\exp\{-\beta U\}}{\sum_r \text{stati di } S \exp\{-\beta E^r\}} = \frac{g(U) \exp\{-\beta U\}}{\sum_E g(E) \exp\{-\beta E\}}$$

in cui $g(E)$ è detta degenerazione del livello ed è il numero di stati con energia E . Per un sistema continuo vale invece che la densità di probabilità di trovare il sistema con energia U è

$$p(U)dU = g(U) \frac{\exp\{-\beta U\}}{\int d\Gamma \exp\{-\beta E\}} dU = \frac{g(U) \exp\{-\beta U\}}{\int_0^\infty g(E) \exp\{-\beta E\} dE} dU$$

in questo contesto $g(E)$ è detta densità degli stati.

Se definiamo la funzione di partizione

$$Z = \sum_{\text{stati}} \exp\{-\beta E\}$$

si ha

$$F = -k_B T \log Z$$

quindi è sufficiente scrivere Z in termini di T e dei parametri X per ottenere tutta la termodinamica del sistema. Comunque non è questo lo scopo di questa dispensa.

Esercizio 14.1. dimostrare che la quantità $-k_B T \log Z$ soddisfa

$$F = \langle E \rangle + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\mathbf{x}}$$

in cui $\langle E \rangle$ è la media dell'energia effettuata con i pesi $p(E)$, ovvero l'energia interna del sistema.

Torniamo adesso a parlare di entropia. Come si calcola l'entropia in questo formalismo? Avendo fissato la temperatura ci aspettiamo che l'entropia, definita come $k_B \ln W(E)$ possa fluttuare in quanto l'energia può fluttuare, quindi dobbiamo considerare la media sulle possibili configurazioni del sistema pesate con le relative probabilità, non possiamo però mediare $k_B \ln W$, si pensi ad esempio a un sistema che può essere in tanti stati tutti con energia divesta, ci aspettiamo che questo sistema abbia entropia finita ma $\ln W(E)$ è nullo per ogni E e quindi la media è anch'essa nulla.

Il problema risiede nell'interpretazione di $k_B \ln W$ come entropia data nel paragrafo sull'ensemble microcanonico, questa è valida solo nel limite di $W \gg 1$.

Procediamo in un modo diverso, sappiamo che $S = \frac{U-F}{T}$ usiamo la l'espressione di F in termini di Z e troviamo

$$\begin{aligned}
 S &= \frac{\sum_{\text{stati}} E \exp\{-\beta E\}}{ZT} + k_B \log Z \\
 S &= k_B \frac{\sum_{\text{stati}} \beta E \exp\{-\beta E\}}{Z} + k_B \frac{\sum_{\text{stati}} \log Z \exp\{-\beta E\}}{Z} \\
 S &= k_B \frac{\sum_{\text{stati}} \exp\{-\beta E\} (\beta E + \log Z)}{Z} \\
 S &= -k_B \frac{\sum_{\text{stati}} \exp\{-\beta E\} (\log \frac{\exp\{-\beta E\}}{Z})}{Z} \\
 S &= - \sum_{\text{stati}} p \log p
 \end{aligned}$$

14.5 Pesì di Boltzmann

Le quantità

$$\frac{\exp\{-\beta E\}}{\sum_{\text{stati}} \exp\{-\beta E'\}}$$

sono dette pesì di Boltzmann e spesso ci basterà considerare queste. Svolgiamo ad esempio un esercizio non accademico, consideriamo un plasma formato da ioni di carica Ze e elettroni di carica $-e$, la temperatura è del sistema è molto alta (altrimenti il plasma si ricombinerebbe in un gas neutro), inseriamo nel plasma una carica puntiforme $Q(\geq 0)$, si vuole determinare il potenziale in tutto lo spazio considerando che gli elettroni saranno attratti dalla carica e quindi schermeranno il campo, questo effetto di schermo non è però completo grazie all'agitazione termica del plasma, questo effetto è noto come schermatura di Debye.

Sappiamo che nelle immediate vicinanze della carica il potenziale deve essere $\frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r}$ quindi isoliamo l'effetto della schermatura scrivendo $V(r) = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r} f(r)$

e sia $\rho(r)$ la densità di carica.

La densità di probabilità che un elettrone sia nella posizione \vec{r} con impulso \vec{p} è $p(\vec{r}, \vec{p}) d\vec{r} d\vec{p} \propto \exp\left\{-\beta\left(\frac{p^2}{2m} - eV(r)\right)\right\} d\vec{r} d\vec{p}$ integrando sull'impulso in quanto ci interessa solo la distribuzione spaziale

$$p(\vec{r}) d\vec{r} \propto \exp\{\beta eV(r)\} d\vec{r} \approx \left(1 + \frac{eV}{k_B T}\right) d\vec{r}$$

analogamente per gli ioni con la sostituzione $-e \rightarrow Ze$

Quindi se chiamiamo n_0 la densità degli elettroni e n_0/Z la densità degli ioni lontano dalla carica, abbiamo

$$\rho = -n_0 e p_{e^-} + \frac{n_0}{Z} Z e p_{Z^+} = \frac{e^2 V}{k_B T} (n_0 + Z n_0)$$

a questo punto basta applicare la legge di Gauss che in questo caso afferma

$$\nabla^2 V = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r} f'' = -\frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r} \frac{f}{l^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_0}$$

dove

$$l^2 = \frac{\epsilon_0 k_B T}{e^2 n_0} \frac{1}{1+Z}$$

la soluzione è quindi

$$V = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r} e^{-r/l}$$

Esercizio 14.2. Considerare il fenomeno analogo in una situazione geometrica diversa: Si inserisce un plasma in un condensatore carico, trovare la distribuzione di carica al primo ordine non banale considerando l'energia termica molto maggiore dell'energia di interazione elettrostatica.

14.5.1 Distribuzione di Maxwell-Boltzmann

Vediamo adesso come si distribuiscono le velocità delle particelle di un gas ideale: la probabilità che una particella abbia impulso \vec{p} e si trovi nella posizione \vec{r} è

$$p(\vec{r}, \vec{p}) d\vec{r} d\vec{p} \propto \exp\left\{-\beta \frac{p^2}{2m}\right\} d\vec{r} d\vec{p}$$

in questo caso integriamo su \vec{r} e troviamo

$$p(\vec{p}) d\vec{p} \propto \exp\left\{-\beta \frac{p^2}{2m}\right\} d\vec{p}$$

$$p(v) dv \propto v^2 \exp\left\{-\beta \frac{mv^2}{2}\right\} dv$$

questa può essere normalizzata trovando

$$p(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 \exp\left\{ -\frac{mv^2}{2k_B T} \right\}$$

mentre per una proiezione della velocità si ha

$$p(v_x)dv_x = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left\{ -\frac{mv_x^2}{2k_B T} \right\} dv_x$$

Esercizio 14.3. Determinare l'andamento del numero di particelle in un liquido considerando che questo evapora, si trascurino gli scambi di calore con l'ambiente.

15 Ising

Consideriamo adesso il più significativo esempio di sistema termodinamico: prendiamo una griglia in d dimensioni ovvero un insieme di N vertici connessi da edge, per semplicità immaginiamo una griglia cubica, e posizioniamo in ogni vertice uno spin s ovvero una variabile che può assumere i valori -1 e 1 . Fissata una configurazione del sistema $\{s_i\}$ definiamo l'energia

$$E = -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j - h \sum_i s_i$$

in cui J è detta costante di accoppiamento e h è detto campo e il simbolo $\langle i,j \rangle$ vuol dire che la somma è estesa sulle coppie di vertici collegate da un edge.

Questo modello descrive per esempio un magnete in cui le variabili di spin sono i dipoli magnetici associati agli atomi del reticolo e h è identificato con il campo magnetico che tende a magnetizzare il sistema, ovviamente abbiamo ridotto all'osso la schematizzazione del sistema immaginando che ogni dipolo possa essere solo su o giù.

Gli stati microscopici corrispondono a specificare le configurazioni degli spin $\{s_i\}$ e il valore del campo h , immaginiamo che J sia determinato dalla struttura del ferromagnete e dalla sua chimica intermolecolare, non consideriamo quindi la possibilità di voler cambiare il suo valore.

Gli stati termodinamici sono invece determinati da N , la magnetizzazione media $m = \frac{M}{N} = \frac{\sum_i s_i}{N} = \langle s_i \rangle$ e h . Il primo principio si scrive nella forma

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

da cui

$$dF = -SdT - Mdh + \mu dN$$

Nel caso di una sola dimensione la termodinamica del sistema si risolve esattamente, però non è tremendamente interessante.

15.1 campo medio

In dimensione superiore a 1 il sistema presenta una fisica del tutto nuova. Noi ci limiteremo a studiare il sistema in approssimazioni di campo medio con una procedura simile a quella svolta per studiare i gas interagenti.

Sia $m = \langle s_i \rangle$, possiamo approssimare l'energia media del sistema

$$U = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \langle s_i s_j \rangle - h \sum_i \langle s_i \rangle$$

trascurando le correlazioni in $\langle s_i s_j \rangle$ (questa approssimazione è esattamente quello che vuol dire campo medio)

$$U = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle - h \sum_i \langle s_i \rangle$$

$$U = -J \sum_{\langle i,j \rangle} m^2 - h \sum_i m$$

Nel caso di un reticolo cubico abbiamo che il numero di coppie di primi vicini (ovvero spin collegati da un edge) è dato dal numero di primi vicini di ogni vertice, $2d$, per il numero di vertici, N , diviso due perchè in questo modo stiamo contando ogni edge due volte, una volta per ognuno dei vertici che collega.

$$U = -J2dm^2 \frac{N}{2} - hmN$$

L'entropia del sistema è, sempre nella stessa approssimazione, calcolabile come la somma dell'entropia di ogni spin

$$S = -Nk_B \sum_s p_s \log p_s$$

ovvero esplicitamente

$$S = -Nk_B (p_1 \log p_1 + p_{-1} \log p_{-1})$$

in cui p_1 e p_{-1} possono essere trovati semplicemente da $p_1 + p_{-1} = 1$ e dalla condizione di autoconsistenza $\langle s_i \rangle = p_1 - p_{-1} = m$

$$S = -Nk_B \left(\frac{1+m}{2} \log \frac{1+m}{2} + \frac{1-m}{2} \log \frac{1-m}{2} \right)$$

Èccellente, adesso possiamo trovare qual è la condizione di autoconsistenza sul valore di m ricordando che per un sistema a temperatura fissata la condizione di equilibrio è quella di trovarsi nel minimo dell'energia libera di Helmholtz

$$F = U - TS$$

$$F = -J2dm^2 \frac{N}{2} - hmN + TNk_B \left(\frac{1+m}{2} \log \frac{1+m}{2} + \frac{1-m}{2} \log \frac{1-m}{2} \right)$$

la condizione di minimo è

$$\left(\frac{\partial F}{\partial m} \right)_{h,N,T} = 0$$

si può vedere che è equivalente a

$$m = \tanh(\beta h + 2\beta Jmd)$$

Questa è detta *master equation* e contiene moltissima fisica.

Mettiamoci a $h = 0$, $m = \tanh 2\beta Jmd$ e studiamo le soluzioni di questa equazione $m(\beta)$, per $\beta < 1/2Jd$ la derivata rispetto a m in 0 di $\tanh 2\beta Jmd$ è minore di 1, quindi come si vede dalla figura l'unica soluzione è $m = 0$, per $\beta > 1/2Jd$ esistono 3 soluzioni simmetriche rispetto a 0, si può vedere che 0 è un massimo quindi il sistema si trova in uno dei due minimi a $m = \bar{m}(\beta)$.

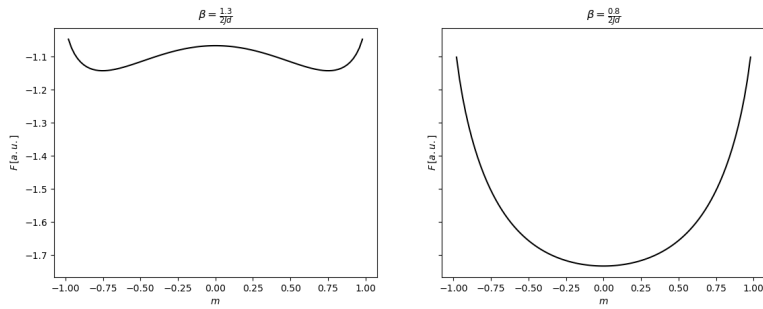


Figura 7: andamento qualitativo dell'energia libera di Helmholtz

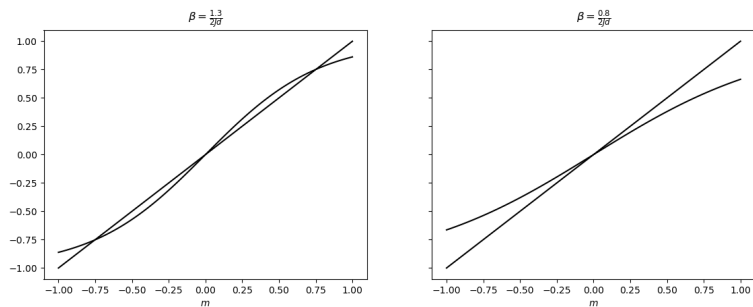


Figura 8: le intersezioni dei due grafici rappresentano le soluzioni della master equation

Esiste quindi un intervallo di valori di β per cui m è nulla, aumentando β si arriva a un valore critico $\beta_c = \frac{1}{2Jd}$ oltre il quale m aumenta con continuità

fino a saturare vicino a 1. Il sistema va incontro a una transizione di fase di natura molto diversa rispetto alla transizione incontrata nello studio dell'equazione di van der Waals, infatti nel caso del gas interagente è presente una regione in cui le due fasi coesistono in equilibrio e nel passare da una fase a l'altra la densità fa un salto quindi c'è un potenziale termodinamico che ha una derivata discontinua²⁵ mentre nel caso della transizione di fase di Ising non esiste una zona di coesistenza e i potenziali termodinamici hanno tutte le derivate prime continue.

Per $\beta \approx \beta_c$ si ha $m \approx 0$ quindi possiamo approssimare

$$\tanh m \frac{\beta}{\beta_c} \approx m \frac{\beta}{\beta_c} - \frac{1}{3} m^3 \left(\frac{\beta}{\beta_c} \right)^3$$

da cui troviamo la soluzione $m = 0$ e le soluzioni

$$m = \pm \sqrt{3 \frac{\beta_c^2}{\beta^3} (\beta - \beta_c)} \approx \pm \sqrt{3(\beta - \beta_c)}$$

16 Appendice A

16.1 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

²⁵in particolare la discontinuità si vede nel piano $p-T$ quindi il potenziale termodinamico in questione è $G(p, T, N)$

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 16.1. Dimostrare la seconda formulazione per processi infinitesimi.

Esercizio 16.2. 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.

17 Esercizi

Esercizio 17.1 (Corpi grigi). Lo spettro in potenza della radiazione emessa da un corpo nero per unità di area è

$$I(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{4\pi^2c^2} \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$$

per un corpo grigio in generale vale

$$I(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{4\pi^2c^2} \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} e(\omega)$$

in cui $e(\omega)$ è detta emissività ed è sempre $0 \leq e(\omega) \leq 1$, un corpo grigio inoltre a differenza di un corpo nero non assorbe tutta la radiazione incidente, si introduce quindi l'assorbanza $a(\omega)$ definita come il rapporto tra l'energia assorbita e quella incidente a una frequenza ω , anch'essa è sempre $0 \leq a(\omega) \leq 1$. Si dimostri la legge di Kirchoff: per ogni corpo

$$a(\omega) = e(\omega)$$

Esercizio 17.2 (Satellite). A satellite contains a nuclear reactor at its core, fixed at temperature T_H . Suppose the exterior of the satellite is somehow fixed at temperature T_C , and the satellite runs an ideal heat engine, using the core and exterior as hot and cold reservoirs. Treat the exterior as an ideal blackbody, and neglect the temperature of outer space. What value of T_C maximizes the rate of work extracted?

Esercizio 17.3 (IPhO 1992). A satellite is a sphere of diameter D orbiting about the Earth.

(a) First suppose the satellite is perfectly black. Ignoring the effect of the Earth, find its temperature T in terms of the temperature T_\odot of the Sun, the radius R_\odot of the Sun, and the radius R of Earth's orbit.

(b) How does the answer change if the satellite has a uniform emissivity $e(\omega) = e_0 < 1$?

(c) If an engineer wishes to make T as small as possible using a special paint, which can have an arbitrary $e(\omega)$, sketch how the function $e(\omega)$ should look.

Esercizio 17.4 (IPhO 1996). Two perfectly black surfaces of temperatures T_h and T_l are parallel to each other in vacuum, and the net heat flux from the hotter surface to the colder one is P .

Now suppose that N parallel, thermally insulating, perfectly black plates are placed in between them. This shielding reduces the heat flux to P' . Find P' in terms of P .

Esercizio 17.5 (USAPhO 2011: problem A3).

Esercizio 17.6 (USAPhO 2006: problem B2).

Esercizio 17.7 (USAPhO 2019: problem A2).

Esercizio 17.8 (Sfera grigia). Una sfera grigia di raggio r e emissività $e(\omega)$ è alla temperatura T' ed è situata all'interno di un contenitore sferico nero ($e(\omega) = 1$) di raggio R alla temperatura T . Quanto vale la potenza di radiazione emessa dal contenitore assorbita dalla sfera?

Esercizio 17.9 (Quando la somma non fa il totale). Quando si uniscono due volumi di acqua e di alcol questi si mescolano e il volume totale della miscela è inferiore alla somma dei due volumi, il motivo è il seguente: le molecole di alcol sono delle catene che lasciano nella loro struttura dello spazio vuoto dove le molecole di acqua possono infilarsi.

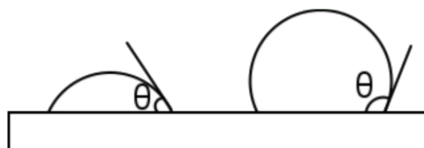
Si consideri il seguente modello: si assuma che una molecola di alcol è come una poltrona dove può sedersi una molecola di acqua spendendo una energia (dovuta alle interazioni chimiche) ϵ , quando una molecola di acqua si siede questa non contribuisce più al volume occupato dall'acqua e si assume che la molecola di alcol ospite contribuisca al volume di alcol come le altre molecole (ovvero come in alcol puro). Si consideri la funzione $\rho(T, p)$ per l'acqua e per l'alcol costante, si determini il volume finale di una miscela ottenuta da un volume fV di acqua e $(1 - f)V$ di alcol alla temperatura T .

Esercizio 17.10 (Du' palle). Un famoso esercizio delle IPhO considera due sfere metalliche identiche, una è appoggiata su una superficie orizzontale e l'altra è appesa a un filo, si fornisce la stessa quantità di calore alle due sfere e si chiede quale sfera si trova alla temperatura maggiore alla fine. L'idea è che siccome una si espande verso l'alto e l'altra verso il basso, la sfera appesa al filo guadagna energia potenziale gravitazionale e questa viene convertita in energia termica risultando in una temperatura finale superiore.

Si mostri che se questo ragionamento fosse corretto la seguente procedura violerebbe la seconda legge della termodinamica: Si appoggia una sfera alla temperatura T su un piano e la si porta alla temperatura $T' > T$, si collega un filo alla sommità della sfera, si riporta la sfera alla temperatura T sollevando il suo centro di massa, adesso si collega il filo a un generatore che usa l'energia potenziale che la sfera ha guadagnato e la converte in lavoro.

La soluzione del paradosso è ammettere che quando si scalda una sfera questa si deforma (diciamo in un ellissoide), si dia un limite inferiore alla deformazione della sfera quando questa viene scaldata su un piano o appesa a un filo.

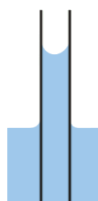
Esercizio 17.11 (Due gocce d'acqua). Una goccia d'acqua su una superficie piana forma un angolo θ come mostrato in figura



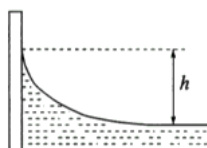
Si trovi θ in funzione delle tensioni superficiali tra l'acqua e il vuoto γ_a , tra il solido e il vuoto γ_s e tra il solido e l'acqua $\gamma_{[as]}$

Esercizio 17.12 (Pozzanghera). Quando il volume di acqua su una superficie solida aumenta, la forma dell'acqua si allontana da quella sferica e diventa una pozzanghera, stimare l'altezza e la superficie di una pozzanghera di volume V .

Esercizio 17.13 (Menisco). Prendiamo un grande recipiente di acqua e immergiamo un piccolo tubicino di raggio r , osserviamo che il livello di acqua all'interno del tubicino si alza, l'obiettivo di questo lungo esercizio è quello di studiare il fenomeno nella sua totalità.



- Si trovi l'angolo formato dalla superficie del liquido con la parete verticale, e si dimostri che la forma della superficie è approssimativamente sferica.
- Usando la legge di Laplace e la il principio di Pascal si determini l'altezza della colonna di liquido.
- Si ricavi lo stesso risultato ragionando in termini delle forze che mantengono il cilindretto di liquido in equilibrio.
- Si ricavi lo stesso risultato ragionando in termini di principi di minimo. Si consideri adesso il bordo del liquido a contatto con le pareti del recipiente. Anche in questo caso la superficie del liquido si alza a formare un menisco.



- e.) Si trovi l'angolo formato dal menisco.
- f.) Si trovi l'altezza del menisco con argomenti di bilancio di forze e di minimizzazione.
- g.) Si trovi il raggio di curvatura del menisco in ogni punto.
- h.) Qual è la condizione su r affinché il tubicino della prima parte del problema possa effettivamente essere considerato molto stretto. Ovvero determinare la lunghezza caratteristica che divide i due regimi. Per connettere i due regimi si consideri il seguente modello microscopico, che per semplicità studiamo in due dimensioni spaziali:
 Si consideri di discretizzare il liquido in quadretti, ognuno di volume (in questo caso più propriamente di tratta di un'area) v e consideriamo un contenitore di lunghezza $L = n\sqrt{v}$ e altezza infinita, inseriamo in questo contenitore un volume di acqua, consideriamo i seguenti contributi all'energia del liquido: l'energia potenziale gravitazionale, l'energia potenziale di interazione tra due quadratini di acqua e l'energia di interazione con le pareti, non consideriamo l'energia termica perchè siamo interessati a lavorare a condizioni termiche fissate. Modellizziamo questi contributi nel seguente modo: ogni quadratino ha energia $(mgh =)k_g\epsilon h$, ogni coppia di quadratini di acqua che condividono un bordo contribuiscono con un'energia $-k_c\epsilon$ e ogni quadratino a contatto con la parete contribuisce con un'energia $-k_p\epsilon$ (k_g , k_c e k_p possono essere considerati numeri naturali). Lo stato del liquido può essere descritto da una funzione $f : \{1, \dots, n\} \rightarrow \mathbb{Z}$ che indica l'altezza della superficie del liquido in unità di \sqrt{v} in funzione della coordinata orizzontale, anch'essa misurata in unità di \sqrt{v} .
- i.) Si determini come scalano le grandezze introdotte nel problema nel limite $v \rightarrow 0$, nello stesso limite si determini la forma della superficie del liquido.
- l.) Si recuperino i risultati dei punti precedenti effettuando gli opportuni limiti.

Esercizio 17.14 (Regola di Maxwell). Nel testo della dispensa abbiamo dato una dimostrazione 'ottocentesca' della regola di Maxwell, questo esercizio guida il lettore verso una dimostrazione più moderna in cui è possibile vedere ogni aspetto del fenomeno:

Supponiamo che l'equazione di van der Waals descriva gli stati di un sistema fisico, sappiamo che per il secondo principio alcuni di questi non possono essere stati di equilibrio stabile, l'obiettivo è capire quali stati sono instabili e caratterizzare cosa succede quando l'equazione di van der Waals prevede uno di questi stati, nel seguito indichiamo con l'apice vdW le quantità relative al sistema negli stati previsti dall'equazione di van der Waals e senza apici le quantità relative agli stati stabili che sono quelli che si osservano sperimentalmente.

Si consideri l'energia libera normalizzata $f^{vdW} = F^{vdW}/N$, si fissi una temperatura e si disegni il grafico qualitativo di $f^{vdW}(v)$. Il secondo principio della termodinamica afferma che tale funzione debba essere convessa ovvero

deve avere derivata seconda non negativa, f^{vdW} non soddisfa questa proprietà. Supponiamo di mettere nel sistema N partivelle in un volume V e si ipotizzi per il momento che se lo stato (T, V, N) rappresenti secondo l'equazione di van der Waals uno stato $(T, v = \frac{V}{N})$ instabile, un modo per il sistema di risolvere l'instabilità è quello di mettere una frazione λ delle sue particelle nello stato con temperatura T e volume specifico v_1 e la restante frazione $1 - \lambda$ in un altro stato (T, v_2) diciamo che il sistema è diviso in due fasi, gli stati descritti dall'equazione di van der Waals si dicono monofase.

- a.) Si determini la relazione tra λ, v, v_1 e v_2
- b.) Si esprima l'energia libera normalizzata f in funzione di f^{vdW}, v_1 e λ
- c.) Si applichi il principio di minimo dell'energia libera di Helmholtz per trovare le condizioni che determinano λ e v_1 . (non si richiede di determinare questi valori, solamente le relazioni da cui andrebbero determinati)
- d.) Si dimostri che v_1 e v_2 non dipendono da v almeno in un intervallo intorno a V/N , da cosa dipendono v_1 e v_2 ?
- e.) Determinare la pressione per sistema e dedurre conseguentemente che questa non varia nell'intervallo del punto precedente.
- f.) Dimostrare la legge delle aree uguali di Maxwell.
- g.) Determinare l'intervallo più grande in cui la pressione non dipende da v . (fissata la temperatura)

Vediamo adesso una strada alternativa con cui si può arrivare alla stessa conclusione, vogliamo considerare tutti i possibili stati in cui il sistema è diviso in due fasi, che non siano necessariamente all'equilibrio:

- h.) Usando le informazioni dedotte ai punti a.) e b.) si disegni sul grafico $v - f$ tutti i possibili stati bifase, da questo si deduca la la funzione $f(v)$ degli stati stabili. (ricordiamo che all'interno del formalismo della lezione sappiamo che fissate le variabili T, V, N esiste un unico stato di equilibrio termodinamico quindi esiste la funzione $f(v) = f(v, T)$)
- i.) Si ritrovino tutti i risultati dei punti c.) ... g.) all'interno di questo schema di lavoro.
- l.) Si dimostri che l'ipotesi che il sistema si divida in due fasi è sufficiente ovvero si dimostri che gli stati stabili del sistema sono solo monofase o bifase.

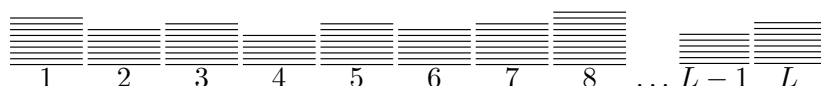
Esercizio 17.15 (La grande bolla). Esiste un noto brand di gomme da masticare che ha progettato il suo prodotto in modo che si riscano a fare bolle molto grandi quando ci si soffia dentro, a un certo punto però la gomma diventa troppo rigida e non si riesce più a fare le bolle, a questo punto abbiamo due scelte, possiamo buttare la gomma oppure possiamo giocare ad allungare la gomma.

Se vi site mai ritrovati nel secondo caso vi sarete accorti che per quanto cerciate di tirare la gomma lentamente a un certo punto si formerà una zona molto più sottile del resto, a seconda di come vi sentiate quel giorno questo fenomeno rovina tutto il divertimento oppure è tutto ciò che vi serve per essere felici.

Con questo esercizio vogliamo spiegare questo fenomeno tramite un modello molto semplice per descrivere la gomma, prima però dobbiamo capire almeno dal punto di vista basilare di cosa è fatta: la gomma è costituita da molecole molto lunghe che formano una struttura disordinata come degli spaghetti aggrovigliati, cosa succede a un piatto di spaghetti (già cotti e aggrovigliati) se li scaldiamo? Bhe nulla di tremendamente interessante, si scaldano ma la struttura e il grado di aggrovigliamento rimane inalterato questo perché come sappiamo lo stato di equilibrio di un sistema è determinato dalla condizione di minimizzare $F = U - TS$ e l'entropia dovuta all'aggrovigliamento degli spaghetti è una componente trascurabile dell'energia libera. Nelle gomme invece il contributo entropico è confrontabile con il contributo energetico infatti se aumentiamo la temperatura del sistema le molecole si aggrovigliano ancora di più e la gomma si contrae, questo perché il contributo entropico diventa sempre più importante man mano che si aumenta la temperatura.

Dobbiamo chiederci anche come interagiscono dal punto di vista energetico due molecole all'interno della struttura, in generale abbiamo visto che circa tutte le specie chimiche quando sono più distanti di una certa scala si attraggono, quando sono più vicine si respingono, assumeremo che un'inerazione simile valga per la gomma.

Si consideri alla luce di queste evidenze il seguente modello: una gomma composta da N molecole lunghe a che possono disporsi su una dimensione spaziale (trascuriamo le altre dimensioni spaziali), lo spessore della gomma in questo modello è determinato dal fatto che immaginiamo che le molecole possano disporsi una sopra l'altra, possiamo rappresentare schematicamente uno stato del sistema come segue



dove abbiamo introdotto la lunghezza totale del sistema La , possiamo rappresentare uno stato del sistema con una funzione $n(j) : \{1, \dots, L\} \rightarrow \{1, \dots, N\}$ che soddisfa la condizione $\sum_{j=1}^L n(j) = N$, l'energia della gomma è determinata considerando che due molecole nello stesso slot contribuiscono con un'energia di legame positiva.

a.) dimostrare che l'energia media dovuta a questo effetto repulsivo si può scrivere come

$$\epsilon \frac{N^2}{L} = \epsilon \frac{N}{\lambda}$$

dove abbiamo introdotto $\lambda = \frac{L}{N}$.

Il contributo della coda attrattiva è più difficile da stimare, però possiamo immaginare di svolgere una procedura di campo medio e trovare un termine correttivo per la tensione della gomma, in questo caso solo i polimeri al bordo della catena "contribuiscono" alla tensione quindi possiamo immaginare

una correzione proporzionale a $\frac{1}{\lambda}$ per ottenere questa correzione è sufficiente aggiungere all'energia un contributo proporzionale a $\ln \lambda$, consideriamo infine l'energia cinetica: ci aspettiamo che questa scali più lentamente con la temperatura rispetto a un gas perché le lunghe molecole sono praticamente confinate dall'interazione con le catene vicine, possiamo assumere che il contributo cinetico scali con \sqrt{T} , prendiamo quindi

$$U = N \frac{\epsilon}{\lambda} + Nc \ln \lambda + Ng\sqrt{T}$$

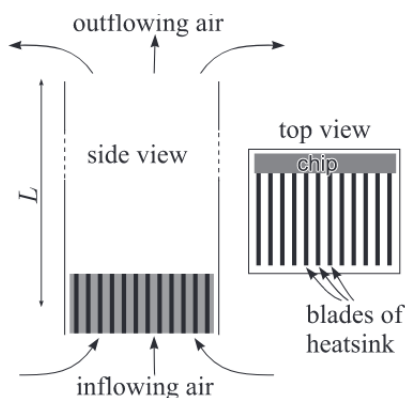
b.) Determinare l'entropia del sistema

Studiare l'andamento dell'energia libera F in funzione di λ a temperatura fissata

c.) Dimostrare che che il sistema presenta una transizione di fase simile al gas di van del Waals e determinare il punto critico. d.) Discutere i possibili casi che si possono presentare a seconda del valore di c , disegnare il diagramma di fase nei rispettivi casi.

Esercizio 17.16 (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 17.17 (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 17.18 (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 17.19 (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 17.20 (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?