

Termodinamica avanzato

Giacomo Calogero*, Leonardo Juliano†

05/02/2026

Sommario

Dopo un veloce ripasso dei concetti base della termodinamica, quali i principi fondanti, i potenziali e il concetto di equilibrio, si tratteranno i gas di Van der Waals e alcuni fenomeni dovuti alla tensione superficiale. Nella seconda parte della lezione si fornirà poi un'introduzione alla teoria cinetica dei gas e soprattutto al formalismo della meccanica statistica. Appresa la nozione di spazio delle fasi e di distribuzione di probabilità, si lavorerà nella trattazione ad ensemble per descrivere alcuni dei più semplici sistemi termodinamici. La speranza è di trasmettere l'efficacia e la versatilità che gli strumenti della termodinamica, unita alla fisica microscopica, forniscono.

*giacomo.calogero@sns.it

†leonardo.juliano@sns.it

— INDICE —

1	Introduzione	4
1.1	Cosa studia la termodinamica?	4
1.2	Variabili termodinamiche	4
1.3	Funzioni di stato ed equazioni di stato	4
1.4	Equilibrio e trasformazioni termodinamiche	7
2	Primo principio	8
2.1	Energia interna	8
2.2	Formulazioni del primo principio	9
3	Secondo principio	10
3.1	Macchine termiche e ciclo di Carnot	10
3.2	Il secondo principio della termodinamica secondo Clausius e secondo Kelvin	11
3.3	Macchine reversibili e rendimento massimo	12
3.4	Disuguaglianza di Clausius	13
3.5	Entropia	15
3.6	Proprietà dell'entropia.	15
3.7	Condizioni di equilibrio	16
3.7.1	Equilibrio termico	17
3.7.2	Equilibrio meccanico	17
3.7.3	Equilibrio chimico	17
3.8	Piano TS e rendimento di un ciclo di Carnot	18
4	Potenziali termodinamici	19
4.1	Variabili naturali	19
4.2	Potenziali termodinamici	20
4.2.1	Energia libera di Helmholtz	20
4.2.2	Entalpia	21
4.2.3	Energia libera di Gibbs	21
4.3	Relazioni di Maxwell	22
4.4	Equazione di Clausius-Clapeyron	22
5	Gas di Van der Waals	23
5.1	Gas ideale	23
5.2	Equazione di stato del gas di Van der Waals	23
5.3	Energia del gas di Van der Waals	24
5.4	Isoterme	25
5.5	Transizione di fase	26
6	Tensione superficiale	29
6.1	Eccesso di pressione	30
6.1.1	Metodo 1: forze	30
6.1.2	Metodo 2: energia	30
6.2	Caso generale: legge di Laplace	31
6.3	Interfacce solido-liquido-aria	32
6.4	Capillarità	33
6.4.1	Metodo 1: pressioni	33
6.4.2	Metodo 2: energia	33

7	Teoria cinetica	35
7.1	Lo spazio delle fasi	35
7.2	Sistemi periodici ed ergotici	37
7.3	Il concetto di equilibrio e l'approccio probabilistico	38
7.4	Evoluzione temporale di ρ	40
7.5	Raggiungere l'equilibrio	42
7.5.1	Un paio di malintesi	43
7.6	*Equazione di Boltzmann e teorema H	43
7.7	Conclusione	46
8	Meccanica statistica	47
8.1	Ensamble micro-canónico	48
8.1.1	*Dimostrare i principi della termodinamica	49
8.1.2	Esempi di ensemble micro-canónicos	51
8.2	Ensamble canónico	55
8.2.1	Esempi di ensemble canónicos	57
8.3	Il limite termodinamico	57
	Esercizi	58
	Soluzioni	63

SEZ. 1 — INTRODUZIONE

1.1 Cosa studia la termodinamica?

In meccanica classica lo stato di un sistema è individuato specificando la posizione e le velocità dei corpi che costituiscono il sistema. Questa è una teoria deterministica, cioè note le forme di interazione tra i vari corpi è possibile, in teoria, descrivere esattamente l'evoluzione temporale del sistema. Vien da sé che la complessità di tali previsioni dipende fortemente dal numero di costituenti in gioco e risulta assolutamente impossibile procedere con un simile approccio nella trattazione di sistemi complessi composti da $N \approx N_A$ ¹ corpi. Non solo è difficile prevedere il comportamento esatto di ciascun corpo, ma diventa anche complicato confrontare i risultati teorici con la realtà sperimentale, poiché anche piccoli errori, come quelli che potrebbero verificarsi durante la preparazione dell'esperimento, possono portare a evoluzioni drasticamente diverse. Invece di cercare di descrivere ogni dettaglio del sistema, come la posizione e la velocità di ciascun corpo, la termodinamica si occupa di descrivere proprietà macroscopiche, ovvero medie, del sistema. Inizialmente ci concentreremo sulle relazioni che legano le grandezze risultanti da queste medie, lasciando alla seconda parte della lezione un'introduzione al formalismo della teoria cinetica, fondamentale per esplorare nel dettaglio tale processo di mediazione.

1.2 Variabili termodinamiche

La termodinamica, quindi, permette di descrivere un sistema microscopicamente molto complesso attraverso una manciata di variabili macroscopiche. Queste variabili termodinamiche possono essere classificate in

- **intensive:** non dipendono dalla dimensione del sistema e ne descrivono proprietà locali. Esempi sono la temperatura, la pressione e la densità. Immaginando di raddoppiare il sistema in studio non si avrà ovviamente un sistema con temperatura doppia ma un sistema più grande alla stessa temperatura di partenza.
- **estensive:** sono legate all'estensione di un sistema e lo caratterizzano globalmente. Esempi sono il volume, il numero di moli, l'entropia e l'energia interna. Se si considera un sistema diviso in due parti uguali il volume di ciascuna parte sarà la metà di quello del sistema intero.

Esempi di grandezze intensive ed estensive sono i seguenti:

Sistema	Intensive	Estensive
Filo	Tensione F	Lunghezza L
Gas	Pressione $-p$	Volume V
Reagente chimico	Potenziale chimico μ	Numero di particelle N
Pellicola	Tensione superficiale γ	Area A
Magnete	Campo magnetico B	Magnetizzazione M
Dielettrico	Campo elettrico E	Polarizzazione P
⋮	⋮	⋮

Per una ragione che sarà chiara a breve, a volte le grandezze intensive vengono chiamate “forze generalizzate” e le grandezze estensive “posizioni generalizzate” ed indicate genericamente con f ed s .

1.3 Funzioni di stato ed equazioni di stato

Possiamo definire **stato termodinamico** l'insieme delle variabili macroscopiche che si possono misurare in laboratorio e che descrivono il sistema. Le possibili disposizioni delle varie particelle

¹così indichiamo il numero di Avogadro, circa $6.022 \cdot 10^{23}$.

del gas che danno una determinata temperatura o pressione sono per noi irrilevanti, in quanto non rientrano in quello che siamo in grado di osservare. A priori le variabili associate a un certo stato termodinamico non sono tutte indipendenti tra loro e non tutte le loro combinazioni corrispondono a stati fisicamente accettabili. A uno specifico sistema termodinamico sono infatti associate delle relazioni, note come **equazioni di stato**,

$$f(X_1, \dots, X_n) = 0,$$

dove le X_i sono le variabili termodinamiche sufficienti a descriverlo. Ad esempio, molti sistemi termodinamici di nostro interesse sono descritti dalle variabili volume, pressione e temperatura, quindi chiameremo “equazione di stato” quella relazione che identifica un sottoinsieme di punti ammissibili (V, p, T) nello spazio di queste tre grandezze macroscopiche, indicato come $\mathbb{V} \times \mathbb{P} \times \mathbb{T}$.

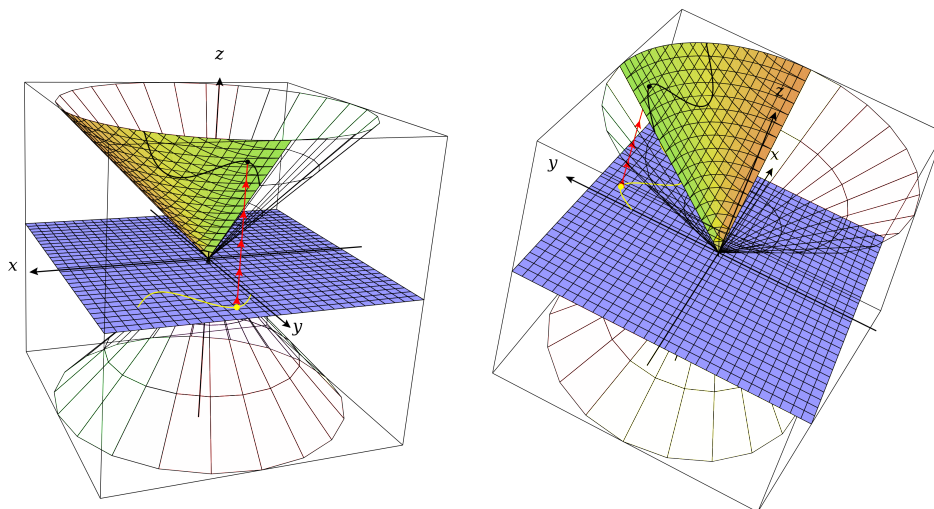


Figura 1: La rappresentazione nello spazio $\mathbb{V} \times \mathbb{P} \times \mathbb{T} = \mathbb{R}^3$ del gas di equazione di stato $aV^2 + bp^2 - NT^2 = 0$ (la porzione di cono) e del piano di Clapeyron (in blu). Viene, inoltre, raffigurata la curva descrivente una certa trasformazione e la sua proiezione sul piano pV .

Cerchiamo di fornire un'intuizione geometrica di ciò tramite un esempio. Consideriamo l'equazione di stato

$$f(V, p, T) = aV^2 + bp^2 - NT^2 = 0.$$

In tal caso i punti ammissibili di questo spazio tridimensionale costituiscono una porzione² del cono³ che soddisfa l'equazione. Le variabili che abbiamo considerato finora sono tre; le terne di valori in linea di principio possibili appartengono pertanto a uno spazio tridimensionale, ma l'equazione di stato individua un sottoinsieme bidimensionale (una superficie) di valori simultaneamente misurabili. Questo suggerisce che la geometria del nostro sistema è intrinsecamente bidimensionale: bastano due variabili per conoscerne lo stato macroscopico. Per questo motivo possiamo visualizzare graficamente il sistema restringendoci a un qualsiasi piano, ad esempio $\mathbb{V} \times \mathbb{P}$:⁴ assegnati i valori (V, p) , la temperatura T è facilmente ottenibile dall'equazione di stato. Graficamente ciò corrisponde a proiettare un punto della superficie conica sul piano pV (quello blu in figura 1). Se il nostro sistema effettua una trasformazione,⁵ possiamo tracciare sul nostro cono una curva che individui per quali punti passa o ancora meglio possiamo risparmiarci la fatica di dover individuare la traiettoria tridimensionale e restringerci al piano di Clapeyron.

²solo una porzione perché le grandezze considerate devono essere positive.

³assumiamo che a e b siano tali da fornire questa figura: sono state scelte due lettere diverse per motivi dimensionali.

⁴questo piano, tendenzialmente indicato come pV (sì, in quest'ordine, la notazione standard in merito è un po' fuorviante), prende il nome di *piano di Clapeyron* e come vedremo in seguito risulta molto vantaggioso nell'utilizzo.

⁵in realtà dobbiamo aggiungere l'ipotesi che la trasformazione sia quasistatica, ma di trasformazioni parleremo diffusamente più avanti.

In figura 2 mostriamo, invece, la superficie corrispondente a un altro sistema termodinamico, quello del gas perfetto, descritto dall'equazione di stato $pV = nRT$. Ribadiamo che la scelta di coordinate (V, p) per parametrizzare la superficie, per quanto comoda, è puramente arbitraria. Lo stato termodinamico in sé è una nozione più generale rispetto alla specifica caratterizzazione che se ne dà in coordinate: lo stato è la condizione fisica del gas, le coordinate sono una nostra comoda parametrizzazione per usare il numero minimo di variabili necessarie e per evitare di considerare terne non ammissibili, cioè che non soddisfano l'equazione di stato. Per passare da una rappresentazione in coordinate all'altra basta *sollevare* il punto dal piano iniziale alla superficie nello spazio tridimensionale e *proiettare* il nuovo punto sul piano delle nuove coordinate, come in figura 2.

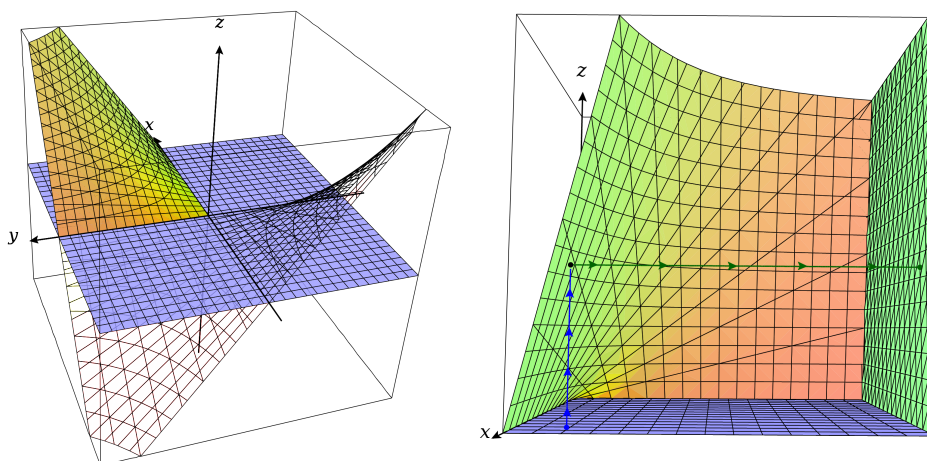


Figura 2: A sinistra il gas perfetto come superficie in $\mathbb{V} \times \mathbb{P} \times \mathbb{T}$. A destra *solleviamo* un punto dal piano di Clapeyron alla rappresentazione del gas perfetto in $\mathbb{V} \times \mathbb{P} \times \mathbb{T}$, poi *proiettiamo* sul piano TV ottenendo così le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

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

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

Una qualunque combinazione di V, p, T è una funzione di stato. In effetti, se consideriamo $g = g(V, p, T)$, essendo V, p, T funzioni di stato, abbiamo che $F(\mathfrak{s}) = g(V(\mathfrak{s}), p(\mathfrak{s}), T(\mathfrak{s}))$ è una funzione di stato. Vedremo nel seguito della lezione altri esempi di funzioni di stato e capiremo la loro importanza nella descrizione di un sistema termodinamico.

1.4 Equilibrio e trasformazioni termodinamiche

In termodinamica l'attenzione è rivolta allo studio degli **stati di equilibrio** stabile di un sistema, ossia quelle configurazioni in cui il sistema non cambia se viene lasciato evolvere.

Per esempio, immaginiamo di immergere un cubetto di ghiaccio in una ciotola di acqua a temperatura ambiente. Inizialmente, il sistema non è in equilibrio e la temperatura non può essere definita globalmente fino a quando, dopo un certo tempo, il cubetto si scioglie del tutto e la temperatura diventa omogenea. Da quel momento in poi, il sistema non cambia e si dice che ha raggiunto uno stato di equilibrio termodinamico.

Ciò, però, non vuol dire che la termodinamica offre solo una descrizione di sistemi statici. È possibile studiare l'evoluzione di sistemi termodinamici con gli strumenti presentati finora se ci limitiamo a considerare **trasformazioni quasistatiche**. Queste sono trasformazioni che avvengono molto lentamente e in cui il sistema, passando da uno stato all'altro, ha la possibilità di riequilibrarsi istante per istante. In questo caso possiamo di fatto considerare che la trasformazione avviene solo attraverso stati di equilibrio termodinamico. Chiaramente nessun processo è veramente quasistatico, ma in questa approssimazione possiamo ricavare risultati compatibili con la realtà sperimentale di alcuni processi lenti e controllati. Diamo una rappresentazione grafica di quanto detto nel piano di Clapeyron in figura 3.

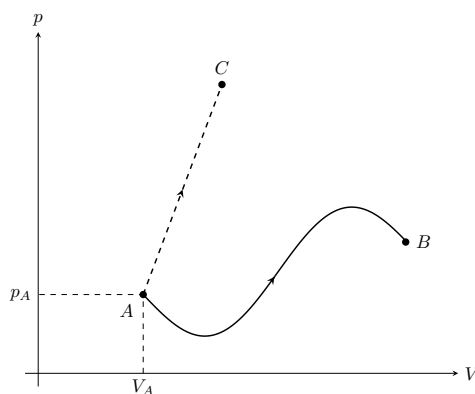


Figura 3: Piano di Clapeyron e trasformazioni quasistatiche (AB) e non (AC).

Data una trasformazione quasistatica (AB in figura), di essa conosciamo non solo lo stato iniziale, ma anche ogni stato intermedio, perciò è naturale vedere come essa si possa rappresentare con la linea continua formata dai punti relativi a questi stati. Se invece la trasformazione non è quasistatica (AC in figura), non possiamo rappresentarla con una linea continua, in quanto non sono definiti gli stati intermedi.

Un'altra proprietà fondamentale che ci interessa riguardo alle trasformazioni termodinamiche è la loro reversibilità: chiamiamo un processo **reversibile** se è possibile percorrerlo al contrario passando dagli stessi stati termodinamici del sistema e dell'ambiente, e riportando l'universo nello stato iniziale.

Chiaramente una trasformazione quasistatica può non essere reversibile; si pensi ad esempio a processi in cui sono coinvolti attriti tra i componenti del sistema o a una bombola piena di gas che si svuota in una stanza. Il viceversa, tranne pochi esotici casi che vanno oltre la trattazione presente in queste dispense, può essere assunto vero. D'ora in poi, quindi, consideriamo le trasformazioni reversibili come un sottoinsieme di quelle quasistatiche.

SEZ. 2 — PRIMO PRINCIPIO

2.1 Energia interna

Introduciamo ora una nuova funzione di stato. Per **energia interna** U di un sistema termodinamico intendiamo la media della somma dei contributi energetici delle singole particelle che lo compongono. Ad esempio:

- Se le particelle sono libere di muoversi senza alcuna interazione tra loro o con l'esterno, l'energia di ognuna di queste è solo cinetica

$$u_i = \frac{1}{2}mv_i^2,$$

dunque l'energia interna del sistema di N particelle è

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

dove $\langle \cdot \rangle$ indica l'operazione di media.

- Se il sistema fosse immerso in un campo gravitazionale allora

$$u_i = \frac{1}{2}mv_i^2 + mgz_i,$$

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

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

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2}m\langle v_i^2 \rangle + \sum_{i < j} \langle V_{int}(|\vec{r}_{ij}|) \rangle.$$

Sistemi diversi hanno, quindi, espressioni diverse dell'energia interna, che nei casi più semplici da trattare possono essere riscritte in termini espliciti di alcune variabili termodinamiche. Alcuni esempi notevoli sono:⁶

- per un gas ideale monoatomico $U = \frac{3}{2}Nk_B T$;
- per un gas di Van der Waals monoatomico $U = \frac{3}{2}Nk_B T - \frac{aN^2}{V}$;
- per un gas di fotoni $U = \beta VT^4$.

⁶su alcuni di questi torneremo più approfonditamente nel corso della lezione o negli esercizi proposti.

2.2 Formulazioni del primo principio

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

$$\Delta U = Q - L.$$

Stiamo affermando che l'energia interna di un sistema termodinamico può essere scambiata solo attraverso lavoro L o calore Q . Se della prima quantità sicuramente avete una conoscenza abbastanza chiara e profonda dallo studio della meccanica, ci limitiamo ad assumere un'idea più intuitiva di calore scambiato, comune a tutti, definendolo fondamentalmente, una volta assunto il primo principio, come l'unica altra forma di scambio dell'energia interna.⁷

Attenzione alla convenzione sui segni!⁸ Q è il calore *assorbito* dal sistema, L è il lavoro *fatto* dal sistema sull'ambiente esterno.

Possiamo scrivere questa relazione anche per una trasformazione infinitesima

$$dU = \delta Q - \delta L,$$

dove facciamo notare la diversa notazione per differenziali esatti (d) e non (δ).

Ribadiamo che la scrittura differenziale descrive variazioni infinitesime di una certa quantità. Se le grandezze non sono ben definite lungo la trasformazione non ha senso discuterne la variazione, pertanto per poter utilizzare i differenziali (come anche i risultati che da questi derivano) nella descrizione di una trasformazione è necessario che questa sia quasistatica.

Oltre al lavoro meccanico $\delta L = -Fdx$, esistono altre forme di lavoro, come il *lavoro espansivo* $\delta L = pdV$. Oppure il *lavoro chimico*

$$\delta L = -\mu dN,$$

dove μ è detto *potenziale chimico*. Ogni specie chimica presente nel sistema ha un potenziale chimico associato. Possiamo, quindi, riscrivere il primo principio in forma differenziale per una trasformazione quasistatica, per esempio considerando lavoro espansivo e chimico per k specie distinte:

$$dU = \delta Q - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i. \quad (2.1)$$

In generale, queste espressioni possono essere scritte come

$$\delta L = -f ds,$$

dove s è una grandezza *estensiva* e f è una grandezza *intensiva*. Usiamo questa come definizione di **lavoro generalizzato** e capiamo perché nel precedente paragrafo abbiamo chiamato f “forza generalizzata” ed s “spostamento generalizzato”. La convenzione sui segni si capisce facilmente dalla tabella nel paragrafo introduttivo.

Notiamo come abbiamo espresso il lavoro in termini di funzioni di stato, ovvero il differenziale non esatto δL in funzione di differenziali esatti: vedremo che questo sarà molto utile permettendoci di sfruttare tutti gli strumenti dell'analisi matematica.

⁷mi rendo conto che la definizione possa risultare un po' circolare: quotidianamente identifichiamo come calore uno scambio di energia dovuto alla differenza termica tra due corpi, ma usando il primo principio possiamo brutalmente estenderne il significato a *tutto ciò che non è lavoro*.

⁸i chimici, ad esempio, usano spesso un $+$, invertendo il segno associato al lavoro: lo so, è molto brutto... ma sono chimici.

SEZ. 3 — SECONDO PRINCIPIO

3.1 Macchine termiche e ciclo di Carnot

La termodinamica è nata come scienza asservita all'ingegneria: fondamentalmente attraverso lo studio dei concetti di calore e lavoro si voleva capire come poter trasformare il primo nel secondo. È ciò che ad esempio accade in una macchina a vapore, dove in una caldaia il calore viene usato per portare dell'acqua a ebollizione, sfruttando poi l'energia cinetica del vapore ottenuto per azionare una turbina e ottenere del lavoro meccanico. Questo è un metodo perfettamente lecito di produrre lavoro, però nella pratica non è molto utile, in quanto una volta che tutta l'acqua è evaporata, non si ha modo di continuare il processo. Si può, però, incanalare il vapore acqueo dopo che ha attivato la turbina e convogliarlo in un ambiente separato a temperatura più bassa perché si raffreddi e torni allo stato liquido, così da poter nuovamente essere messo in circolo.

Questo costituisce un primo esempio di **macchina termica**, ossia un dispositivo in grado di trasformare parte del calore in lavoro attraverso un **ciclo termodinamico**⁹ che opera tra una sorgente a temperatura maggiore (la caldaia nel nostro esempio) e una a temperatura minore (la camera di condensazione).

Dato che in un ciclo i punti iniziale e finale della trasformazione coincidono, si ha che

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

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

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

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

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

dove Q_{ass} e Q_{ced} indicano rispettivamente i calori assorbiti e ceduti dalla macchina termica.

Un importante esempio di macchina termica è costituito dal cosiddetto **ciclo di Carnot**, formato da due adiabatiche e due isoterme, alternate tra loro, percorse reversibilmente e operanti tra due sorgenti a temperature $T_2 > T_1$. Nel caso più semplice il sistema che compie questa trasformazione è costituito da un gas perfetto come mostrato in figura 4.

Per definizione durante le due adiabatiche non viene scambiato calore, mentre per quanto detto in precedenza durante l'espansione isoterma viene assorbito del calore Q_{ass} dalla sorgente più calda e nella compressione isoterma viene ceduto del calore Q_{ced} a quella più fredda. Dimostreremo in seguito che

$$\left| \frac{Q_{ced}}{Q_{ass}} \right| = \frac{T_1}{T_2},$$

da cui si trova che per un ciclo di Carnot il rendimento vale

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

⁹ossia una trasformazione chiusa nello spazio delle variabili termodinamiche.

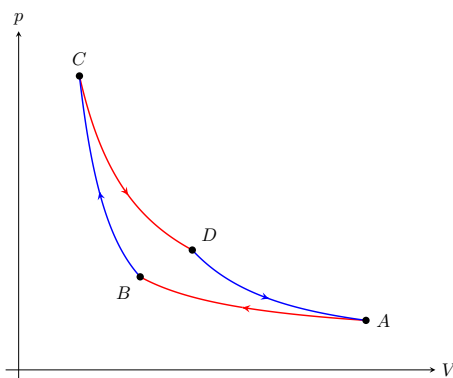


Figura 4: Ciclo di Carnot di un gas perfetto nel piano di Clapeyron.

3.2 Il secondo principio della termodinamica secondo Clausius e secondo Kelvin

Abbiamo visto dal primo principio come calore e lavoro siano le uniche forme di scambio di energia in un sistema termodinamico e al momento sembra che non ci sia alcuna limitazione su come possano avvenire questi scambi, ma la realtà è abbastanza più complessa di così. Il lavoro può effettivamente essere trasformato liberamente in calore: possiamo usare il lavoro meccanico prodotto dai nostri muscoli per strofinare insieme le mani e produrre calore o possiamo sfruttare il lavoro elettrico di un generatore per fare fluire corrente attraverso una resistenza scaldandola per effetto Joule. Sperimentalmente, però, si verifica che il viceversa è falso, i.e. non si può trasformare per intero il calore in lavoro, e nella nostra trattazione della teoria termodinamica siamo costretti a introdurre il **secondo principio** di cui presentiamo due diverse formulazioni.

Enunciato di Kelvin: *è impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia quello di estrarre lavoro da una sorgente di calore.*

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

Dimostriamo ora per assurdo che i due enunciati sono completamente equivalenti.

Clausius \implies Kelvin: Supponiamo per assurdo di poter costruire una macchina termica anti-Kelvin \bar{K} che trasformi il calore Q estratto da una sorgente T_1 in lavoro. Introduciamo una macchina A che converte totalmente il lavoro in calore,¹⁰ ceduto a una sorgente a temperatura $T_2 > T_1$. Mettendo insieme queste macchine ne otteniamo una che trasferisce calore da T_1 a $T_2 > T_1$ senza altro risultato, negando così l'enunciato di Clausius. \square

Kelvin \implies Clausius: Anche in questo caso supponiamo per assurdo di saper costruire una macchina termica anti-Clausius \bar{C} che estrae una quantità di calore Q da una sorgente a temperatura T_1 e la cede completamente a una sorgente a temperatura $T_2 > T_1$. Costruiamo una seconda macchina B ¹¹ che ceda una stessa quantità di calore Q alla sorgente T_1 estraendo Q' da T_2 e producendo un lavoro pari a L . Mettendo insieme le due macchine ne otteniamo una che estrae calore da T_2 e lo trasforma in lavoro senza altro risultato, negando così l'enunciato di Kelvin. \square

¹⁰abbiamo detto che ciò è sempre possibile, banalmente dissipando il lavoro per attrito

¹¹ad esempio un ciclo di Carnot.

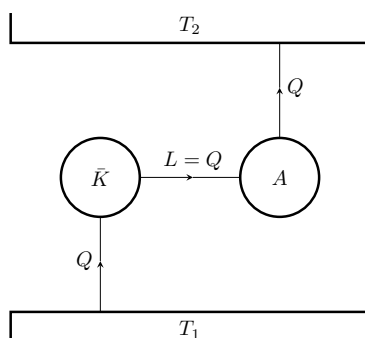


Figura 5: Macchina di anti-Kelvin usata per costruire una macchina di anti-Clausius.

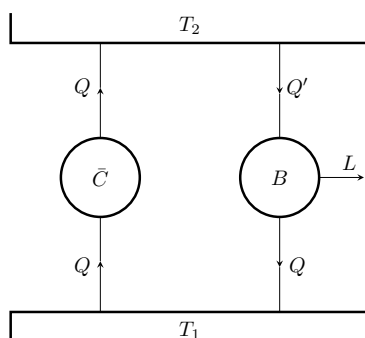


Figura 6: Macchina di anti-Clausius usata per costruire una macchina di anti-Kelvin.

3.3 Macchine reversibili e rendimento massimo

Il secondo principio, quindi, ci dice che non possiamo trasformare liberamente calore in lavoro, quindi è naturale chiedersi come possiamo massimizzare questa conversione. A questo scopo andiamo a riprendere un tipo di trasformazioni che abbiamo definito all'inizio della lezione: le trasformazioni reversibili.

Presentiamo prima un fatto preliminare. Consideriamo una macchina termica che opera tra due sorgenti a temperature T_1 e $T_2 > T_1$, cedendo Q_1 alla prima ed estraendo Q_2 dall'altra: se essa produce un lavoro $L > 0$, allora $Q_1, Q_2 > 0$.¹²

Dimostrazione: Supponiamo per assurdo che $Q_1 \leq 0$, ovvero che la sorgente fredda ceda calore: se così fosse, dopo un ciclo della macchina potremmo mettere in contatto termico le due sorgenti per trasferire un calore pari a $-Q_1$ dalla sorgente calda a quella fredda. Fatto questo la macchina termica ritorna allo stato iniziale avendo avuto come uno risultato quello di convertire in lavoro il calore $Q_2 - Q_1$ estratto dalla sorgente T_2 , violando così il secondo principio. Abbiamo dimostrato che $Q_1 > 0$, ma dal primo principio segue immediatamente che $Q_2 = L + Q_1 > 0$. \square

Usando questo risultato possiamo dimostrare un teorema di grande importanza per la termodinamica. Consideriamo due macchine termiche A e A' che operano tra le stesse sorgenti $T_1 < T_2$ cedendo Q_1 e Q'_1 alla prima, estraendo Q_2 e Q'_2 dalla seconda e producendo L e L' :

- se la prima macchina è reversibile, allora

$$\frac{Q_2}{Q_1} \geq \frac{Q'_2}{Q'_1};$$

- se entrambe le macchine sono reversibili, allora vale l'uguaglianza.

¹²ossia, effettivamente assorbe calore dalla sorgente calda cedendone parte a quella fredda.

Dimostrazione: in generale il rapporto $\frac{Q_2}{Q_2'}$ sarà un numero reale, però siamo sicuri di poterlo approssimare con errore piccolo a piacere con un razionale, ottenendo

$$\frac{Q_2}{Q_2'} = \frac{N'}{N}.$$

Facciamo compiere alla prima macchina N cicli al contrario (possiamo farlo perchè è reversibile) e alla seconda N' cicli. In questo processo lo scambio di calore con le sorgenti sarà:

$$\begin{aligned} Q_{1,\text{tot}} &= N'Q_1' - NQ_1, \\ Q_{2,\text{tot}} &= N'Q_2' - NQ_2, \end{aligned}$$

mentre il lavoro fatto sarà:

$$L_{\text{tot}} = N'L' - NL.$$

Per come abbiamo definito N e N' , il calore totale assorbito dalla sorgente calda $Q_{2,\text{tot}}$ è nullo, quindi dal primo principio

$$L_{\text{tot}} = Q_{2,\text{tot}} - Q_{1,\text{tot}} = -Q_{1,\text{tot}}.$$

Le macchine termiche si trovano ora allo stato iniziale avendo scambiato calore solo con la sorgente T_1 . Per il secondo principio il lavoro deve quindi essere negativo, ovvero

$$Q_{1,\text{tot}} \geq 0 \implies N'Q_1' \geq NQ_1,$$

da cui, ricordando che tutte le quantità sono positive,

$$\frac{Q_1'}{Q_1} \geq \frac{N}{N'} = \frac{Q_2'}{Q_2} \implies \frac{Q_2}{Q_1} \geq \frac{Q_2'}{Q_1'}.$$

Se la seconda macchina è reversibile, si può invertire la trasformazione trovando la disuguaglianza opposta, da cui l'uguaglianza. \square

Il teorema che abbiamo appena dimostrato può anche essere enunciato in un modo alternativo: se si hanno diverse macchine termiche, alcune delle quali reversibili, che compiono cicli tra le stesse temperature T_1 e T_2 , tutte le reversibili hanno lo stesso rendimento, mentre quelle non reversibili hanno rendimenti minori o uguali. Si ha, infatti che

$$\eta = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} \leq 1 - \frac{Q_{1,\text{rev}}}{Q_{2,\text{rev}}} = \eta_{\text{rev}}.$$

In precedenza, però, abbiamo già visto l'espressione del rendimento per una particolare macchina termica reversibile, il ciclo di Carnot effettuato da un gas perfetto. Abbiamo, quindi, che per qualsiasi macchina reversibile operante tra le temperature $T_1 < T_2$ vale che

$$\eta_{\text{rev}} = 1 - \frac{T_1}{T_2}.$$

3.4 Disuguaglianza di Clausius

Analizziamo un ciclo termodinamico quasistatico γ e consideriamo la quantità¹³

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

¹³in letteratura è indicata come integrale di Clausius.

dove δQ è la quantità di calore scambiata dal sistema durante un processo infinitesimo e T è la temperatura a cui si trova il sistema durante questo scambio.¹⁴ Affermiamo che gli enunciati di Clausius e di Kelvin implicano la seguente disuguaglianza

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

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 avvengano tramite n processi di scambio di calore Q_1, \dots, Q_n ¹⁵ con sorgenti a temperature T_1, \dots, T_n . Il teorema si riduce quindi a dimostrare che

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

Come mostrato in figura 7, 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 .¹⁶ Per quanto detto in precedenza, durante il processo che coinvolge la macchina di Carnot C_i la sorgente a temperatura T_0 cede una quantità di calore

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

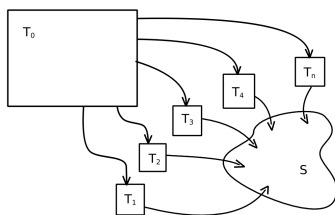


Figura 7: Schema del sistema considerato nella dimostrazione.

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, quindi si conclude che deve essere

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

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

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

¹⁴osserviamo che l'ipotesi di quasistaticità è necessaria per avere una temperatura definita per il sistema in ogni punto della trasformazione.

¹⁵seguendo la convenzione scelta le Q saranno positive se vengono assorbite dal sistema S e negative altrimenti.

¹⁶si intende che alcune di esse possono essere delle macchine che producono lavoro e altre possono essere dei frigoriferi che necessitano di lavoro per trasferire calore.

3.5 Entropia

Analizziamo adesso il caso in cui il processo seguito dal sistema è reversibile. Possiamo considerare il processo inverso che indichiamo con $-\gamma$, lungo il quale tutti gli scambi di calore avvengono al contrario mentre le temperature sono le stesse del ciclo γ . Si ottiene, quindi, la disuguaglianza opposta

$$0 \geq \oint_{-\gamma, rev.} \frac{\delta Q}{T} = - \oint_{\gamma, rev.} \frac{\delta Q}{T} \implies \oint_{\gamma, rev.} \frac{\delta Q}{T} \geq 0,$$

da cui l'uguaglianza per ogni ciclo reversibile

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

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 ciclo reversibile per cui si ha

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

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

$$\int_{\gamma, rev.} \frac{\delta Q}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q}{T}. \quad (3.1)$$

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 quest'ultimo e trovare che

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

$$\int_{\gamma} \frac{\delta Q}{T} \leq \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

Da quest'ultima disuguaglianza deduciamo, quindi, che l'integrale di clausius eseguito su una trasformazione reversibile è maggiore dell'integrale calcolato su qualsiasi altra trasformazione (non reversibile).

L'equazione 3.1 afferma che l'integrale di Clausius, essendo indipendente dal cammino scelto, costituisce una nuova funzione di stato, che chiameremo **entropia** S . Possiamo così scrivere che¹⁷

$$S(B) - S(A) = \int_{(A \rightarrow B) rev} \frac{\delta Q}{T}. \quad (3.2)$$

3.6 Proprietà dell'entropia.

Una prima importante proprietà dell'entropia è l'**additività**. Come per l'energia interna, se abbiamo un sistema formato da due sottosistemi non interagenti l'entropia totale è la somma delle entropie dei sottosistemi. Ad esempio spesso si utilizza la nomenclatura *sistema* per identificare

¹⁷attenzione, per quanto detto l'integrale deve essere compiuto su un cammino reversibile, altrimenti si ha solo la disuguaglianza \geq .

l'insieme di nostro interesse, *ambiente* tutto ciò che lo circonda e *universo* la loro unione. Per una generica trasformazione γ che connette A e B , dall'Equazione 3.2 si trova che

$$S(B) - S(A) = \int_{\gamma} \frac{\delta Q}{T},$$

quindi, dato che l'universo globalmente non scambia calore con nulla, si trova che

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{amb} \geq 0,$$

dove l'uguaglianza vale se avvengono solo trasformazioni reversibili.

Prestiamo bene attenzione che questo **non** significa che un sistema che svolge una trasformazione reversibile non aumenta la sua entropia, ma solamente che l'entropia totale (ambiente+ sistema) non aumenta. Può essere tranquillamente $\Delta S_{sist} \neq 0$ anche se le trasformazioni sono reversibili. In effetti l'entropia del sistema può anche diminuire¹⁸ senza che questo risulti in una violazione del secondo principio. Se, invece, il sistema è isolato e non scambia calore con l'ambiente, allora effettivamente la sua entropia non può che aumentare.

Usando quanto detto, possiamo scrivere

$$\delta Q \leq TdS, \quad (3.3)$$

dove l'uguaglianza vale solo se la trasformazione è reversibile. In tal caso, come già fatto in precedenza per il lavoro, possiamo ricondurci a un differenziale esatto.

Da qui è immediato vedere che una trasformazione adiabatica reversibile mantiene costante l'entropia del sistema. Questo, però, **non** significa assolutamente che una generica adiabatica non reversibile è isoentropica. Consideriamo, ad esempio, un gas perfetto rinchiuso in una bombola che viene iniettato velocemente dentro una stanza in cui è fatto il vuoto. Per *velocemente* intendiamo che la trasformazione avviene senza che il gas scambi calore con l'esterno; inoltre esso non compie lavoro su nulla perché si espande nel vuoto. Dal primo principio abbiamo, quindi, che $\Delta U = 0$. La trasformazione sicuramente è adiabatica, ma si può esplicitamente verificare che non sia isoentropica. L'ambiente non riceve calore e quindi la sua entropia non cambia, pertanto l'entropia globale dell'universo aumenta e la trasformazione deve essere irreversibile.

A questo punto possiamo riscrivere il primo principio per una trasformazione reversibile come

$$dU = TdS + f ds. \quad (3.4)$$

3.7 Condizioni di equilibrio

A partire dalla monotonìa dell'entropia e dall'additività si possono mostrare alcune importanti relazioni. Queste risultano decisamente intuitive, ma il nuovo strumento fornito dalla teoria permette di trattarle in maniera molto chiara ed efficace.

Prendendo il primo principio e l'Equazione 3.3 si ottiene per una trasformazione generica

$$TdS \geq \delta Q = dU - f ds.$$

Fissando le variabili U, s (ciò equivale ad avere calore scambiato nullo) si trova che

$$dS \geq 0.$$

Questo equivale a dire che qualsiasi evoluzione interna al sistema porta a un aumento della sua entropia e una situazione di equilibrio stabile può essere raggiunta solo se S assume il suo valore.¹⁹ Ricapitolando, se in un sistema fissiamo le variabili U, s , la condizione di equilibrio

¹⁸si pensi a un frigorifero.

¹⁹per evolvere in questo modo sono, quindi, necessari dei processi irreversibili.

corrisponde al massimo dell'entropia.

Possiamo adesso riformulare la condizione di equilibrio in termini di energia interna. Isolando dU si ottiene

$$dU \leq TdS + f ds,$$

da cui, considerando in questo caso un sistema a S, s fissati, si trova

$$dU \leq 0. \quad (3.5)$$

In modo analogo a prima questo significa che, in un sistema a S, s fissati, una qualunque evoluzione interna corrisponde a una diminuzione di energia interna, pertanto la condizione di equilibrio equivale ad avere U minima. Di seguito mostriamo degli esempi.

§ 3.7.1. Equilibrio termico. — Consideriamo due sistemi (isolati dall'ambiente cosicché l'energia totale si conservi) che scambiano energia solo attraverso calore, quindi senza variazione di volume (ad esempio sono posti a contatto termico). Dalle ipotesi e dall'Equazione 3.4 abbiamo

$$\begin{aligned} dS &= \frac{dU_1}{T_1} + \frac{dU_2}{T_2}, \\ dU_1 + dU_2 &= 0, \\ dS &= dU_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \geq 0. \end{aligned}$$

Valutando separatamente i possibili segni delle variazioni di energia e delle temperature si ottiene:

$$\begin{aligned} dU_1 > 0 &\iff T_1 < T_2, \\ dU_1 < 0 &\iff T_1 > T_2. \end{aligned}$$

Questo significa che l'equilibrio si può avere solo se le due temperature sono uguali.

§ 3.7.2. Equilibrio meccanico. — Consideriamo ora due sistemi (anche essi isolati dall'ambiente) all'equilibrio termico che possono scambiare solo lavoro.

$$\begin{aligned} dS &= \frac{dU_1 + dU_2}{T} + \frac{p_1}{T} dV_1 + \frac{p_2}{T} dV_2, \\ dV_1 + dV_2 &= 0, \\ dU_1 + dU_2 &= 0, \\ dS &= dV_1 \left(\frac{+p_1 - p_2}{T_1} \right) \geq 0. \end{aligned}$$

Valutando separatamente i possibili segni delle variazioni di volume e delle pressioni si ottiene:

$$\begin{aligned} dV_1 < 0 &\iff p_1 < p_2, \\ dV_1 > 0 &\iff p_1 > p_2. \end{aligned}$$

Questo significa che l'equilibrio si può avere solo se le due pressioni sono uguali.

§ 3.7.3. Equilibrio chimico. — Consideriamo ora due sistemi (isolati dall'ambiente) che interagiscono tra loro solo attraverso lo scambio di particelle (e non calore o lavoro meccanico).

$$\begin{aligned} dS &= -\frac{\mu_1}{T} dN_1 - \frac{\mu_2}{T} dN_2, \\ dN_1 + dN_2 &= 0, \\ dS &= dN_1 \left(\frac{+\mu_2 - \mu_1}{T_1} \right) \geq 0. \end{aligned}$$

Valutando separatamente i possibili segni si ottiene:

$$dN_1 > 0 \iff \mu_1 < \mu_2,$$

$$dN_1 < 0 \iff \mu_1 > \mu_2.$$

Questo significa che l'equilibrio si può avere solo se i due potenziali chimici sono uguali.

3.8 Piano TS e rendimento di un ciclo di Carnot

Partendo dalla relazione differenziale $\delta L = pdV$ abbiamo visto che risulta spesso conveniente rappresentare una trasformazione termodinamica nel piano pV , dove il lavoro corrisponde all'area sottesa dal cammino. In modo analogo, considerando la relazione $\delta Q = TdS$, potrebbe risultare conveniente mettersi nel piano TS , dove ora l'area sotto al cammino corrisponde al calore scambiato. Abbiamo detto che in un ciclo termodinamico, stato iniziale e finale coincidono, quindi $\Delta U = 0$ e $Q = L$. In un diagramma pV l'area racchiusa dal ciclo corrisponde al lavoro (quindi al calore) totale scambiato; analogamente in un diagramma TS l'area racchiusa dal ciclo corrisponde al calore (quindi al lavoro) totale scambiato come rappresentato in figura 8.

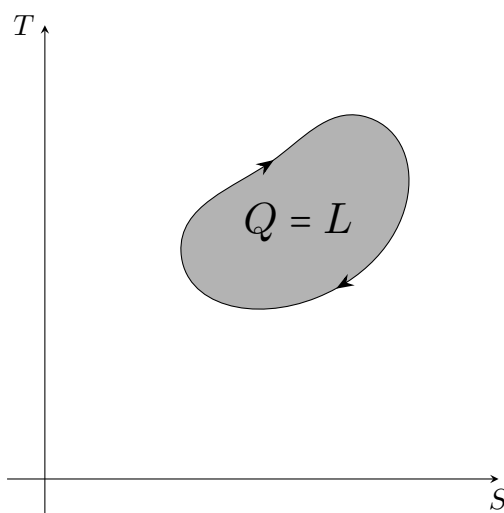
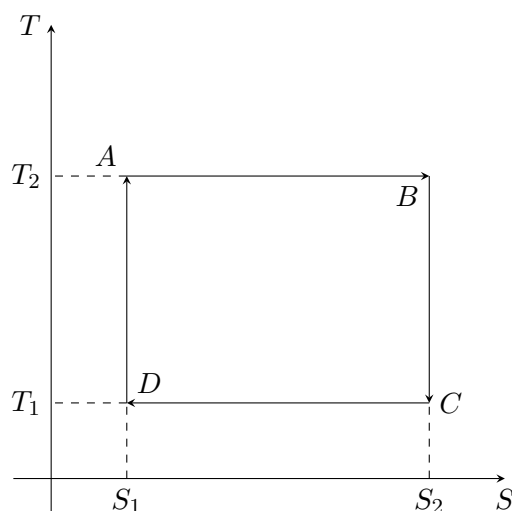


Figura 8: Generico ciclo nel piano TS : l'area racchiusa esprime il calore totale scambiato.

Questa rappresentazione risulta molto utile perché permette di dare una visualizzazione grafica del rendimento di un ciclo, che diventa così un rapporto tra aree. Analizziamo ad esempio il ciclo di Carnot, il cui grafico nel diagramma TS è rappresentato in figura 9. Le isoterme corrispondono a segmenti orizzontali, mentre le adiabatichhe reversibili a segmenti verticali, quindi un ciclo di Carnot corrisponde a un rettangolo nel diagramma TS . Per quanto detto, l'area sotto il segmento AB è il calore assorbito Q_{ass} , mentre l'area sotto il segmento CD è il calore ceduto Q_{ced} (il verso di percorrenza della curva fissa il segno del calore scambiato). A questo punto è chiaro che

$$\eta = \frac{L}{Q_{ass}} = \frac{\text{Area}(ABCD)}{\text{Area}(ABS_2S_1)} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2},$$

come trovato in precedenza per il gas perfetto. Facciamo notare che in questo caso non abbiamo in nessun modo usato qualche informazione esplicita (e.g. equazione di stato, espressione dell'energia) sul sistema termodinamico che compie la trasformazione: il risultato ottenuto è assolutamente generale!

Figura 9: Ciclo di Carnot nel piano TS .

SEZ. 4 — POTENZIALI TERMODINAMICI

4.1 Variabili naturali

Partendo dalla forma differenziale del primo principio

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i$$

dove per semplicità d'ora in poi ci restringeremo solo al lavoro espansivo e chimico, si ricavano le relazioni:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_i} = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_i} = -p, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S, V, N_{j \neq i}} = \mu_i,$$

che risultano molto utili perché mettono in relazione derivate parziali dell'energia con altre grandezze che descrivono il sistema termodinamico.

Volendo, però, possiamo espandere l'energia interna rispetto ad altre variabili, ottenendo per esempio²⁰

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV.$$

Nei due casi stiamo considerando sempre la stessa grandezza fisica, dunque le due scritte, quando considerate nello stesso stato, devono portare ad uguali risultati. C'è però una differenza sostanziale fra le due: in una assumiamo S e V essere quantità indipendenti, nella seconda invece T e V .²¹ Ci chiediamo, quindi, se fra le varie scelte possibili di variabili indipendenti non ce ne sia una più conveniente. In effetti sì, ad esempio quando consideriamo S e V come variabili per l'energia, il differenziale può essere scritto in termini delle altre variabili termodinamiche (T e p), cosa che non accade nelle altre scritte.

Data una certa grandezza O , diciamo che certe variabili termodinamiche sono **variabili naturali** di tale grandezza se le derivate parziali di O rispetto a queste sono espresse in termini di altre variabili termodinamiche note. Secondo questa definizione dunque, le variabili naturali

²⁰qui trascuriamo il contributo del lavoro chimico.

²¹abbiamo visto che per il gas perfetto l'energia si può scrivere solo in funzione di T (quindi il termine di derivata rispetto a V è nullo), ma qui stiamo trattando un caso più generale.

dell'energia interna sono date dall'entropia e dal volume.²²

Riprendendo il primo principio e isolando dS si ottiene

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \sum_{i=1}^k \frac{\mu_i}{T}dN_i,$$

dalla quale si può interpretare $1/T$ come la forza generalizzata connessa allo spostamento generalizzato dU . Da questa espressione evinciamo che le variabili naturali dell'entropia sono l'energia interna e il volume.²³

Ad esempio per un gas ideale composto da particelle di una sola specie si ha che vale²⁴

$$S(U, V, N) = \frac{3}{2}Nk_B \ln \left(\frac{UV^{2/3}}{\alpha N^{5/3}} \right) \implies U(S, V, N) = \alpha N^{5/3} V^{-2/3} \exp \left(\frac{2S}{3Nk_B} \right) \quad (4.1)$$

dove α è una certa costante.

4.2 Potenziali termodinamici

A questo punto siamo interessati a *costruire* nuove grandezze, chiamate **potenziali termodinamici**, che presentino differenti variabili naturali. Per far ciò è sufficiente aggiungere a una grandezza già nota (come l'energia interna U) dei termini della forma $X_i Y_i$, dove X_i, Y_i sono delle opportune variabili termodinamiche del sistema. Questa operazione viene chiamata **trasformata di Legendre**: non vogliamo soffermarci su una formalizzazione matematica di questo concetto, ritenendo più efficace mostrare direttamente suoi esempi applicativi.

§ 4.2.1. **Energia libera di Helmholtz.** — Consideriamo il differenziale dell'energia interna per una sola specie chimica

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

Partendo da questo vorremmo costruire una nuova grandezza che abbia la temperatura T (al posto dell'entropia S) come variabile naturale. A tale scopo operiamo una trasformata di Legendre, definendo l'**energia libera di Helmholtz**

$$F \equiv U - TS.$$

In questo modo, infatti, possiamo eliminare la dipendenza esplicita da S nell'espressione dell'energia:

$$\frac{\partial}{\partial S} (U - TS) = \frac{\partial U}{\partial S} - T = 0.$$

Procediamo con il calcolo esplicito di $F(T, V, N)$ a partire dall'Equazione 4.1:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} = \frac{2U}{3Nk_B} \implies U = \frac{3}{2}Nk_B T,$$

$$F = U - TS = \frac{3}{2}Nk_B T - T \cdot \frac{3}{2}Nk_B \ln \left(\frac{3Nk_B T V^{2/3}}{2\alpha N^{5/3}} \right) = \frac{3}{2}Nk_B T \left[1 - \ln \left(\frac{3k_B T V^{2/3}}{2\alpha N^{2/3}} \right) \right].$$

Considerando i differenziali, invece, si ottiene

$$dS = dU - d(TS) = TdS - pdV + \mu dN - SdT - TdS = -SdT - pdV + \mu dN.$$

Abbiamo, così, *invertito* il ruolo di T e S .

²²e dalla quantità N_i di ogni specie se consideriamo anche il lavoro chimico.

²³e anche in questo caso le quantità N_i .

²⁴sarà possibile dimostrarlo con il formalismo della meccanica statistica.

§ 4.2.2. **Entalpia.** — In modo analogo effettuando la trasformata di Legendre di U rispetto a p e V si ottiene l'**entalpia**

$$H = U + pV,$$

$$dH = TdS + Vdp + \mu dN,$$

che ha come variabili naturali S , p ed N .

§ 4.2.3. **Energia libera di Gibbs.** — Mostriamo un ultimo esempio: effettuando la trasformata di Legendre di H rispetto a S e T (o di A rispetto a P e V) si ottiene l'**energia libera di Gibbs**

$$G = F + PV = H - TS = U + PV - TS,$$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN, \quad (4.2)$$

che ha come variabili naturali T , p ed N .

Non approfondiremo la questione in queste dispense, ma tale potenziale termodinamico è molto usato in chimica (come probabilmente molti di voi avranno già visto) per analizzare l'equilibrio di una reazione. Spesso, infatti, le reazioni chimiche si possono considerare come trasformazioni termodinamiche che avvengono tenendo costanti pressione e temperatura,²⁵ che sono proprio le variabili naturali dell'energia libera di Gibbs.

Essendo un'energia, G è una grandezza estensiva, tuttavia dipende dalle variabili

- p , che è intensiva;
- T , che è intensiva;
- N , che è estensiva.

Per garantire la condizione di estensività, dunque, G deve dipendere linearmente da N ossia deve essere della forma $G = Ng(p, T)$, dove g è una grandezza intensiva in quanto dipende esclusivamente da grandezze intensive. Dalle due espressioni di G si ottengono

$$\frac{\partial G}{\partial N} = g(p, T), \quad \frac{\partial G}{\partial N} = \mu \quad \implies \quad g(p, T) = \mu,$$

dunque possiamo scrivere $G = \mu N$.

Facendone il differenziale e confrontandolo con l'Equazione 4.2 si ottiene

$$Nd\mu = Vdp - SdT \implies d\mu = \frac{V}{N}dp - \frac{S}{N}dT = vdp - sdT, \quad (4.3)$$

che prende il nome di **equazione di Gibbs-Duhem**.²⁶

A cosa serve introdurre queste nuove grandezze? Riprendendo i ragionamenti fatti nella Sezione 3.7 si può vedere che, a seconda dei vincoli imposti sul sistema di nostro interesse, l'equilibrio corrisponde a minimizzare un opportuno potenziale termodinamico. Presentiamo di seguito l'esempio per l'energia libera di Helmholtz, ma gli altri si trattano in modo analogo.

Per una generica trasformazione abbiamo

$$dF = dU - d(TS) = \delta Q - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i - d(TS) \leq Td\mathcal{S} - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i - Td\mathcal{S} + SdT,$$

da cui si trova

$$dF \leq SdT - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i.$$

²⁵condizioni garantite dall'aria circostante.

²⁶qui abbiamo introdotto il *volume specifico* $v \equiv V/N$ e l'*entropia specifica* $s \equiv S/N$.

Considerando un sistema a T, V, N_i ²⁷ fissate si ottiene

$$dF \leq 0.$$

Per lo stesso argomento già presentato nella Sezione 3.7 si ha che l'equilibrio corrisponde al valore minimo di F .

4.3 Relazioni di Maxwell

Ora che abbiamo preso dimestichezza con l'utilizzo delle variabili naturali, mostriamo una loro utile applicazione ricavando le cosiddette **relazioni di Maxwell**, che forniscono un legame tra alcune grandezze termodinamiche. Partiamo dalle derivate dell'energia interna

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p.$$

Sotto opportune ipotesi, le derivate commutano,²⁸ quindi si ottiene

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V.$$

Queste costituiscono delle relazioni del tutto generali, indipendenti dalla struttura specifica del sistema termodinamico considerato. Facciamo notare, inoltre, che al posto dell'energia interna avremmo potuto usare qualsiasi altro potenziale termodinamico ottenendo altre relazioni.

4.4 Equazione di Clausius-Clapeyron

Consideriamo ora il caso di un sistema con due fasi distinte (ad esempio liquida e gassosa). Per ognuna di queste possiamo impostare la relativa Equazione di Gibbs-Duhem 4.3. Dalla sezione 3.7 sappiamo che in condizioni di equilibrio temperatura, pressione e potenziale chimico delle due fasi devono coincidere, pertanto si ha²⁹

$$v_G dp - s_G dT = d\mu_G = d\mu_L = v_L dp - s_L dT,$$

da cui si ottiene

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_G - s_L}{v_G - v_L} = \frac{\Delta S}{\Delta V}.$$

Spesso si riscrive questa relazione in termini del calore latente³⁰ λ usando il fatto che $\Delta S = N\lambda/T$ e trovando

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_G - v_L)} \approx \frac{\lambda}{T v_G},$$

dove stiamo assumendo che il volume del gas è molto maggiore di quello del liquido. Questa relazione prende il nome di **equazione di Clausius-Clapeyron** e nella sua forma iniziale descrive l'andamento delle curve $p-T$ per una qualsiasi transizione di fase (non solo gas-liquido). Integrandola, quindi, è possibile ricavare la temperatura a cui avviene la transizione di fase (ad esempio l'ebollizione) in funzione della pressione. Questa relazione ci dice anche che a temperatura fissata la transizione di fase avviene anche a pressione fissata (e viceversa).

²⁷queste sono proprio le variabili naturali di F .

²⁸questo prende il nome di Teorema di Schwarz.

²⁹pressione e temperatura sono indicate senza pedice proprio perché devono essere uguali.

³⁰qui stiamo considerando il calore latente per particella.

SEZ. 5 — GAS DI VAN DER WAALS

5.1 Gas ideale

Come vi sarà già noto, per gas perfetto intendiamo un insieme di particelle di volume nullo e che non interagiscono in nessun modo fra di loro. Per descrivere questo sistema utilizziamo come variabili termodinamiche volume, pressione e temperatura, legate tra loro dall'equazione di stato³¹

$$PV = Nk_B T = nRT,$$

dove N indica il numero di particelle nel gas (o n il numero di moli) e $k_B \approx 1,381 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$ è la costante di Boltzmann (o $R \approx 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$ la costante dei gas). Per quanto detto prima in questo caso l'energia di una singola particella di gas è solo cinetica e si può dimostrare³² che l'energia interna totale è data da

$$U = \frac{g}{2} Nk_B T = \frac{g}{2} nRT,$$

dove g indica il numero di grado di libertà della particella. Come si calcola g ? Una molecola monoatomica può muoversi in tre direzioni indipendenti (cioè ammette tre componenti della velocità), quindi i gradi di libertà sono tre. Una molecola biatomica può essere schematizzata come un bilanciere, che, oltre a traslare, può ruotare attorno a due assi indipendenti,³³ quindi $g = 3 + 2$; mentre una molecola non lineare può ruotare attorno a tre assi indipendenti, quindi $g = 3 + 3$. A temperature altissime (dell'ordine dei 10^3K) il nostro bilanciere inizia a vibrare: l'agitazione termica dei singoli atomi che lo compongono è tale da modificare la lunghezza di legame. A questo punto le molecole guadagnano ulteriori gradi di libertà indipendenti dai precedenti.

5.2 Equazione di stato del gas di Van der Waals

Queste approssimazioni sono ben valide quando la densità delle particelle è sufficientemente bassa e/o la temperatura del gas abbastanza alta. Se queste condizioni non sono soddisfatte, però, un modello così semplice non si accorda bene con i dati sperimentali quindi è necessario introdurre delle correzioni di non idealità. Al momento affrontiamo il problema con una trattazione abbastanza euristica, ma il tutto potrà essere meglio formalizzato in seguito una volta introdotta la meccanica statistica. Nel caso ideale abbiamo assunto che le particelle componenti il gas non esercitassero nessun tipo d'interazione reciproca: questo è abbastanza ragionevole se la distanza media tra di esse è molto elevata, ma non più in altre condizioni. Quest'interazione può essere efficacemente modellizzata con un **potenziale di Lennard-Jones** (in figura 10):

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

dove $-\varepsilon$ è il valore minimo del potenziale e σ rappresenta una lunghezza caratteristica d'interazione alla quale il potenziale è nullo.

L'andamento attrattivo a grande distanze, che scala come r^{-6} , è quello previsto teoricamente per l'interazione tra dipoli indotti,³⁴ mentre il forte andamento a piccole distanze proporzionale a r^{-12} è dovuto alla repulsione tra i nuclei (e tra le nubi elettroniche) delle particelle.³⁵

³¹verrà ricavata formalmente una volta introdotto il formalismo della meccanica statistica.

³²anche in questo caso verrà trattato in seguito

³³quelli ortogonali all'asse della molecola.

³⁴non entriamo troppo nel dettaglio, ma è un facile esercizio di elettrodinamica

³⁵in questo caso, però, non ci sono validi argomenti teorici che predicono quell'esponente; è più una motivazione storica: quando la potenza di calcolo era appena sufficiente a trattare simili problemi, 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 prenderne il quadrato.

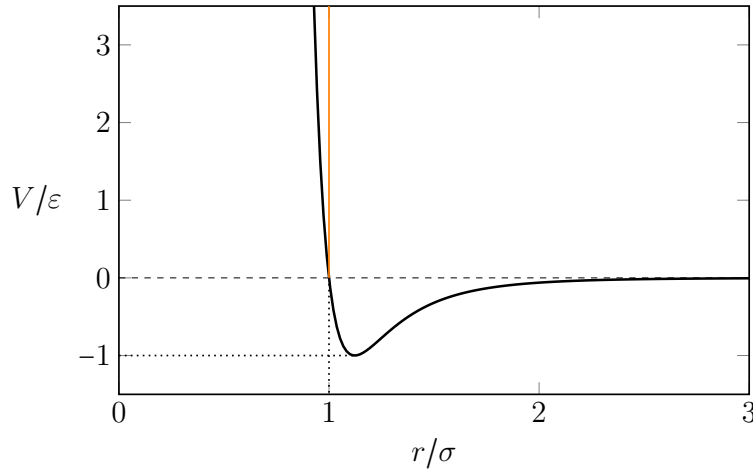


Figura 10: Potenziale di Lennard-Jones (in nero) e approssimazione *hard spheres* (in arancione).

Dal potenziale, quindi, evinciamo che un avvicinamento delle particelle a distanze minori di σ è molto impedito: per semplicità assumiamo che le sfere siano impenetrabili (approssimazione *hard spheres*), ossia modifichiamo il potenziale in modo che ci sia una barriera infinita a $r = \sigma$ (arancione in figura 10). Questo equivale a dire che le particelle non possono più essere considerate puntiformi (come nel gas ideale) e quindi il volume effettivo nel quale possono muoversi è minore del volume V del recipiente. Indicando con b il volume escluso per ogni particella, bisogna fare la sostituzione $V \mapsto V - Nb$.

D'altra parte, però, la coda attrattiva porta le particelle ad avvicinarsi, dunque ci aspettiamo che la pressione esercitata sulle pareti del recipiente diminuisca. Modellizziamo questo effetto tramite la sostituzione $p \mapsto p + \delta p$ con δp quantità da determinare. Per capire meglio δp , consideriamo che le interazioni fra due particelle sono dominanti rispetto a quelle a tre o più, almeno per densità non troppo elevate. Se due particelle interagiscono c'è una piccola energia di legame che le attrae e la pressione diminuisce un po'. Ci aspettiamo un numero di interazioni a due corpi pari a

$$\binom{N}{2} \approx \frac{N^2}{2},$$

quindi un δp proporzionale a N^2 . La pressione, però, deve essere una quantità intensiva e N^2 non lo è, quindi normalizziamo per V^2 , ottenendo che

$$p \mapsto p + a \frac{N^2}{V^2}.$$

Abbiamo così ridotto le correzioni dovute alle interazioni a due soli parametri $a, b > 0$, che sono caratteristici di ogni sostanza e che possono essere misurati sperimentalmente. Sostituendo all'interno dell'equazione del gas ideale si ricava l'equazione di stato del **gas di Van der Waals**:

$$\left(p + a \frac{N^2}{V^2}\right)(V - Nb) = Nk_B T \implies p = \frac{Nk_B T}{V - Nb} - a \frac{N^2}{V^2}. \quad (5.1)$$

5.3 Energia del gas di Van der Waals

Partiamo dal primo principio in forma differenziale dividendolo per dV :

$$dU = TdS - pdV \implies \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p, \quad (5.2)$$

dove nell'ultima uguaglianza è stata usata un'opportuna relazione di Maxwell

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = -\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V.$$

Dalle Equazioni 5.1 e 5.2 si trova che per un gas di Van der Waals vale

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{Nk_B}{V-Nb}\right) - \left(\frac{Nk_B T}{V-Nb} - a\frac{N^2}{V^2}\right) = a\frac{N^2}{V^2}.$$

Ricordando la definizione di calore specifico a volume costante c_V e usando la commutatività delle derivate parziali ricaviamo che

$$\left(\frac{\partial c_V}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = \frac{\partial}{\partial T} \left(a\frac{N^2}{V^2}\right) = 0.$$

Sappiamo che per $V \rightarrow \infty$ il gas di Van der Waals si riduce a un gas ideale (per cui vale $c_V = gNk_B/2$), quindi, essendo il calore specifico c_V indipendente dal volume, la stessa espressione deve valere anche nel caso generale.

A questo punto possiamo immediatamente trovare un'espressione per l'energia interna.

$$dU = c_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = \frac{g}{2} Nk_B dT + a\frac{N^2}{V^2} dV,$$

che integrata si riduce a

$$U = \frac{g}{2} Nk_B T - a\frac{N^2}{V} + C,$$

dove C è una costante d'integrazione che poniamo uguale a 0 per ricondurci a grandi volumi all'espressione del gas ideale. Otteniamo così che per un gas di Van der Waals vale che

$$U = \frac{g}{2} Nk_B T - a\frac{N^2}{V}.$$

5.4 Isoterme

Tracciamo su un grafico (figura 11) le isoterme per un gas di Van der Waals corrispondenti a diverse temperature. A temperature alte queste si riducono a delle iperboli (come ci aspettiamo per un gas ideale), ma fuori da questo limite gli andamenti cambiano. Notiamo in particolare che, per temperature maggiori di una certa temperatura critica T_c , le curve $p(V)$ sono monotone decrescenti, mentre al di sotto di questa soglia sono presenti delle zone in cui $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0$.

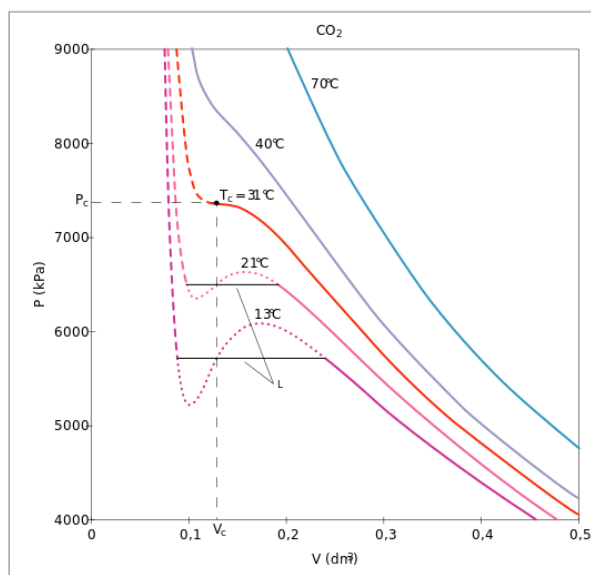


Figura 11: Isoterme di Van der Waals per la CO_2 .

Questa condizione corrisponde a una situazione di instabilità del sistema termodinamico.³⁶ Immaginiamo, infatti, di avere un gas all'interno di una cavità cilindrica con un pistone su cui sono posizionati dei pesetti. Assumiamo che il sistema sia a contatto con un bagno termico che mantiene costante la temperatura. Se il gas si trova in uno stato a derivata $\partial p/\partial v$ positiva, togliendo un pesetto il gas spingerà il pistone verso l'alto aumentando così di volume. In questa situazione, però, a volume maggiore corrisponde anche una pressione maggiore che continuerà a spingere il pistone fino a quando non viene raggiunto il massimo locale di $p(V)$. In modo analogo, se aggiungiamo un pesetto il sistema collasserà fino al minimo dell'isoterma. Capiamo, quindi, che la zona monotona crescente compresa tra i punti di minimo e massimo locale dell'isoterma corrisponde a una regione di instabilità. Riprenderemo meglio il problema nella sezione successiva, anticipando che in questa zona si assiste a una transizione di fase.

La temperatura critica T_c è quella in cui l'isoterma presenta un flesso orizzontale. Indichiamo analogamente con p_c, V_c la pressione critica e il volume critico (quelli corrispondenti al punto di flesso). Partendo dall'Equazione 5.1 e azzerando derivata prima e seconda si trovano

$$p_c = \frac{Nk_B T_c}{V_c - Nb} - a \frac{N^2}{V_c^2},$$

$$0 = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T (V_c) = -\frac{Nk_B T_c}{(V_c - Nb)^2} + \frac{2aN^2}{V_c^3},$$

$$0 = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_T (V_c) = \frac{2Nk_B T_c}{(V_c - Nb)^3} - \frac{6aN^2}{V_c^4},$$

che risolte forniscono i valori

$$k_B T_c = \frac{8a}{27b}, \quad V_c = 3Nb, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}.$$

Riscrivendo tutto in funzione delle grandezze relative $x_r \equiv x/x_c$ si ottiene

$$\left(p_r + \frac{3}{V_r^2} \right) \left(V_r - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} T_r,$$

in cui sono sparite le dipendenze esplicite da a e b . abbiamo così trovato che i gas di Van der Waals 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.

5.5 Transizione di fase

Nella sezione precedente abbiamo visto che la zona compresa fra minimo e massimo locale dell'isoterma (tratteggiata in grigio in figura 12) corrisponde a una regione di instabilità: come possiamo risolvere questo problema? Ciò che avviene nella realtà è che per temperature $T < T_c$, comprimendo il gas, una parte di questo comincia a condensare e avviene una transizione di fase. Per temperature $T > T_c$, invece, anche aumentando la pressione non si ha mai passaggio allo stato liquido. Per volumi grandi, quindi, abbiamo uno stato di totale vapore,³⁷ mentre per volume bassi di totale liquido:³⁸ in mezzo avviene la transizione tra i due. Cerchiamo di capire come correggere le curve delle isoterme per trattare questa situazione.

Dall'Equazione di Clausius-Clapeyron abbiamo visto che in una transizione di fase, se la temperatura viene mantenuta costante, anche la pressione deve esserlo, quindi bisogna avere un tratto orizzontale nel grafico pV , che deve raccordarsi per continuità con le isoterme di Van der Waals (come mostrato nelle curve continue in figura 12). Resta da capire a quale pressione avviene questa transizione, ossia a che altezza posizionare il segmento orizzontale.

³⁶si potrebbe dimostrare formalmente andando a studiare la concavità dei potenziali termodinamici, ma offriamo di seguito un semplice argomento euristico.

³⁷fino al punto a destra in figura 12.

³⁸fino al punto a sinistra in figura 12.

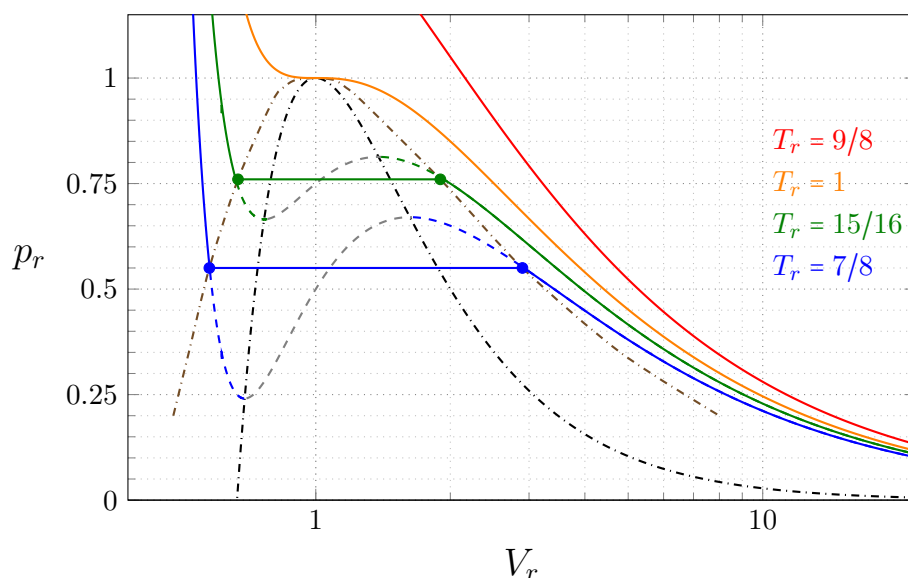


Figura 12: Isotherme di Van der Waals per diverse temperature relative. I percorsi a linea continua sono quelli stabili. Le porzioni grigie tratteggiate (monotone crescenti) sono invece instabili e sono racchiuse dalla linea tratto-puntata nera. La linea tratto-puntata marrone racchiude la zona di coesistenza liquido-vapore. Le porzioni di isoterme tratteggiate e colorate (poste tra le due linee tratto-puntate) rappresentano degli stati metastabili.

Presentiamo la costruzione classica fornita da Maxwell per risolvere il problema. Consideriamo il ciclo termodinamico in figura 13 che parte dal punto A , arriva in B seguendo l'isoterma di Van der Waals (in blu) e torna in A seguendo l'isobara (in viola). Entropia ed energia interna sono funzioni di stato, quindi $\Delta U = \Delta S = 0$. Entrambe le curve sono costituite da stati a temperatura costante T , pertanto si ha che il calore scambiato $Q = T\Delta S = 0$. Applicando il primo principio troviamo infine che anche il lavoro L deve essere nullo, condizione che è geometricamente equivalente ad avere le aree I e II uguali. A questo punto per ogni temperatura può essere trovata la corrispondente pressione a cui avviene la transizione.

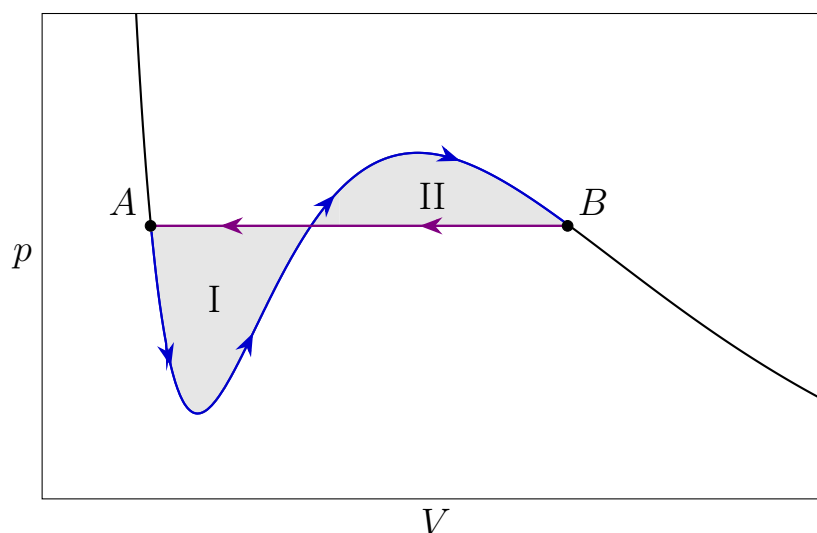


Figura 13: Costruzione di Maxwell: le aree I e II devono essere uguali.

Riassumiamo ora quanto detto. Supponiamo di avere un gas di Van der Waals a una temperatura fissata (minore di quella critica) e di iniziarne a diminuirne il volume. Inizialmente ci

troviamo nel ramo a destra e il sistema è totalmente vapore, poi a un certo punto incontriamo il segmento orizzontale e il sistema inizia a condensare, fino a ritornare lungo il ramo sinistro dell'isoterma prevista dall'equazione di stato, in cui il sistema è totalmente liquido. In figura 12 la zona racchiusa dalla linea tratto-puntata marrone è, quindi, la regione di coesistenza liquido-vapore.

Le porzioni di isoterme di Van der Waals (colorate e tratteggiate in figura 12) comprese tra le linee tratto-puntate marrone e nera corrispondono a stati metastabili:

- a destra si ha il cosiddetto *subcooled vapour*, ossia la sostanza è completamente nello stato di vapore sebbene sia a pressioni sufficientemente alte da poter condensare;
- a sinistra si ha il cosiddetto *superheated liquid*, ossia la sostanza è completamente nello stato di liquido sebbene sia a pressioni sufficientemente basse da poter evaporare.

In queste condizioni basta una piccola fluttuazione per rompere l'equilibrio e far partire la transizione di fase.

SEZ. 6 — TENSIONE SUPERFICIALE

All'interno di un liquido, la distanza medie delle particelle r_0 che lo compongono è paragonabile alla distanza tipica d'interazione tra queste, quindi le energie di legame non possono essere per nulla trascurate. Il potenziale di interazione tra particelle presenta un minimo (negativo) a distanza circa pari a r_0 e tende velocemente a zero per grandi distanze. Possiamo, quindi, assumere che l'energia potenziale di ogni particella dipenda unicamente dai suoi immediati vicini.

In questa semplice descrizione microscopica una particella posta sul bordo, avendo solo circa metà del volume attorno occupato dal liquido, si trova ad avere meno particelle limitrofe, quindi è soggetta a un potenziale maggiore rispetto a una particella nel bulk (figura 14).

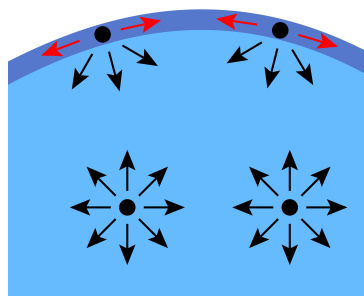


Figura 14: Diagramma delle forze di legame delle particelle nel bulk e sulla superficie.

Questa "energia negativa mancante" può essere inclusa aggiungendo nella teoria un termine di **energia superficiale**. Il modello microscopico utilizzato suggerisce che questa energia deve essere proporzionale al numero di particelle presenti sul bordo e quindi alla superficie A del liquido. Si definisce così la **tensione superficiale**:

$$\gamma = \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S,V}.$$

Tenendo conto di questo effetto, il primo principio si può dunque riscrivere come

$$dU = TdS - pdV + \gamma dA.$$

Considerando un liquido incompressibile (come è praticamente sempre il caso) con volume fissato: esso tenderà a ridurre al minimo la superficie per minimizzare la sua energia. Questo è il motivo per cui una goccia sospesa in condizioni statiche tenderà ad assumere una forma sferica.

Oltre che come energia per unità di area, la tensione superficiale si può interpretare come forza per unità di lunghezza. Per semplicità consideriamo un film di liquido di forma rettangolare (lati L e x) come in figura 15.

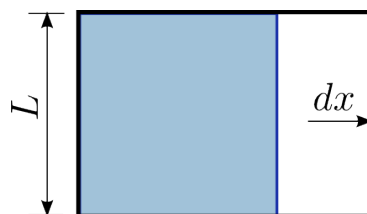


Figura 15: Film di liquido in allungamento.

Allungandolo di un tratto dx , la sua superficie aumenta di $dA = 2Ldx$ (il film ha due interfacce con l'aria), dunque l'energia varia di $dU = 2\gamma Ldx$. È infatti presente una forza F dovuta alla tensione superficiale, che si oppone a quest'allungamento e per aumentare l'energia bisogna compiere un lavoro δL . Si ha quindi che

$$Fdx = \delta L = dU = 2\gamma Ldx \implies F = 2\gamma L.$$

Considerando una sola interfaccia si trova che $F = \gamma L$ o in forma differenziale

$$dF = \gamma dl.$$

Questa forza non si ha solo sul bordo, ma rappresenta una tensione interna alla superficie che assicura l'equilibrio in ogni suo punto proprio come accade per una corda rigida in tensione. Immaginando di tagliare la superficie di un liquido di un tratto dl si avrà, quindi, una forza $dF = \gamma dl$ parallela alla superficie e ortogonale al taglio.

6.1 Eccesso di pressione

La tensione superficiale causa una discontinuità di pressione all'interfaccia curva di un liquido all'equilibrio. In particolare vedremo che la parte convessa della superficie si trova a una pressione minore rispetto a quella concava. Come primo esempio consideriamo una goccia sferica di raggio r sospesa e composta da un liquido di tensione superficiale γ . Indichiamo con p_{in} e p_{out} rispettivamente le pressioni interna ed esterna alla goccia. Nostro obiettivo è trovare la differenza di pressione $\Delta p = p_{in} - p_{out}$ e per farlo mostriamo due differenti strade.

§ 6.1.1. **Metodo 1: forze.** — Immaginiamo di tagliare la goccia a metà e consideriamo il diagramma delle forze agenti sull'emisfero superiore come mostrato in figura 16.

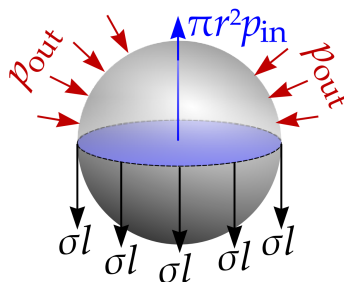


Figura 16: Diagramma delle forze agenti sull'emisfero superiore. Notare che qui la tensione superficiale viene indicata con la lettera σ anziché γ (scusate...).

Per quanto detto prima, lungo il taglio equatoriale agisce una forza totale verso il basso, dovuta alla tensione superficiale, pari a $F_{down} = 2\pi r\gamma$, mentre il contributo totale delle forze dovute alle pressioni è diretto verso l'alto ed è dato da $F_{up} = \pi r^2 \Delta p$. Dalla condizione di equilibrio si ottiene:

$$2\pi r\gamma = F_{down} = F_{up} = \pi r^2 \Delta p \implies \Delta p = \frac{2\gamma}{r}.$$

§ 6.1.2. **Metodo 2: energia.** — Consideriamo un'espansione del raggio della bolla di ampiezza dr . Il lavoro δL svolto dalle forze di pressione deve corrispondere all'incremento dell'energia superficiale γdA . Impostando quest'uguaglianza si trova:

$$4\pi r^2 \Delta p dr = \Delta p dV = \delta L = \gamma dA = 8\pi r\gamma dr \implies \Delta p = \frac{2\gamma}{r}.$$

Facciamo presente che se al posto di una goccia di liquido avessimo considerato una bolla di sapone, avendo questa due interfacce liquido-aria, il salto di pressione sarebbe stato doppio

$$\Delta p = \frac{4\gamma}{r}.$$

6.2 Caso generale: legge di Laplace

Consideriamo ora il caso generale di una superficie curva a una singola interfaccia. La **legge di Laplace** afferma che il salto di pressione corrispondente a un certo punto P appartenente alla superficie è dato da

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (6.1)$$

dove r_1 e r_2 sono i raggi di curvatura corrispondenti a due curve giacenti sulla superficie e tra loro perpendicolari in P .

Dimostrazione: Definiamo due direzioni perpendicolari tra loro e alla normale alla superficie in P , e consideriamo un rettangolino di superficie centrato in P e di lati dl_1 e dl_2 lungo queste direzioni. In figura 17 è mostrata una visione laterale del rettangolino, in cui il lato dl_2 appartiene alla pagina e il lato dl_1 ne è perpendicolare.

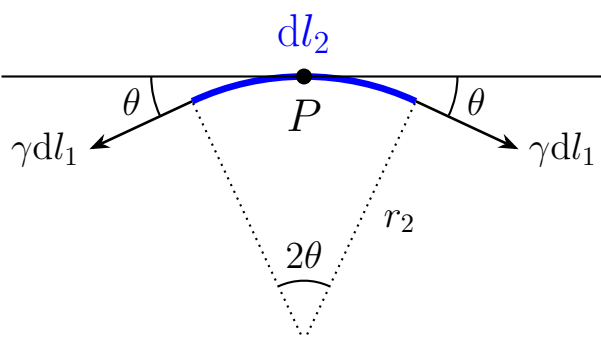


Figura 17: Diagramma laterale delle forze di superficie agenti su un rettangolino.

In questo diagramma possiamo approssimare il lato dl_2 con un arco del *cerchio osculatore*³⁹ di raggio r_2 . Sfruttando il fatto che l'angolo θ è piccolo si trova

$$\sin \theta \approx \theta = \frac{dl_2}{2r_2}.$$

Su ognuno dei lati dl_1 agisce come in figura una forza superficiale pari a γdl_1 . La risultante di queste forze è verticale ed esercita una pressione sul rettangolino pari a

$$p_1 = \frac{F_1}{dA} = \frac{2\gamma dl_1 \sin \theta}{dl_1 dl_2} \approx \frac{2\gamma dl_1 dl_2}{2dl_1 dl_2 r_2} = \frac{\gamma}{r_2}.$$

In modo analogo si trova che la pressione esercitata dalle forze corrispondenti ai lati dl_2 è pari a $p_2 = \gamma/r_1$. Sommando le due si ottiene la pressione totale, che corrisponde alla tesi. \square

Notiamo come questo risultato sia in accordo con quanto trovato prima per la sfera: basta, infatti, porre $r_1 = r_2 = r$. Un'altro esempio elementare è costituito da una superficie cilindrica di raggio R . In questo caso si ha

$$r_1 = R, r_2 \rightarrow \infty \quad \implies \quad \Delta p = \frac{\gamma}{R}.$$

Facciamo presente che l'Equazione 6.1 è valida anche se le due direzioni scelte hanno concavità opposta: è sufficiente scegliere il segno dei raggi di curvatura opportunamente.

Fun fact geometrico: nella dimostrazione di sopra abbiamo scelto le due direzioni in modo arbitrario; è infatti vero che la somma dei reciproci dei raggi di curvatura relativi a due direzioni ortogonali è costante.⁴⁰

³⁹sarebbe il cerchio che meglio approssima la curva nel punto P ; in queste dispense non affronteremo la cosa con maggiore formalismo geometrico.

⁴⁰ed è pari al doppio di quella che viene chiamata *curvatura media* H e altri fatti di geometria differenziale che non vi serve sapere...

6.3 Interfacce solido-liquido-aria

Adottando lo stesso modellino microscopico usato nell'analisi dell'interfaccia liquido-aria, possiamo aspettarci che a ogni superficie di delimitazione di sostanze differenti a e b corrispondono le relative tensione superficiale γ_{ab} ed energia $dU_{ab} = \gamma_{ab}dA$. In questo caso la tensione superficiale corrisponde a un bilancio delle varie energie di legame relative alle interazioni tra particelle di una stessa sostanze e di sostanze differenti.

Consideriamo il caso di una goccia di liquido l a contatto su una superficie solida s e circondata dall'aria a come mostrato in figura 18. Indichiamo con α l'angolo compreso tra le interfacce $s-l$, $l-a$, e con $\gamma_{sl}, \gamma_{sa}, \gamma_{la}$ le varie tensioni superficiali.

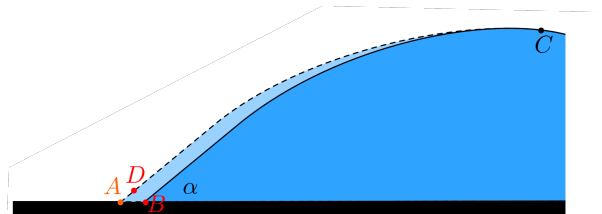


Figura 18: Diagramma delle interfacce solido-liquido-aria.

Vogliamo trovare la posizione di equilibrio di questa configurazione. Assumiamo che la linea di contatto solido-liquido sia lunga L (ortogonale alla pagina) e immaginiamo di spostare il liquido verso sinistra di una lunghezza $AB = dx$ rispetto alla sua posizione iniziale. Vediamo di quanto sono variare le varie energie di superficie.

Si vede immediatamente che l'energia di superficie $s-a$ è diminuita di $\gamma_{sa}Ldx$ mentre quella $s-l$ è aumentata di $\gamma_{sl}Ldx$. Assumiamo ora che il volume di liquido sia sufficientemente grande da poter considerare praticamente invariata la forma del profilo del liquido.⁴¹ Abbiamo, ossia, che l'interfaccia liquido-aria è aumentata solo del tratto AD .⁴² L'energia di superficie $l-a$ è quindi aumentata di $\gamma_{la}L \cdot AB = \gamma_{la}L \cos \alpha dx$. All'equilibrio abbiamo, quindi, che

$$\gamma_{la}L \cos \alpha dx + \gamma_{sl}Ldx - \gamma_{sa}Ldx = 0 \implies \cos \alpha = \frac{\gamma_{sa} - \gamma_{sl}}{\gamma_{la}}. \quad (6.2)$$

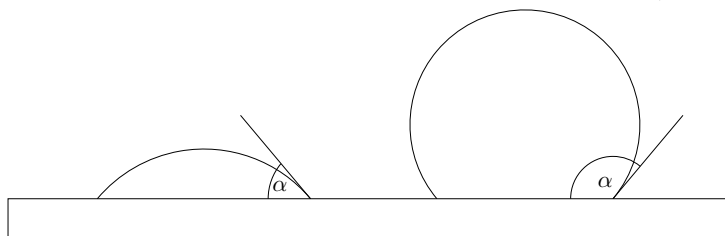


Figura 19: Gocce d'acqua su superfici idrofila (sinistra) e idrofoba (destra).

Da questa formula possiamo individuare alcuni regimi d'interesse che determinano la risposta della goccia sulla superficie:

- se $0 < \gamma_{sa} - \gamma_{sl} < \gamma_{la}$ allora l'angolo $0 \leq \alpha < \frac{\pi}{2}$ è acuto e si dice che la superficie è *idrofila*⁴³ come è mostrato a sinistra della figura 19;
- se $0 < \gamma_{sl} - \gamma_{sa} < \gamma_{la}$ allora l'angolo $\frac{\pi}{2} \leq \alpha \leq \pi$ è ottuso e si dice che la superficie è *idrofoba* come è mostrato a destra della figura 19;
- se $0 < \gamma_{la} < \gamma_{sa} - \gamma_{sl}$ non esistono soluzioni per θ e non esiste un equilibrio; la superficie è così idrofila che il liquido tende a spandersi fino a coprirla interamente con un sottile strato;

⁴¹fondamentalmente stiamo dicendo che la differenza $CB - CD$ è piccola di un ordine successivo.

⁴²dove stiamo prendendo il triangolo ABD rettangolo in D .

⁴³chiaramente questa nomenclatura si usa nel caso dell'acqua.

- se $0 < \gamma_{la} < \gamma_{sl} - \gamma_{sa}$ si ha una situazione inversa alla precedente, in cui il contatto solido-liquido è così energeticamente sfavorito da portare alla creazione di sottili gap di aria tra le goccioline e la superficie.

6.4 Capillarità

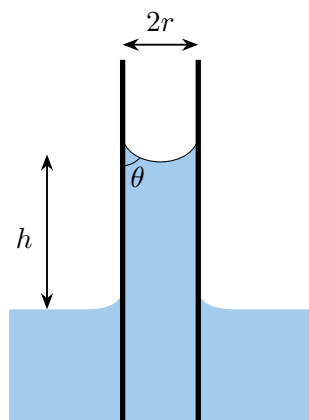


Figura 20: Fenomeno della capillarità.

Uno dei fenomeni più notevoli dovuti alla tensione superficiale è quello della **capillarità**: si osserva che il livello dell'acqua sale (scende) all'interno di un sottile tubo idrofilo (idrofobo). Trattiamo il caso di liquido idrofilo⁴⁴ come mostrato in figura 20. Indichiamo con r e h rispettivamente il raggio del tubo e l'altezza del liquido rispetto al livello del recipiente.⁴⁵ Siano ρ e γ_{sl} , γ_{sa} , γ_{la} rispettivamente la densità del liquido e le varie tensioni superficiali. In tutta la trattazione trascuriamo la densità dell'aria. L'obiettivo è calcolare h in funzione delle altre grandezze e per far ciò proponiamo due strade: usando le pressioni e l'energia.⁴⁶

§ 6.4.1. Metodo 1: pressioni. — Se r è abbastanza piccolo possiamo approssimare il menisco come una calotta sferica di raggio $R = r/\cos\theta$. Indicando con p_0 la pressione atmosferica, si ha quindi che la pressione appena sotto il menisco deve essere pari a $p = p_0 - 2\gamma_{la}/R$. Questo valore, però, deve accordarsi anche con la legge di Stevino. Essendo il sistema all'equilibrio, la pressione al livello del liquido nel recipiente deve essere pari a quella atmosferica, quindi appena sotto il menisco si deve avere $p = p_0 - \rho gh$. Imponendo il raccordo si trova

$$p = p_0 - \rho gh = p = p_0 - \frac{2\gamma_{la}}{R} = p_0 - \frac{2\gamma_{la} \cos\theta}{r} \implies h = \frac{2\gamma_{la} \cos\theta}{\rho gr}, \quad (6.3)$$

equazione che prende anche il nome di **legge di Jurin**.

§ 6.4.2. Metodo 2: energia. — Immaginiamo di sollevare il liquido di un tratto dh e calcoliamo la variazione totale di energia del sistema. Si ha che l'energia potenziale gravitazionale aumenta⁴⁷ di $\rho gh\pi r^2 dh$. L'energia di superficie $s-l$ aumenta di $2\pi r\gamma_{sl}dh$, quella di superficie $s-a$ diminuisce di $2\pi r\gamma_{sa}dh$ mentre quella di superficie $l-a$ rimane pressoché invariata. Imponendo che all'equilibrio la variazione di energia deve essere nulla, si ottiene

$$\rho gh\pi r^2 dh + 2\pi r\gamma_{sl}dh - 2\pi r\gamma_{sa}dh = 0 \implies h = \frac{2}{\rho gr}(\gamma_{sa} - \gamma_{sl}) = \frac{2\gamma_{la} \cos\theta}{\rho gr},$$

dove l'ultima uguaglianza discende dall'Equazione 6.2.

⁴⁴si possono fare considerazioni completamente analoghe nel caso opposto

⁴⁵trascuriamo il contributo dato dal menisco

⁴⁶si potrebbe anche risolvere con le forze, ma è un'alternativa molto più subdola.

⁴⁷è come se stessi alzando di una quota h un volume di liquido pari a $\pi r^2 dh$

Nell'esempio di sopra abbiamo considerato un angolo θ acuto, quindi un difetto di pressione nel liquido e un livello superiore all'interno del capillare rispetto al recipiente. In modo analogo si può dimostrare che per opportune sostanze (come mercurio e vetro) l'angolo θ è ottuso e il livello del liquido nel capillare è inferiore a quello del recipiente (figura 21). Dall'Equazione 6.3 notiamo inoltre che la differenza di altezza è inversamente proporzionale al raggio del tubo.

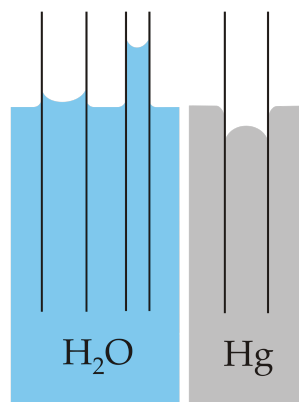


Figura 21: Tubi capillari di diverse sezioni immersi in acqua e mercurio.

SEZ. 7 — TEORIA CINETICA

La descrizione empirica fornita dalle leggi della termodinamica è parziale. Non spiega in dettaglio il comportamento dei sistemi fuori dall'equilibrio e soprattutto non parte da **principi primi**. Nella fattispecie, non ha nulla a che fare con le equazioni del moto della meccanica classica.

In questa sezione vedremo come le leggi della termodinamica sono una conseguenza del comportamento microscopico delle particelle. Uniremo la termodinamica alla meccanica classica passando per il concetto di **probabilità**.

A partire dalla descrizione microscopica ci sono in particolare due domande a cui vorremmo rispondere:

1. cos'è l'equilibrio in un sistema dinamico che non presenta forze dissipative?
2. com'è possibile che esista uno stato macroscopico di *equilibrio* se le equazioni della meccanica classica sono invarianti se si torna indietro nel tempo? Mentre, macroscopicamente se si parte da un sistema fuori dall'equilibrio e si arriva in uno stato di equilibrio, tornando indietro nel tempo l'evoluzione del sistema è completamente diversa?

Questa sezione sarà discorsiva e ci focalizzeremo più sugli aspetti concettuali che sui metodi. Nella prossima sezione capiremo come usare il quanto sviluppato qui per risolvere i problemi.

7.1 Lo spazio delle fasi

Prima di addentrarci nella teoria cinetica, c'è bisogno di rivedere la meccanica classica in un modo un po' diverso da quello che si affronta al liceo. Per farlo ci faremo aiutare dall'oscillatore armonico.

Si consideri un corpo di massa m attaccato ad una molla di costante elastica k la cui posizione di equilibrio è fissata nello zero delle coordinate.

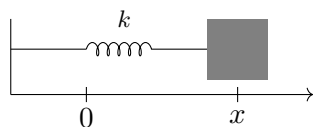


Figura 22: Sistema di corpo con molla.

L'equazione del moto è:

$$\ddot{x} = -kx \quad (7.1)$$

e l'energia totale del sistema è:

$$U = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 + \frac{1}{2}kx^2, \quad (7.2)$$

dove indichiamo l'energia del sistema con U per conformarci alla notazione termodinamica dell'energia interna. Scritta in termini del momento $p = m\dot{x}$

$$U(x, p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2. \quad (7.3)$$

L'energia si può vedere come una funzione della posizione e del momento e da questa si possono ricavare le equazioni del moto semplicemente derivando:

$$\begin{aligned} \dot{x} &= \frac{\partial U}{\partial p} = \frac{p}{m} \\ \dot{p} &= -\frac{\partial U}{\partial x} = -kx \end{aligned} \implies \ddot{x} = -kx. \quad (7.4)$$

Il vantaggio di scrivere le equazioni del moto in questo modo è che si ottiene una interessante interpretazione geometrica del moto del corpo:

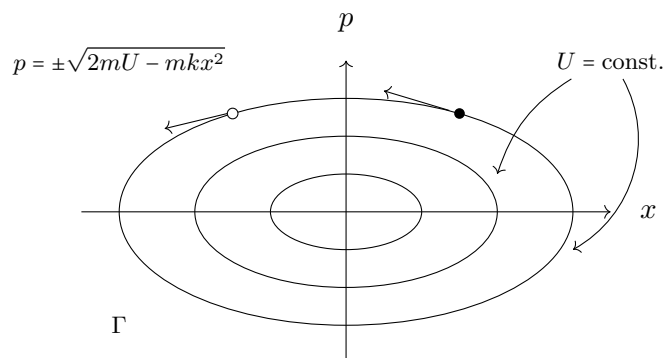


Figura 23: Lo spazio delle fasi di un corpo attaccato ad una molla.

Il sistema è descritto da traiettorie ad energia costante nel piano (x, p) la cui “velocità” è tangente punto per punto. Questo si vede facilmente notando che $(\frac{\partial U}{\partial p}, \frac{\partial U}{\partial x})$ è un vettore ortogonale alla curva con U costante. Il piano (x, p) si chiama *spazio delle fasi* e si indica con la lettera Γ .

Per un sistema di N particelle, lo spazio delle fasi Γ è $6N$ -dimensionale perché ad ogni particella $i = 1, \dots, N$ sono associate tre posizioni $\vec{x}_i = (x_i, y_i, z_i)$ e tre momenti $\vec{p}_i = (p_{ix}, p_{iy}, p_{iz})$. L'evoluzione del sistema è descritta dalle equazioni del moto:

$$\frac{d\vec{p}_i}{dt} = \vec{F}_i(\mathbf{x}) \equiv -\frac{\partial V(\mathbf{x})}{\partial \vec{x}_i} \quad \text{per } i = 1, \dots, N \quad (7.5)$$

dove $\vec{F}_i(\mathbf{x})$ è la somma delle forze che agisce sulla particella i e dipende dalle interazioni tra particelle e da eventuali potenziali esterni. Si noti che consideriamo solo forze conservative, perché controlliamo tutto il sistema e non ci può essere dissipazione.⁴⁸ Per semplicità di notazione, abbiamo indicato in grassetto tutte le coordinate insieme:

$$\begin{aligned} \mathbf{x} &= (\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \\ \mathbf{p} &= (\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N). \end{aligned} \quad (7.6)$$

Le equazioni del moto si possono riscrivere a partire dall'energia

$$U(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + V(\mathbf{x}) \quad (7.7)$$

come

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{p}_i}{dt} &= -\frac{\partial U}{\partial \vec{x}_i} \\ \frac{d\vec{x}_i}{dt} &= \frac{\partial U}{\partial \vec{p}_i}. \end{aligned} \quad (7.8)$$

Questo modo di scriverle ci sarà comodo a breve. Geometricamente l'evoluzione del sistema è descritta da una traiettoria $\gamma(\mathbf{x}(t), \mathbf{p}(t))$ nello spazio delle fasi.

⁴⁸nel senso che se ci fosse dissipazione ci sarebbero altre particelle che assorbono quell'energia e le includeremmo nel sistema.

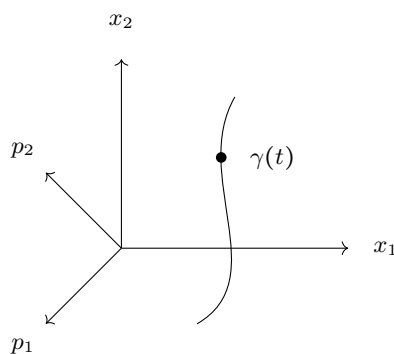


Figura 24: Traiettoria nello spazio delle fasi.

Si noti che le equazioni del moto (7.5) sono invarianti per **inversione temporale**, ovvero scambiando

$$\begin{aligned} \mathbf{p}(t) &\rightarrow -\mathbf{p}(-t) \\ \mathbf{x}(t) &\rightarrow \mathbf{x}(-t) \end{aligned} \quad (7.9)$$

le equazioni rimangono invariate. Per via del segno meno nella trasformazione si dice che \mathbf{p} è “dispari” per inversione temporale, mentre \mathbf{x} è “pari”. Questa semplice osservazione sull’invarianza delle equazioni del moto è la causa dell’apparente paradosso riguardo l’evoluzione dei sistemi macroscopici verso l’equilibrio. Com’è possibile che esista una configurazione privilegiata se le equazioni fondamentali sono le stesse indipendentemente dalla direzione in cui t aumenta?

In altri termini, com’è possibile che macroscopicamente andare avanti e tornare indietro nel tempo genera una dinamica diversa, mentre microscopicamente la dinamica è la stessa?

7.2 Sistemi periodici ed ergotici

Possiamo dividere le traiettorie nello spazio delle fasi in due tipi: *chiuse* e *aperte*. Una traiettoria chiusa descrive un sistema periodico, come l’esempio dell’oscillatore armonico, mentre le traiettorie aperte descrivono sistemi non periodici.

L’esempio più semplice per illustrare questa differenza è considerare una biglia in una scatola bidimensionale su cui non agiscono forze esterne, ovvero il biliardo:

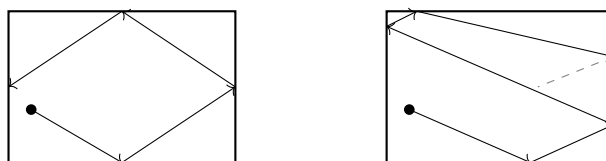


Figura 25: Due traiettorie nel biliardo.

Si può dimostrare che se la velocità iniziale ha una pendenza razionale, ovvero:

$$\theta_0 = \tan^{-1} \left(\frac{v_{0y}}{v_{0x}} \right) \in \mathbb{Q} \quad (7.10)$$

allora la traiettoria della biglia è periodica, altrimenti non si chiuderà mai. In quest’ultimo caso si può dimostrare che dopo un tempo sufficientemente lungo, la traiettoria avrà coperto approssimativamente tutta la scatola:

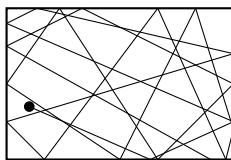
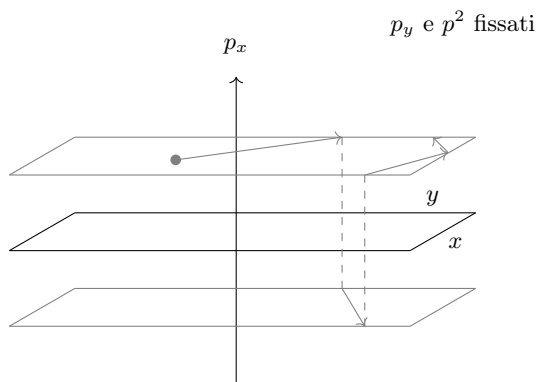


Figura 26: Ergoticità del biliardo.

Per le traiettorie nello spazio delle fasi è vero lo stesso. Infatti scelto il modulo del momento, lo spazio delle fasi ha l'aspetto della seguente figura.⁴⁹

Figura 27: Spazio delle fasi per il biliardo a momento iniziale lungo y e momento totale fissati.

Formalmente, possiamo definire questa proprietà nel seguente modo: $\forall (\mathbf{x}_0, \mathbf{p}_0)$ e $\forall \epsilon > 0$, $\exists t > 0$ tale che

$$\|\gamma(\mathbf{x}(t), \mathbf{p}(t)) - (\mathbf{x}_0, \mathbf{p}_0)\| < \epsilon. \quad (7.11)$$

Se questa proprietà è verificata per almeno un set di condizioni iniziali, si dice che il sistema è *ergotico*.⁵⁰

Esiste una procedura per verificare, dato il potenziale V , se il sistema è ergotico. Tale procedura fa uso del cosiddetto *teorema di ergoticità di Birkhoff*. Per i nostri scopi, non è necessario addentrarci nei dettagli: assumiamo che i sistemi che consideriamo siano tutti ergotici.

7.3 Il concetto di equilibrio e l'approccio probabilistico

“Equilibrio” significa che le quantità fisiche macroscopiche non cambiano nel tempo.

Nel caso dell'oscillatore armonico esiste un solo stato di equilibrio, ovvero lo zero nello spazio delle fasi. Detta in altri termini, per l'oscillatore armonico **non esiste** uno stato di equilibrio se si fissa un'energia diversa da zero.

⁴⁹non confondete le traiettorie nello spazio con quelle nello spazio delle fasi. In questo esempio c'è una corrispondenza diretta, ma potrebbe non essere così. Il concetto di ergoticità si riferisce alle traiettorie nello spazio delle fasi.

⁵⁰nel caso ve lo steste chiedendo: ergotico non significa *caotico*. Un sistema caotico è necessariamente ergotico, ma non è vero il viceversa. Il modo intuitivo di pensarla è che le traiettorie con posizioni iniziali leggermente diverse non si “allontanano esponenzialmente”. Formalmente, si capisce facendo riferimento al teorema di Kolmogorov-Arnol'd-Moser: il potenziale introdotto dalle pareti della scatola è una deformazione dell'Hamiltoniana libera con un parametro infinito, questo assicura che il sistema rimanga integrabile, ovvero non caotico. Un esempio di sistema caotico è il doppio pendolo, il quale è anche ergotico.

Neanche la biglia nella scatola possiede uno stato di equilibrio se l'energia non è zero. Quindi si noti che il concetto di ergoticità non ha direttamente a che fare con l'equilibrio.

Consideriamo ora il seguente scenario: qualcuno vi mette d'avanti una scatola chiusa. Dentro la scatola c'è un oscillatore armonico che non vedete. Potete solo misurare l'energia U del sistema. Non sapendo nulla della posizione e della velocità, per caratterizzare il sistema potete assegnare una certa probabilità **sogettiva** ρ ad ogni configurazione. Ad essere precisi $\rho(x, p, t)$ è una

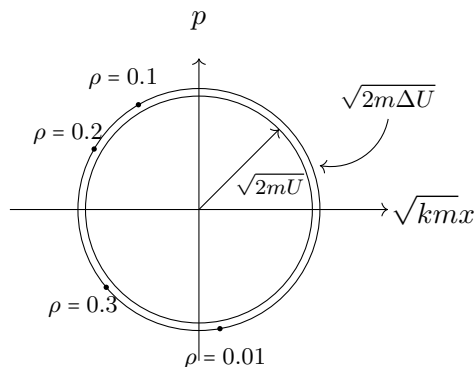


Figura 28: Distribuzione di probabilità per la molla nella scatola.

distribuzione di probabilità. L'ipotesi più restrittiva è che tutte le posizioni e tutte le velocità compatibili con l'energia U misurata, siano ugualmente probabili, ovvero:

$$\rho(x, p, t_0) = C \begin{cases} 1 & (x, p) \in \mathcal{D} \\ 0 & (x, p) \notin \mathcal{D} \end{cases} \quad (7.12)$$

dove C è una costante e \mathcal{D} è il dominio definito da U fissato. Questa costante si può trovare notando che la probabilità totale è 1:

$$\int \frac{dx dp}{h} C = 1 \quad (7.13)$$

dove h è una costante inserita per far sì che C rimanga adimensionale:

$$[h] = [E] \cdot [T]. \quad (7.14)$$

Affinché l'integrale non fosse zero, abbiamo assegnato uno spessore infinitesimo $\sqrt{2m\Delta U}$ alla linea con U costante. Essendo ΔU infinitesimo, l'area della corona è dato dal prodotto di $\sqrt{2m\Delta U}$ e la lunghezza della circonferenza $2\pi\sqrt{2mU}$:

$$\frac{C}{h\sqrt{mk}} \times 2\pi\sqrt{2mU} \times \sqrt{2m\Delta U} \implies C = \frac{h}{\pi} \sqrt{\frac{mU\Delta U}{k}} \quad (7.15)$$

dove il fattore $1/\sqrt{km}$ viene dal cambio di variabili $x \rightarrow \sqrt{km}x$, necessario per trasformare l'ellisse in una circonferenza e semplificare i calcoli.

Per ottenere tutte le altre quantità fisiche, ad esempio la posizione o la velocità, possiamo fare la media sulla probabilità:

$$\begin{aligned} \langle x \rangle (t) &= \frac{1}{h} \int dx \int dp x \rho(x, p, t) \\ \langle p \rangle (t) &= \frac{1}{h} \int dx \int dp p \rho(x, p, t) \\ &\vdots \end{aligned} \quad (7.16)$$

Avendo definito “equilibrio” quella configurazione macroscopica in cui tutte le quantità non dipendono dal tempo, affinché ci sia equilibrio vogliamo che:

$$\frac{\partial \rho_{\text{eq}}}{\partial t} = 0. \quad (7.17)$$

Studiando l'evoluzione nel tempo vedremo che la configurazione a $\rho(x, p, t_0) = 1/2\pi$ è una configurazione di equilibrio perché non evolve nel tempo. Si noti che in tal caso:

$$\langle x \rangle(t) = 0 \quad \langle p \rangle(t) = 0. \quad (7.18)$$

Ma se invece avessimo assegnato un'altra distribuzione di probabilità soggettiva? Ad esempio:

$$\rho(x, p, t_0) = \mathcal{N} e^{-2U \arctan^2(p/x)} \quad (7.19)$$

in questo caso ρ evolverebbe nel tempo e non si raggiungerebbe **mai** l'equilibrio.

7.4 Evoluzione temporale di ρ

L'idea fondamentale della teoria cinetica è che i sistemi con un grande numero di particelle non si possono conoscere esattamente. Possiamo solo **assegnare** una probabilità che il sistema si trovi in una o un'altra configurazione microscopica.

Più precisamente: ogni sistema è descritto da delle funzioni di stato macroscopiche $\{L, -p, T, \dots\}$ che misuriamo. Lo stato macroscopico è detto, con poca fantasia, *macrostato*. Ad ogni macrostato possono essere associate una o più configurazioni di particelle a livello microscopico. Si dice che ad ogni macrostato corrisponde un insieme (*ensemble* in inglese) di *microstati*.

Dal momento che conosciamo solo il macrostato e non la posizione e velocità di ciascuna delle particelle, possiamo solo assegnare una probabilità soggettiva $\rho(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t_0)$ che le particelle si trovino in una certa configurazione (\mathbf{x}, \mathbf{p}) all'istante iniziale t_0 .

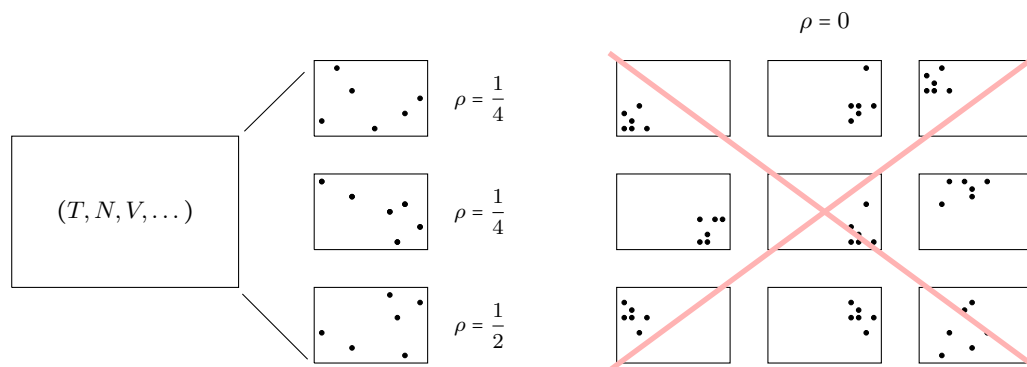


Figura 29: Distribuzione di probabilità soggettiva per un sistema macroscopico.

Normalizzando la probabilità a 1 si ha:

$$\int d\Gamma \rho(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) = 1 \quad \text{dove} \quad d\Gamma := \frac{1}{h^{3N}} \prod_{i=1}^N d\vec{x}_i d\vec{p}_i \quad (7.20)$$

inoltre ogni variabile macroscopica si può ottenere facendo una media su questa distribuzione di probabilità:

$$\langle \mathcal{O} \rangle(t) = \int d\Gamma \mathcal{O}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \rho(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t). \quad (7.21)$$

Quando si conosce esattamente la configurazione microscopica (posizioni e velocità) si dice che il sistema è in uno **stato puro**. Matematicamente in questo caso ρ è una delta di Dirac:⁵¹

$$\rho(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) = \delta(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) \quad \text{stato puro.} \quad (7.22)$$

Se invece ρ è una funzione qualsiasi, ovvero non si conosce con esattezza lo stato microscopico del sistema, si dice che è uno **stato misto**.

A questo punto quello che vorremmo capire è: assegnata una distribuzione ρ all'istante iniziale, come evolve nel tempo? Per rispondere a questa domanda notiamo che una proprietà fondamentale della probabilità è che si conserva. La conservazione della probabilità implica un'equazione per ρ che assomiglia quella per la densità di un fluido incompressibile. Quest'ultima osservazione è conseguenza di un fatto basilare di meccanica classica, ovvero che scelto un insieme di punti iniziali nello spazio delle fasi, il volume descritto dall'insieme di punti rimane costante sotto l'evoluzione temporale del sistema:

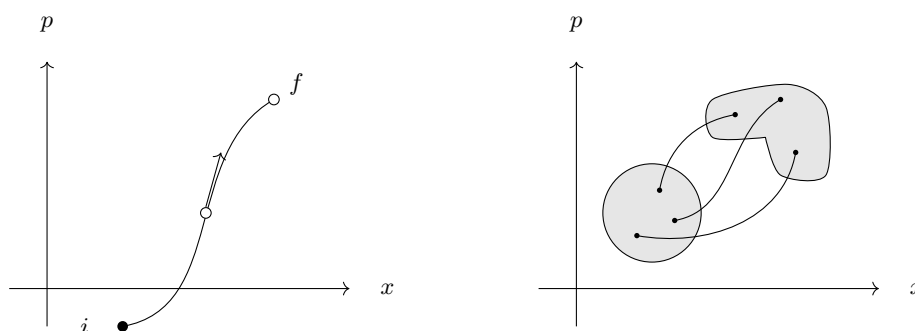


Figura 30: Evoluzione temporale dei volumi nello spazio delle fasi.

Per dimostrarlo consideriamo, all'istante t_0 un volume infinitesimo $\Delta\Gamma_0 = \Delta\mathbf{x}_0\Delta\mathbf{p}_0$. Dalle equazioni del moto si ha, dopo un intervallo temporale Δt :

$$\begin{aligned} \mathbf{x} &= \mathbf{x}_0 + \frac{d\mathbf{x}}{dt}\Delta t = \mathbf{x}_0 + \frac{\partial U}{\partial \mathbf{p}}\Delta t \\ \mathbf{p} &= \mathbf{p}_0 + \frac{d\mathbf{p}}{dt}\Delta t = \mathbf{p}_0 - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{x}}\Delta t \end{aligned} \quad (7.23)$$

dove $\mathbf{x}_0 \in \Delta\mathbf{x}_0$ e $\mathbf{p}_0 \in \Delta\mathbf{p}_0$. Chiamando $\Delta\Gamma$ il volume al tempo $t_0 + \Delta t$, usando la (7.8):

$$\Delta\Gamma = \Delta\mathbf{x}\Delta\mathbf{p} = \Delta\mathbf{x}_0\Delta\mathbf{p}_0 + \Delta\mathbf{p}_0\frac{\partial U}{\partial \mathbf{p}}\Delta t - \Delta\mathbf{x}_0\frac{\partial U}{\partial \mathbf{x}}\Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^2) \quad (7.24)$$

dato che, usando le equazioni del moto

$$\frac{\Delta\mathbf{p}_0}{\Delta t}\frac{\partial U}{\partial \mathbf{p}} - \frac{\Delta\mathbf{x}_0}{\Delta t}\frac{\partial U}{\partial \mathbf{x}} = 0 \quad (7.25)$$

si ottiene:

$$\Delta\Gamma = \Delta\Gamma_0. \quad (7.26)$$

Siamo pronti per dimostrare il seguente teorema.

Teorema (di Liouville). La densità di probabilità $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$ evolve nel tempo attraverso la seguente equazione del moto:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \sum_{i=1}^N \vec{F}_i \cdot \frac{\partial \rho}{\partial \vec{p}_i} - \vec{v}_i \cdot \frac{\partial \rho}{\partial \vec{x}_i} \quad (7.27)$$

che è analoga a quella dei fluidi incompressibili.

⁵¹per chi non avesse mai visto la delta di Dirac prima, non c'è da preoccuparsi: $\delta(x)$ è una funzione che è zero ovunque tranne in 0 e tale che $\int dx \delta(x) = 1$. Non c'è nient'altro da sapere. Si può derivare, integrare, comporre etc. Insomma, è una "funzione" come tante, con la caratteristica di essere piccata in un punto.

Dimostrazione. La probabilità si conserva. La probabilità che il sistema sia in una configurazione nella regione $\Delta\Gamma$ è:

$$\rho(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t)\Delta\Gamma \quad \text{quindi} \quad \frac{d}{dt}(\rho\Delta\Gamma) = 0. \quad (7.28)$$

Dato che il volume $\Delta\Gamma$ non cambia nel tempo si ha

$$\frac{d\rho}{dt} = 0 \quad (7.29)$$

che è l'equazione che cercavamo, dobbiamo solo scriverla più esplicitamente. Usando la chain rule:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial\rho}{\partial\mathbf{x}} \frac{d\mathbf{x}}{dt} + \frac{\partial\rho}{\partial\mathbf{p}} \frac{d\mathbf{p}}{dt} + \frac{\partial\rho}{\partial t} = \frac{\partial\rho}{\partial\mathbf{x}} \frac{\partial U}{\partial\mathbf{p}} - \frac{\partial\rho}{\partial\mathbf{p}} \frac{\partial U}{\partial\mathbf{x}} + \frac{\partial\rho}{\partial t} = 0 \quad (7.30)$$

da cui si ottiene facilmente l'equazione di cui sopra. \square

La differenza con l'equazione che descrive la densità di un fluido incomprimibile è che la densità è funzione delle coordinate fisiche $\rho(\mathbf{x}, t)$, mentre qui ρ è funzione delle coordinate dello spazio delle fasi, per questo c'è un termine in più in cui entra la forza.

Il fatto che ρ descriva un fluido incomprimibile ci fa capire che se non partiamo da una configurazione a ρ uniforme, non possiamo mai evolvere verso tale configurazione. Diciamo che il sistema non si *rilassa*. Inoltre, per via dell'ergoticità, se partiamo da una ρ non uniforme, dopo un certo tempo torniamo molto vicini alla configurazione di partenza, per cui il sistema evolverà indefinamente nel tempo.⁵² Un altro modo per capirlo è osservando che anche le equazioni di Liouville sono invarianti per inversione temporale:

$$\begin{aligned} \mathbf{p}(t) &\rightarrow -\mathbf{p}(-t) \\ \mathbf{x}(t) &\rightarrow \mathbf{x}(-t). \end{aligned} \quad (7.31)$$

7.5 Raggiungere l'equilibrio

L'ultima osservazione ci suggerisce che l'equilibrio **non esiste** per un sistema conservativo a meno che non si parta già da una configurazione di equilibrio (si pensi di nuovo all'oscillatore armonico).

Ma quindi com'è possibile che tutti i libri dicono che i sistemi termodinamici evolvono verso l'equilibrio?

Per rispondere alla domanda consideriamo un altro esempio: una scatola contiene due biglie (1 e 2) di massa m con energia totale U . Della prima conosciamo esattamente posizione e velocità iniziale, quindi l'energia iniziale, mentre della seconda non conosciamo nulla e non possiamo monitorarla. Non conoscendo la posizione iniziale, possiamo solo assegnare una probabilità (soggettiva) che si trovi in una posizione piuttosto che un'altra. L'assunzione più restrittiva è che tutte le posizioni dentro la scatola siano *equiprobabili*. Allo stesso modo l'assunzione più restrittiva è che tutte le velocità compatibili con l'energia $U_2^{(0)}$ si possano verificare con la stessa probabilità. Chiamiamo questa probabilità ρ_1 :

$$\rho_1(\vec{x}_2(t_0), \vec{p}_2(t_0), t_0) = \text{unif.} \quad \text{con} \quad \vec{x}_2 \in [0, L] \quad \text{e} \quad p_2^2(t_0) = 2mU_2^{(0)}. \quad (7.32)$$

Per via delle interazioni con la particella ignota, il moto della prima particella ci sembrerà **non-deterministico**. Di conseguenza, mentre inizialmente la posizione e velocità sono note con

⁵²inspiegabilmente nei libri di termodinamica l'ergoticità viene usata per giustificare il rilassamento verso l'equilibrio. Tuttavia, se non c'è dissipazione l'ergoticità ci dice esattamente il contrario, ovvero che il sistema non rilassa mai.

certezza, dopo un certo tempo saremo capaci solo di calcolare la probabilità che la particella 1 si trovi in uno o l'altro punto con l'una o l'altra velocità $\rho_1(\vec{x}_1, \vec{p}_1, t)$. In pratica abbiamo introdotto una forma di **dissipazione**! L'equazione per ρ_1 non descrive un sistema conservativo e di conseguenza ci può essere un rilassamento verso la configurazione uniforme.

Si noti, però, che affinché il moto della particella 1 sia non-deterministico, è necessario che 1 e 2 si scontrino a un certo punto. Se questo non avviene, il moto della particella 1 rimane deterministico. Qui entra in gioco, secondariamente, l'ergoticità: se il moto della particella 2 è ergotico, siamo certi che a un certo punto le due particelle si scontreranno.

Il tipo di dissipazione che abbiamo introdotto ha a che fare con delle parti del sistema che non conosciamo. Ma supponiamo invece di avere il controllo su tutte le particelle. In tal caso la dissipazione deve necessariamente entrare in gioco nelle **interazioni** tra particelle. Ed infatti viene spesso implicitamente assunta sotto il nome di *caos molecolare*, come vedremo tra poco.⁵³

§ 7.5.1. Un paio di malintesi. — Facciamo un altro paio di esempi che spesso confondono per chiarire il concetto.

In primis, si consideri una scatola isolata con una parete mobile e due gas diversi nei due compartimenti. Supponiamo che la configurazione di equilibrio si verifichi quando la parete si

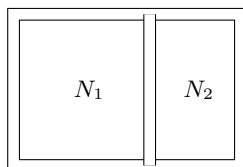


Figura 31: Sistema con due gas separati da una parete.

trova a tre quarti del volume. Se la posizioniamo a metà e lasciamo andare il sistema, cosa succede? Il sistema non raggiunge **mai** l'equilibrio e la parete oscilla all'infinito. Il sistema non rilassa mai verso l'equilibrio a meno che non ci sia dissipazione.

Un secondo caso in cui ci si confonde è il seguente. Nei libri c'è spesso scritto che facendo una simulazione al computer di N particelle in una scatola, esse si distribuiscono uniformemente dopo un po' di tempo raggiungendo l'equilibrio.

Mentre è vero che dopo un po' si distribuiscono uniformemente, non è vero che raggiungono l'equilibrio. Se il computer potesse simulare il sistema per molto tempo (spoiler: se il numero di particelle è elevato si riesce a simulare il sistema per un tempo troppo breve) si vedrebbe che a un certo punto le particelle tornano (quasi) nella configurazione iniziale.

Se invece il computer simula anche qualche tipo di dissipazione (ad esempio se usa l'equazione di Boltzmann invece delle equazioni di Newton), allora la configurazione di equilibrio viene effettivamente raggiunta.

7.6 *Equazione di Boltzmann e teorema H

In tutti i libri introduttivi di termodinamica c'è scritto che le singole particelle che compongono un gas hanno una "velocità media" o una "energia media". La domanda da porci a fronte di

⁵³alcuni libri citano la nozione di "mixing". Di fatto, neanche il mixing, qualsiasi cosa significhi, è sufficiente. Serve la dissipazione.

quanto imparato nella sezione precedente è: come si ottiene l'informazione su la velocità delle singole particelle a partire da $\rho(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t)$?

La risposta è semplice, si integra sulle posizioni e le velocità di tutte le particelle **tranne una**:

$$\rho_1(\vec{x}, \vec{p}, t) := \int \prod_{i=2}^N \frac{d\vec{x}_i d\vec{p}_i}{h^3} \rho(\vec{x}, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{p}, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N, t) \quad (7.33)$$

nel linguaggio della statistica si dice che stiamo *marginalizzando* la distribuzione di probabilità. Se in più consideriamo un volume finito V e integriamo sul volume:

$$n(\vec{p}, t) := \int_V d\vec{x} \rho_1(\vec{x}, \vec{p}, t) \quad (7.34)$$

quello che si ottiene è la probabilità che ad un certo istante t una singola particella abbia momento \vec{p} fissato. Una variante di questa distribuzione (all'equilibrio) è quella che l'Halliday-Resnick-Krane chiama *distribuzione di Maxwell delle velocità* nel capitolo sulle proprietà molecolari dei gas:

$$N(v) = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2k_B T} \quad (7.35)$$

dove N è il numero totale di particelle e v è il modulo della velocità.

$\rho_1(\vec{x}, \vec{p}, t)$ è una quantità fondamentale della teoria cinetica. Da essa si ricavano la velocità media, l'energia media, l'incertezza sulle velocità e le posizioni e qualsiasi altra informazione si voglia ottenere sulle singole particelle che compongono un sistema termodinamico.

Allo stesso modo si può studiare la probabilità che **due** particelle si trovino in due posizioni e velocità fissate a un certo istante:

$$\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{p}_1, \vec{p}_2, t) := \int \prod_{i=3}^N \frac{d\vec{x}_i d\vec{p}_i}{h^3} \rho(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) \quad (7.36)$$

e così via per tre, quattro etc. Quello che vogliamo fare adesso è ricavare l'equazione per l'evoluzione temporale di ρ_1 a partire dall'equazione di Liouville. Il resto di questa sezione sarà tecnico e può essere saltato in caso non siate interessati.

Per farlo, dividiamo l'energia del sistema in due contributi: quello relativo alle singole particelle e quello dovuto ai termini di interazione

$$U = \sum_{i=1}^N U_i + U_{\text{int}} \quad (7.37)$$

nello specifico

$$U(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m} + V(\vec{x}_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \mathcal{V}(\vec{x}_i - \vec{x}_j) \quad (7.38)$$

dove abbiamo assunto che le particelle interagissero solo a due a due tramite un potenziale \mathcal{V} perché solitamente le interazioni a tre a tre sono più rare. Dall'equazione di Liouville:

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} = \int \prod_{i=2}^N \frac{d\vec{x}_i d\vec{p}_i}{h^3} \frac{\partial \rho}{\partial t} = \int \prod_{i=2}^N \frac{d\vec{x}_i d\vec{p}_i}{h^3} \left(\sum_{j=1}^N \vec{F}_j \cdot \frac{\partial \rho}{\partial \vec{p}_j} + \vec{v}_j \cdot \frac{\partial \rho}{\partial \vec{x}_j} \right) \quad (7.39)$$

da cui

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_1}{\partial t} = & \int \prod_{i=2}^N \frac{d\vec{x}_i d\vec{p}_i}{h^3} \left(-\frac{\partial U(\vec{x}_1)}{\partial \vec{x}_1} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial \vec{p}_1} + \vec{v}_1 \cdot \frac{\partial \rho}{\partial \vec{x}_1} - \frac{\partial U_{\text{int}}}{\partial \vec{x}_1} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial \vec{p}_1} \right) \\ & + \sum_{j=2}^m \int \prod_{i=2}^N \frac{d\vec{x}_i d\vec{p}_i}{h^3} \left(-\frac{\partial U(\vec{x}_j)}{\partial \vec{x}_j} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial \vec{p}_j} + \vec{v}_j \cdot \frac{\partial \rho}{\partial \vec{x}_j} - \frac{\partial U_{\text{int}}}{\partial \vec{x}_j} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial \vec{p}_j} \right). \end{aligned} \quad (7.40)$$

I tre termini nella seconda riga si cancellano integrando per parti e accorgendosi che U ed U_{int} non dipendono da \vec{p}_j , mentre \vec{v}_j non dipende da \vec{x}_j . Quello che rimane è:

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} = -\frac{\partial U(\vec{x}_1)}{\partial \vec{x}_1} \cdot \frac{\partial \rho_1}{\partial \vec{p}_1} + \vec{v}_1 \cdot \frac{\partial \rho_1}{\partial \vec{x}_1} - \sum_{j=2}^N \int \prod_{i=2}^N \frac{d\vec{x}_i d\vec{p}_i}{h^3} \frac{\partial \mathcal{V}(\vec{x}_1 - \vec{x}_j)}{\partial \vec{x}_1} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial \vec{p}_1}. \quad (7.41)$$

Dal momento che tutte le particelle sono identiche si può scrivere:

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \frac{\partial U(\vec{x}_1)}{\partial \vec{x}_1} \cdot \frac{\partial \rho_1}{\partial \vec{p}_1} - \vec{v}_1 \cdot \frac{\partial \rho_1}{\partial \vec{x}_1} = (N-1) \int \prod_{i=2}^N \frac{d\vec{x}_i d\vec{p}_i}{h^3} \frac{\partial \mathcal{V}(\vec{x}_1 - \vec{x}_2)}{\partial \vec{x}_1} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial \vec{p}_1}. \quad (7.42)$$

Mentre il pezzo a sinistra descrive l'**evoluzione libera** della particella 1, il pezzo a destra tiene conto delle possibili **interazioni**. Possiamo scrivere:

$$\frac{d\rho_1}{dt} = (N-1) \int \frac{d\vec{x}_2 d\vec{p}_2}{h^3} \frac{\partial \mathcal{V}(\vec{x}_1 - \vec{x}_2)}{\partial \vec{x}_1} \cdot \frac{\partial \rho_2}{\partial \vec{p}_1} \quad (7.43)$$

dove abbiamo marginalizzato ρ usando l'integrale da 3 a N . Si noti che questa equazione è ancora invariante sotto inversione temporale.

Se volessimo risolverla, però, dovremmo ricavare l'equazione per ρ_2 , la quale dipende da ρ_3 e così via. Per cui bisogna fare delle approssimazioni. L'approssimazione più semplice consiste nell'assumere che le particelle interagiscano con forze a corto raggio (ad esempio urti) per cui il tempo associato al libero cammino medio è molto più grande del tempo d'interazione:⁵⁴

$$\frac{\tau_{\text{int}}}{\tau_{\text{lib}}} \ll 1 \quad (7.44)$$

Sotto tale approssimazione, il termine di interazione diventa un termine *collisionale* e l'equazione

$$\frac{d\rho_1}{dt} = C[\rho_2, \vec{x}_1, \vec{p}_1] \quad (7.45)$$

prende il nome di *equazione di Boltzmann*.

I termini collisionali dipendono ancora da ρ_2 e l'unico modo per eliminare questa dipendenza e poter risolvere l'equazione di ρ_1 indipendentemente è imporre:

$$\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{p}_1, \vec{p}_2, t) \stackrel{!}{=} \rho_1(\vec{x}_1, \vec{p}_1, t) \rho_1(\vec{x}_2, \vec{p}_2, t) \quad (7.46)$$

questa equazione è detta *assunzione di caos molecolare* ed è alla base della rottura dell'invarianza temporale dell'equazione di Boltzmann.

Un modo per pensarla fisicamente è il seguente: stiamo imponendo che le interazioni tra coppie di particelle siano ciecche alle correlazioni tra tre particelle, quattro particelle e così via. Per cui parte della dinamica diventa "esterna" esattamente come nel caso delle due biglie nella

⁵⁴nel caso di forze a lungo raggio (tipo la forza elettrica) si usa un altro schema di approssimazione. L'equazione risultante si chiama *equazione di Vlasov*.

scatola.

Per descrivere nel dettaglio le collisioni e chiarire meglio come si usa l'equazione di Boltzmann bisognerebbe introdurre il formalismo dello scattering. Alcuni di voi lo conoscono già se hanno visto un po' più nel dettaglio l'esperimento di Rutherford della lamina d'oro, ma per i nostri scopi non è necessario.

In ogni caso, c'è un'interessante conseguenza del caos molecolare:

Teorema (teorema H). Sotto l'assunzione di caos molecolare, se $\rho_1(\vec{x}, \vec{p}, t)$ risolve l'equazione di Boltzmann, allora la funzione

$$H(t) := \int \frac{d\vec{x}d\vec{p}}{h^3} \rho_1(\vec{x}, \vec{p}, t) \ln \rho_1(\vec{x}, \vec{p}, t) \quad (7.47)$$

soddisfa

$$\frac{dH}{dt} \leq 0. \quad (7.48)$$

Ancora una volta, per dimostrare il teorema sarebbe necessario entrare nel dettaglio dell'equazione di Boltzmann. Si noti solo che H è la prima funzione delle variabili dinamiche microscopiche che incorpora una nozione di "freccia del tempo", infatti andando avanti nel tempo *decrece* mentre tornando indietro *aumenta*.

7.7 Conclusione

Per concludere, abbiamo imparato che i sistemi termodinamici non si possono conoscere esattamente. Le grandezze macroscopiche sono medie su tutte le possibili configurazioni microscopiche. Pertanto, per descrivere i sistemi termodinamici è necessario studiare l'evoluzione temporale di una distribuzione di probabilità attraverso un'equazione detta *di Liouville*.

Abbiamo capito anche che se il sistema non presenta forze dissipative, non può mai rilassare verso l'equilibrio. Questo significa che **la teoria cinetica non risolve il problema della freccia del tempo**. Abbiamo capito che il teorema H implica una direzione temporale privilegiata, ma solo alla condizione che le interazioni rompano l'invarianza per inversione temporale attraverso il caos molecolare.

Se ne deduce che per risolvere il problema della freccia del tempo serve una spiegazione diversa. Magari la gravità ha un ruolo primario, o magari è colpa di quelle interazioni fondamentali che rompono esplicitamente l'inversione temporale, come la forza elettro-debole.

SEZ. 8 — MECCANICA STATISTICA

La trattazione microscopica della teoria cinetica permette di spiegare tutta la fisica macroscopica sia all'equilibrio che fuori dall'equilibrio a partire da principi primi. L'unico problema è che l'equazione di Liouville è troppo complicata.

Per bypassare il problema della *dinamica*, ci focalizziamo direttamente sulle configurazioni all'equilibrio, ovvero sulla “statica”. Con una semplice assunzione sulle configurazioni microscopiche all'equilibrio saremo capaci di **dimostrare** i principi della termodinamica (macroscopici) e di ricavare tutte quelle relazioni che in termodinamica vengono vendute come “sperimentali” e che in realtà vengono dalla fisica microscopica.

Questo ponte fra due mondi, ovvero il microscopico e macroscopico all'equilibrio si chiama *meccanica statistica*. L'assunzione di base della meccanica statistica è:

*data una configurazione macroscopica (macrostato: $\{L, -p, V \dots\}$), tutte le realizzazioni microscopiche (\mathbf{x}, \mathbf{p}) compatibili con il macrostato, sono **equiprobabili**.*

Questa assunzione è in accordo con l'equazione di Boltzmann, dato che ρ tende a rilassarsi verso una configurazione equiprobabile per via del principio di caos molecolare. Con “compatibili” si intende per esempio che se l'energia macroscopica U è fissata, le particelle non possono avere energie qualsiasi, ma la somma deve dare U . Quindi la scelta del macrostato mette dei vincoli sulle regioni ammesse nello spazio delle fasi (si pensi all'esempio dell'oscillatore armonico nel precedente paragrafo).

Ciascuna configurazione macroscopica ha dei microstati ammessi, ovvero delle regioni nello spazio delle fasi in cui le traiettorie giacciono. Questi insiemi di microstati (*ensamble* in inglese) hanno diversi nomi:

1. ensamble micro-canonico, per il caso a (U, s) fissate,
2. ensamble canonico, per il caso a (T, s) fissate,
3. ensamble isobarico per $(T, -p, N)$,
4. ensamble macro-canonico per (T, V, μ) ,
5. ensamble isoentalpico⁵⁵ per $(U, N, -p)$,
6. :

e così via. I nomi degli ensamble più utilizzati furono introdotti per la prima volta da Willard J. Gibbs nel 1902 in un trattato intitolato *Elementary principles in statistical mechanics*. Il termine “canonico” stava ad indicare quelle regioni nello spazio delle fasi in cui il sistema naturalmente (canonicamente) si muove. “Micro” e “macro” sono legati alla grandezza delle regioni nello spazio delle fasi accessibile.

⁵⁵su internet troverete frasi del tipo “l'ensamble $(U, -p, N)$ o (U, V, μ) non esiste per questa o quell'altra ragione”. In realtà esistono, semplicemente non sono molto usati.

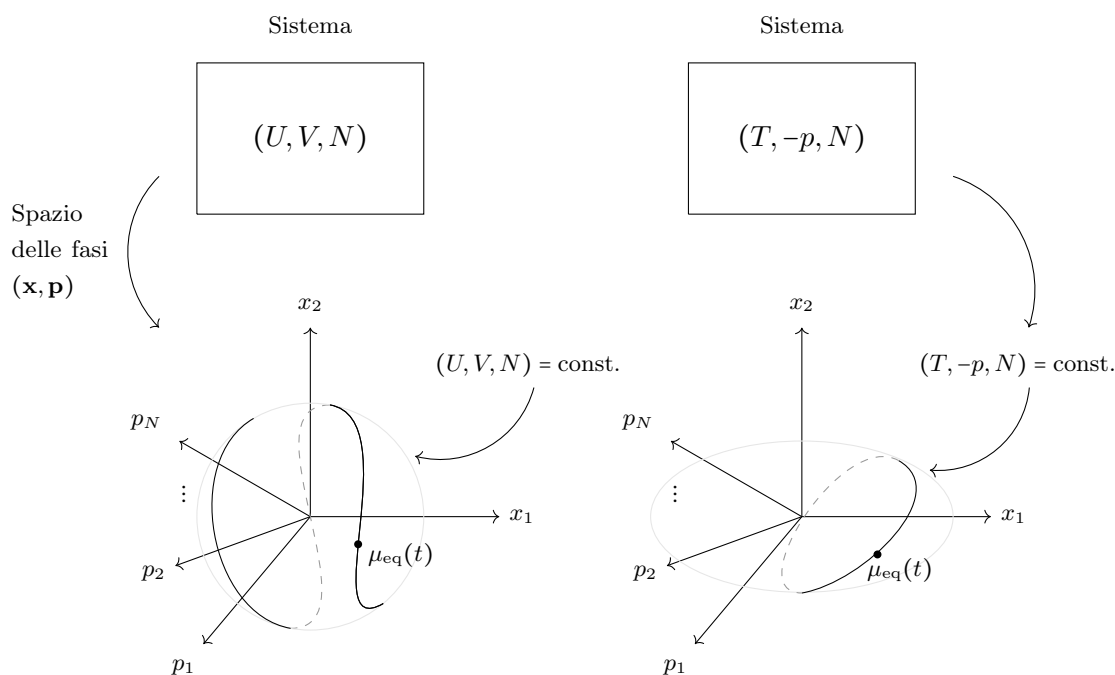


Figura 32: Rappresentazione grafica delle regioni accessibili dello spazio delle fasi determinate dalle variabili macroscopiche.

Nel seguito studieremo due ensemble, ovvero il micro-canonic ed il canonic. Altri esempi possono essere trovati nei libri di meccanica statistica o in articoli scientifici. Un punto rilevante a riguardo è che nel limite in cui il numero di particelle è molto grande, detto **limite termodinamico**, tutti gli ensemble generano le stesse relazioni macroscopiche tra variabili termodinamiche. Pertanto, dato che in termodinamica si studiano quasi sempre sistemi con un gran numero di particelle, la distinzione tra ensemble diversi è di secondaria importanza.

8.1 Ensemble micro-canonic

Consideriamo sistemi in cui l'energia interna e tutte le posizioni generalizzate (U, s) sono fissate. A livello microscopico le traiettorie nello spazio delle fasi saranno costrette dal volume fissato, dall'energia totale etc.

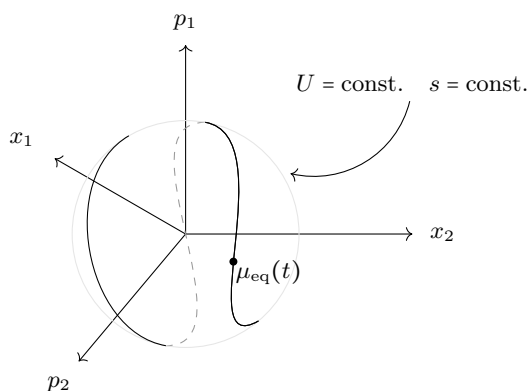


Figura 33: Spazio delle fasi per l'ensemble micro-canonic.

L'assunzione di equiprobabilità ci dice che all'equilibrio, la densità di probabilità è:

$$\rho_{\text{eq}}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \frac{1}{\Omega(U, s)} \begin{cases} 1 & (\mathbf{x}, \mathbf{p}) \in \mathcal{D}(U, s) \\ 0 & (\mathbf{x}, \mathbf{p}) \notin \mathcal{D}(U, s) \end{cases} \quad (8.1)$$

dove $\mathcal{D}(U, s)$ è il dominio accessibile nello spazio delle fasi e dipende dalle variabili macroscopiche. In pratica ρ_{eq} è una distribuzione uniforme dove $\Omega(U, s)$ è una normalizzazione data dal volume della regione descritta da U e s . Questa è tutt'altro che una definizione formale, possiamo calcolare **esplicitamente** $\Omega(U, s)$. Nel seguito vedremo alcuni esempi, ma i più attenti si ricorderanno che l'abbiamo già fatto nel precedente capitolo nel caso dell'oscillatore armonico (7.13).

Possiamo ora definire una certa funzione che “conta il numero” di microstati:

$$\mathcal{S}(U, s) := k_B \ln \Omega(U, s) \quad (8.2)$$

e a breve dimostreremo che questa coincide con la funzione di stato che nel capitolo di termodinamica abbiamo chiamato “entropia”.

Spendiamo un attimo per chiarire l'interpretazione fisica. Nei libri base di termodinamica quando si motiva il secondo principio a livello microscopico si fanno sempre delle considerazioni di combinatoria. Del tipo: divido una scatola in due ed ho N particelle, ne metto n a sinistra e $N - n$ a destra, in quanti modi posso posizionare queste particelle nella scatola?

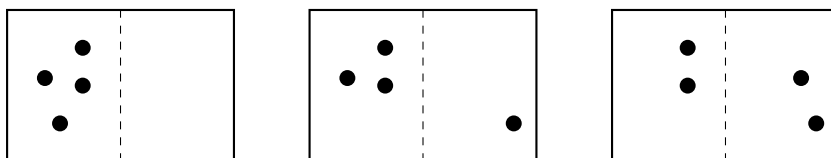


Figura 34: Configurazioni di particelle in una scatola.

E di solito il numero di possibili configurazioni:

$$w = \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (8.3)$$

si relaziona al concetto di entropia:

$$\mathcal{S} := k_B \ln w. \quad (8.4)$$

Quello che abbiamo definito con (8.2) è la stessa cosa, ma un po' più precisa. Ogni configurazione di posizioni e velocità delle particelle è equiprobabile, e il volume sullo spazio delle fasi ci dice il “numero” di configurazioni possibili.⁵⁶

§ 8.1.1. *Dimostrare i principi della termodinamica. — Avevamo promesso di dimostrare i postulati della termodinamica partendo da principi primi, ed è arrivato il momento. Nel caso non vi interessi e volete direttamente capire come fare gli esercizi, potete saltare questa sezione.

Principio zero: *Se il corpo A è in equilibrio con il corpo B, esiste una grandezza T, chiamata temperatura che è la stessa per i due corpi.*

Per cominciare, definiamo una certa funzione microscopica \mathcal{T} :

$$\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial U}(U, s) := \frac{1}{\mathcal{T}}. \quad (8.5)$$

Ora prendiamo due sistemi ciascuno con una certa energia e certe posizioni generalizzate fissate:

$$(U_A, s_A) \quad (U_B, s_B). \quad (8.6)$$

⁵⁶chiaramente il numero di configurazioni possibili è **infinito** ed il volume è il concetto corretto a cui fare riferimento. Si pensi ad esempio a quando le somme diventano integrali nel limite continuo.

Se i due sistemi vengono messi in contatto, l'energia del sistema totale sarà:

$$U = U_A + U_B. \quad (8.7)$$

La distribuzione di probabilità congiunta sarà:

$$\rho_{\text{eq}}^{A \cup B}(\mathbf{x}_A, \mathbf{x}_B, \mathbf{p}_A, \mathbf{p}_B) = \frac{1}{\Omega(U, s_A, s_B)} \begin{cases} 1 & (\mathbf{x}_A, \mathbf{x}_B, \mathbf{p}_A, \mathbf{p}_B) \in \mathcal{D}_{A \cup B} \\ 0 & (\mathbf{x}_A, \mathbf{x}_B, \mathbf{p}_A, \mathbf{p}_B) \notin \mathcal{D}_{A \cup B} \end{cases} \quad (8.8)$$

dove

$$\mathcal{D}_{A \cup B} := \{(\mathbf{x}_A, \mathbf{x}_B, \mathbf{p}_A, \mathbf{p}_B) \mid (\mathbf{x}_A, \mathbf{p}_A) \in \mathcal{D}_A(s_A), \\ (\mathbf{x}_B, \mathbf{p}_B) \in \mathcal{D}_B(s_B), \\ U_A(\mathbf{x}_A, \mathbf{p}_A) + U_B(\mathbf{x}_B, \mathbf{p}_B) = U\}. \quad (8.9)$$

Si noti che tutti i vincoli dovuti alle s sono separati perché i due sistemi sono solo in contatto termico quindi non modificano le altre variabili. Se non fosse per la condizione sull'energia, il volume del dominio $\mathcal{D}_{A \cup B}$ sarebbe il prodotto dei volumi dei domini di A e B , come si può facilmente capire dalla seguente figura:

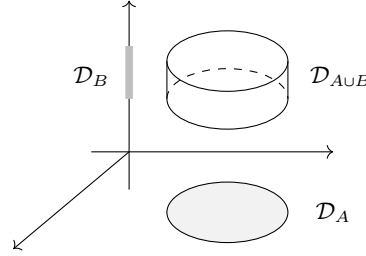


Figura 35: Prodotto cartesiano delle regioni ammissibili per due sistemi in contatto.

Per via della condizione sulle energie, il volume del dominio $\mathcal{D}_{A \cup B}$ si può scrivere come:

$$\begin{aligned} \Omega_{A \cup B}(U, s_A, s_B) &= \int dU_A \Omega_A(U_A, s_A) \Omega_B(U - U_A, s_B) \\ &= \int dU_A \exp\left(\frac{1}{k_B} \mathcal{S}_A(U_A, s_A) + \frac{1}{k_B} \mathcal{S}_B(U - U_A, s_B)\right) \end{aligned} \quad (8.10)$$

dove abbiamo usato la (8.2). A questo punto notiamo che, quando l'energia non è fissata, il volume Ω scala come il prodotto dei volumi delle singole particelle:

$$\Omega_A \sim (\Omega_1)^N \quad (8.11)$$

da cui

$$\mathcal{S} \sim N \quad (8.12)$$

Questo implica che \mathcal{S} è una funzione **estensiva**. In più, $\exp \frac{1}{k_B} (\mathcal{S}_A(U_A, s_A) + \mathcal{S}_B(U - U_A, s_B))$ scala esponenzialmente con il numero di particelle. È facile notare che quando l'argomento dell'esponenziale è molto grande, l'integrale è dominato dal massimo di \mathcal{S}_A ed \mathcal{S}_B , ovvero:

$$\Omega_{A \cup B}(U, s_A, s_B) = \exp \frac{1}{k_B} (\mathcal{S}_A(U_A^*, s_A) + \mathcal{S}_B(U - U_A^*, s_B)) \approx \Omega_A(U_A^*, s_A) \Omega_B(U - U_A^*, s_B) \quad (8.13)$$

dove U_A^* è il punto di massimo. Da questo si deduce che:

$$\mathcal{S}_{A \cup B}(U, s_A, s_B) = \mathcal{S}_A(U_A^*, s_A) + \mathcal{S}_B(U - U_A^*, s_B). \quad (8.14)$$

Derivando rispetto a U_A si ottiene:

$$0 = \frac{\partial \mathcal{S}_A}{\partial U_A} + \frac{\partial \mathcal{S}_B}{\partial U_A} = \frac{\partial \mathcal{S}_A}{\partial U_A} - \frac{\partial \mathcal{S}_B}{\partial U_B} = \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \quad (8.15)$$

ovvero la funzione microscopica \mathcal{T} è la stessa per i due sistemi. Alla luce di queste considerazioni, possiamo denotare la funzione definita in (8.2) con S e la funzione definita in (8.5) con T .

Primo principio: *Per tutte le trasformazioni reversibili vale che*

$$dU = TdS + f ds.$$

Eseguendo lavoro sul sistema (pensandolo microscopicamente) cambia sia l'energia che le posizioni generalizzate:

$$\begin{aligned} s &\rightarrow s + ds \\ U &\rightarrow U + dU. \end{aligned} \quad (8.16)$$

L'entropia cambia:

$$\begin{aligned} d\mathcal{S}(U, s) &= \mathcal{S}(U + dU, s + ds) - \mathcal{S}(U, s) \\ &= \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial U} dU + \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial s} ds \\ &= \frac{1}{T} dU - \frac{f}{T} ds \end{aligned} \quad (8.17)$$

dove abbiamo definito

$$\frac{f}{T} := \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial s}. \quad (8.18)$$

Ma dato che sappiamo che $\mathcal{S} = S$, $\mathcal{T} = T$ e $\partial \mathcal{S} / \partial s = f/T$ dove f sono le forze generalizzate, si ottiene

$$f = f \quad (8.19)$$

da cui il primo principio della termodinamica.

Secondo principio: *Per tutte le trasformazioni termodinamiche l'entropia totale aumenta o resta costante.*

Nella dimostrazione del principio zero abbiamo usato il fatto che l'integrale per valutare $\Omega_{A \cup B}$ è dominato dal massimo in U_A^* . Ne consegue che:

$$\Omega_A(U_A^*, s_A) \Omega_B(U - U_A^*, s_B) \geq \Omega_A(U_A, s_A) \Omega_B(U - U_A, s_B) \quad (8.20)$$

dove U_A è una energia diversa da U_A^* . Se ne deduce che il sistema A è in una posizione di equilibrio quando la sua energia coincide con U_A^* , altrimenti la sua entropia è minore o uguale di quella che avrebbe nella posizione di equilibrio.

§ 8.1.2. Esempi di ensemble micro-canonicali. — Elenchiamo nel seguito un paio di esempi. Non sono completamente svolti e negli esercizi vi verrà chiesto di completare le parti mancanti.

Gas ideale in (U, V, N)

Un gas ideale è estremamente diluito, quindi si possono trascurare le interazioni tra particelle. Inoltre per semplicità assumiamo che non ci siano potenziali esterni. L'energia totale è data da:

$$U(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \quad (8.21)$$

dove N è il numero di particelle fissato. Se consideriamo un volume finito V , il sistema è completamente descritto dall'energia e due posizioni generalizzate:

$$(U, N, V) \quad \text{fissate.} \quad (8.22)$$

La densità di probabilità all'equilibrio è quindi:

$$\rho_{\text{eq}}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \frac{1}{\Omega(U, N, V)} \begin{cases} 1 & (\mathbf{x}, \mathbf{p}) \in \mathcal{D} \\ 0 & (\mathbf{x}, \mathbf{p}) \notin \mathcal{D} \end{cases} \quad (8.23)$$

ed il dominio accessibile nello spazio delle fasi è:

$$\mathcal{D} := \left\{ (\mathbf{x}, \mathbf{p}) \left| 0 \leq \bar{x}_i \leq \bar{L}, U - \frac{1}{2}\Delta U \leq \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \leq U + \frac{1}{2}\Delta U \right. \right\} \quad (8.24)$$

dove assumiamo che V sia il volume definito da una scatola quadrata di lato L e consideriamo un guscio di spessore infinitesimo ΔU per evitare problemi con gli integrali (si veda l'esempio dell'oscillatore armonico della sezione precedente). Per ottenere tutte le informazioni che vogliamo, dobbiamo calcolare Ω . Il modo più semplice per farlo è con la forza bruta:

$$\Omega(U, V, N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\mathcal{D}} \prod_{i=1}^N d\bar{x}_i d\bar{p}_i. \quad (8.25)$$

Il fattore $N!$ tiene conto del fatto che le particelle sono identiche e possono essere scambiate in $N!$ modi diversi. Mentre il fattore h^{3N} è un fattore dalle giuste dimensioni fisiche usato per rendere Ω **adimensionale**. Se trovate l'integrale spaventoso, non disperate, è più facile di quello che sembra. Facciamolo prima per il caso in cui c'è solo una particella:

$$\Omega(U, V, 1) = \frac{1}{h^3} \left(\int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz \right) \times \left(\int_{\mathcal{D}} dp_x dp_y dp_z \right). \quad (8.26)$$

È facile notare che il dominio dell'integrale dei momenti è una sfera di raggio $\sqrt{2mU}$ con spessore $\sqrt{2m\Delta U}$:

$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = 2mU \quad (8.27)$$

per cui il risultato viene semplicemente dall'area della sfera moltiplicata per il suo spessore:

$$\Omega(U, V, 1) = \frac{L^3}{h^3} \times 8\pi mU \times \sqrt{2m\Delta U}. \quad (8.28)$$

Nel caso a N particelle, l'unica cosa che cambia è che la sfera è in $3N$ dimensioni ora, definita da:

$$p_{1x}^2 + p_{1y}^2 + \dots + p_{Nz}^2 = 2mU \quad (8.29)$$

potete cercare su Wikipedia che l'area di una sfera di raggio R in d dimensioni è:

$$A_d = \frac{2\pi^{d/2}}{(d/2 - 1)!} R^{d-1} \quad (8.30)$$

da cui:

$$\Omega(U, V, N) = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \times \frac{2\pi^{3N/2}}{(3N/2 - 1)!} (2mU)^{\frac{3N-1}{2}} \times \sqrt{2m\Delta U}. \quad (8.31)$$

L'entropia è:

$$S(U, V, N) = k_B \left(N \ln V + \frac{3N-1}{2} \ln(2\pi mU) - \ln(3N-1)! - \ln N! \right. \\ \left. + \ln 2 + \ln \pi + \frac{1}{2} \ln(2m\Delta U) \right) \quad (8.32)$$

Per $N \gg 1$, ovvero nel **limite termodinamico**, possiamo trascurare gli ultimi due termini e in più è valida la seguente approssimazione:

$$\ln N! \approx N \ln N - N \quad (8.33)$$

detta *approssimazione di Stirling*, la quale potete dare per buona. Otteniamo

$$\begin{aligned} S(U, V, N) &= k_B \left(N \ln V + \frac{3N}{2} \ln(2\pi m U) - \frac{3N}{2} \ln \frac{3N}{2} + \frac{3N}{2} - N \ln N + N \right) \\ &= N k_B \ln \left[V \left(\frac{4\pi e m U}{3N} \right)^{3/2} \frac{e}{N} \right]. \end{aligned} \quad (8.34)$$

Da qui otteniamo tutto. L'equipartizione dell'energia

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{3 N k_B}{2 U} \quad (8.35)$$

l'equazione di stato:

$$\frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{k_B N}{V} \quad (8.36)$$

e anche la distribuzione delle velocità. Infatti, se ci ricordiamo che la distribuzione delle velocità deriva da $\rho(\mathbf{x}, \mathbf{p})$ marginalizzando su tutte le particelle tranne una, dalla (7.34) otteniamo

$$\begin{aligned} n(\vec{p}_1) &= \int_V d\vec{x}_1 \int \prod_{i=2}^N \frac{d\vec{x}_i d\vec{p}_i}{h^3} \rho_{\text{eq}}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \left(\int_0^V d\vec{x}_1 \right) \frac{1}{\Omega(U, V, N)} \int_{\mathcal{D}_{N-1}} \prod_{i=2}^N \frac{d\vec{x}_i d\vec{p}_i}{h^3} \\ &= V \cdot \frac{\Omega(U - \frac{p_1^2}{2m}, V, N-1)}{\Omega(U, V, N)}. \end{aligned} \quad (8.37)$$

Usando la formula (8.31):

$$n(\vec{p}_1) = \left(1 - \frac{p_1^2}{2mU} \right)^{3N/2-2} \frac{h^3}{(2\pi m U)^{3/2}} \frac{(3N/2-1)!}{(3N/2-5/2)!} \quad (8.38)$$

nel limite $U \gg 1$ e $N \gg 1$ si ottiene, utilizzando la formula di Stirling e il limite notevole $\lim_{x \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{1}{x} \right)^x$:

$$n(\vec{p}) = h^3 \left(\frac{3N}{4\pi m U} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{3N}{2} \frac{p^2}{2mU} \right) = \frac{h^3}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \exp \left(-\frac{p^2}{2m k_B T} \right) \quad (8.39)$$

dove nell'ultimo passaggio abbiamo usato $U = \frac{3}{2} N k_B T$. Confrontate questa formula con (7.35).

Ricapitolando, usando l'assunzione di equiprobabilità abbiamo ricavato tutte le informazioni utili sia microscopiche che macroscopiche per un sistema a temperatura costante e su cui non agiscono forze generalizzate. Dopo aver identificato il dominio nello spazio delle fasi, gli unici strumenti matematici che ci servono sono:

- un integrale a più variabili per trovare $\Omega(U, s)$,
- l'approssimazione di Stirling.

Questo è vero sempre, non solo per il gas ideale. L'unica differenza è che a volte l'integrale può essere complicato oppure è sostituito da una somma.

Gas reale in (U, V, N)

Un gas reale include le interazioni tra le varie particelle. L'energia totale è scritta come

$$U(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{(i,j)=1}^N \mathcal{V}(\vec{x}_i - \vec{x}_j) \quad (8.40)$$

dove \mathcal{V} è un potenziale che descrive le interazioni fra coppie di particelle. Le interazioni tra più particelle contemporaneamente sono generalmente trascurate. Nel caso dei gas di van der Waals ad esempio si schematizzano le interazioni come:

$$\mathcal{V}(\vec{x}_i - \vec{x}_j) := \begin{cases} +\infty & \text{per } |\vec{x}_i - \vec{x}_j| < r_0 \\ -u_0 \left(\frac{r_0}{r_{ij}}\right)^6 & \text{per } r_{ij} := |\vec{x}_i - \vec{x}_j| > r_0 \end{cases} \quad (8.41)$$

dove u_0 ed r_0 sono costanti da ricavare dagli esperimenti. In questo caso il volume si ricava da:

$$\Omega(U, V, N) = \frac{1}{N!} \int_{\mathcal{D}} \prod_{i=1}^N \frac{d\vec{x}_i d\vec{p}_i}{h^3} \quad (8.42)$$

dove

$$\mathcal{D} := \left\{ (\mathbf{x}, \mathbf{p}) \left| 0 \leq \vec{x}_i \leq \vec{L}, \quad \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} = U - \frac{1}{2} \sum_{(i,j)=1}^N \mathcal{V}(\vec{x}_i - \vec{x}_j) \right. \right\}. \quad (8.43)$$

L'integrale ora è più complicato, ma in principio fattibile. Lo lasciamo al lettore volenteroso. Il risultato finale è:

$$\Omega(U, V, N) = \frac{(V - Nb)^N}{h^{3N} N!} \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2 - 1)!} (2m)^{3N/2-1} \left(U + \frac{aN^2}{V} \right)^{3N/2-1} \times \sqrt{2m\Delta U} \quad (8.44)$$

dove

$$a := \frac{2}{3} \pi u_0 r_0^3 \quad b := \frac{2}{3} \pi (2r_0)^3. \quad (8.45)$$

Da qui si ottengono tutte le proprietà dei gas di van der Waals all'equilibrio. Divertitevi con gli esercizi.

Sistema a due livelli a (U, N)

Quando l'insieme di stati ammessi nello spazio delle fasi è numerabile, il volume è semplicemente una somma su tutti gli stati possibili. Questo è solitamente il caso che viene trattato nei libri di termodinamica e, come si può immaginare, è ancora più semplice dei casi precedenti.

Un esempio concreto è il seguente: consideriamo una griglia di N atomi che hanno ciascuno energia 0 o ϵ . In questo caso, il volume nello spazio delle fasi consiste nel numero totale di configurazioni in cui il sistema può essere, compatibilmente con l'energia totale. Se

$$U = \epsilon n \quad \text{con} \quad 0 \leq n \leq N \quad (8.46)$$

si ha

$$\Omega(U, N) = \frac{N!}{n!(N-n)!} = \frac{N!}{\left(\frac{U}{\epsilon}\right)! \left(N - \frac{U}{\epsilon}\right)!} \quad (8.47)$$

da cui, usando il limite di Stirling, possiamo ottenere tutte le relazioni termodinamiche utili.

8.2 Ensemble canonico

Passiamo ai sistemi isotermi su cui non agisce nessuna forza. Abbiamo

$$(T, s) \quad \text{fissati.} \quad (8.48)$$

Il concetto di temperatura fissata, a livello micoscopico è tutto da definire. Non si può usare la definizione in (8.5) perché adesso l'energia non è fissa.

L'idea è usare sempre l'energia, ma in un modo intelligente. Si mette il sistema in contatto con un secondo sistema la cui energia U_R non venga modificata dal contatto col sistema iniziale:

$$U_R \gg U_S. \quad (8.49)$$

In questo modo, essendo l'energia U_R fissata, si può usare tranquillamente la (8.5) e la sua temperatura T_R è ben definita.

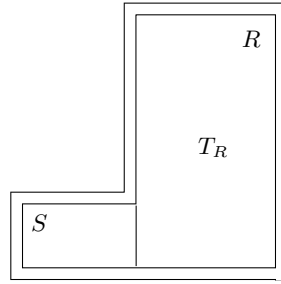


Figura 36: Sistema e reservoir all'equilibrio termico.

Dato che i due sistemi sono in equilibrio termico $T_S = T_R = T$. Il sistema grande si chiama *reservoir*. In questo caso è un reservoir di energia. Ogni volta che si cambia da una posizione alla forza corrispettiva si usa un reservoir ed il motivo per cui si può fare è che le posizioni generalizzate sono **grandezze estensive**. Se si volesse mantenere la pressione costante si userebbe un reservoir di volume. Se si vuole avere il potenziale chimico fissato si usa un reservoir di particelle. E così via.

Il principio di equiprobabilità dice che:

$$\rho_{\text{eq}}^{S \cup R}(\mathbf{x}_S, \mathbf{x}_R, \mathbf{p}_S, \mathbf{p}_R) = \frac{1}{\Omega(U_{\text{tot}}, s_S, s_R)} \begin{cases} 1 & (\mathbf{x}_S, \mathbf{x}_R, \mathbf{p}_S, \mathbf{p}_R) \in \mathcal{D}_{S \cup R} \\ 0 & (\mathbf{x}_S, \mathbf{x}_R, \mathbf{p}_S, \mathbf{p}_R) \notin \mathcal{D}_{S \cup R} \end{cases} \quad (8.50)$$

dove

$$\mathcal{D}_{S \cup R} := \{(\mathbf{x}_S, \mathbf{x}_R, \mathbf{p}_S, \mathbf{p}_R) \mid (\mathbf{x}_S, \mathbf{p}_S) \in \mathcal{D}_S(s_S), \\ (\mathbf{x}_R, \mathbf{p}_R) \in \mathcal{D}_R(s_R), \\ U_S(\mathbf{x}_S, \mathbf{p}_S) + U_R(\mathbf{x}_R, \mathbf{p}_R) = U_{\text{tot}}\}. \quad (8.51)$$

Si noti che tutti i vincoli dovuti alle s sono separati perché i due sistemi sono solo in contatto termico quindi non modificano le altre variabili. Per ottenere la distribuzione di probabilità per il sistema S da solo bisogna marginalizzare su $(\mathbf{x}_R, \mathbf{p}_R)$:

$$\rho_{\text{eq}}^S(\mathbf{x}_S, \mathbf{p}_S) = \int_{\mathcal{D}_R \cap \mathcal{D}_{S \cup R}} d\mathbf{x}_R d\mathbf{p}_R \rho_{\text{eq}}^{S \cup R}(\mathbf{x}_S, \mathbf{x}_R, \mathbf{p}_S, \mathbf{p}_R). \quad (8.52)$$

Dal momento che

$$\mathcal{D}_R \cap \mathcal{D}_{S \cup R} := \{(\mathbf{x}_R, \mathbf{p}_R) \in \mathcal{D}_R(s_R) \mid U_R(\mathbf{x}_R, \mathbf{p}_R) = U_{\text{tot}} - U_S(\mathbf{x}_S, \mathbf{p}_S)\} \quad (8.53)$$

l'integrale risulta in:

$$\rho_{\text{eq}}^S(\mathbf{x}_S, \mathbf{p}_S) = \frac{\Omega(U_{\text{tot}} - U_S(\mathbf{x}_S, \mathbf{p}_S), s_R)}{\Omega(U_{\text{tot}}, s_S, s_R)} \begin{cases} 1 & (\mathbf{x}_S, \mathbf{p}_S) \in \mathcal{D}_S(s_S) \\ 0 & (\mathbf{x}_S, \mathbf{p}_S) \notin \mathcal{D}_S(s_S). \end{cases} \quad (8.54)$$

Usando la (8.2) si ha:

$$\rho_{\text{eq}}^S(\mathbf{x}_S, \mathbf{p}_S) = e^{\frac{1}{k_B} S(U_{\text{tot}} - U_S(\mathbf{x}_S, \mathbf{p}_S), s_R)} \frac{1}{\Omega(U_{\text{tot}}, s_S, s_R)} \begin{cases} 1 & (\mathbf{x}_S, \mathbf{p}_S) \in \mathcal{D}_S(s_S) \\ 0 & (\mathbf{x}_S, \mathbf{p}_S) \notin \mathcal{D}_S(s_S) \end{cases} \quad (8.55)$$

e dato che $U_S \ll U_{\text{tot}}$ si può espandere l'entropia come:

$$\begin{aligned} S(U_{\text{tot}} - U_S(\mathbf{x}_S, \mathbf{p}_S), s_R) &\approx S(U_{\text{tot}}, s_R) - \frac{\partial S}{\partial U_R} U_S(\mathbf{x}_S, \mathbf{p}_S) \\ &= S(U_{\text{tot}}, s_R) - \frac{1}{T} U_S(\mathbf{x}_S, \mathbf{p}_S). \end{aligned} \quad (8.56)$$

Mettendo insieme tutti i fattori che non dipendono da $(\mathbf{x}_S, \mathbf{p}_S)$ in un'unica costante di normalizzazione $1/Z$, ed eliminando per semplicità di notazione tutti i pedici S :

$$\rho_{\text{eq}}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{1}{T k_B} U(\mathbf{x}, \mathbf{p})} \begin{cases} 1 & (\mathbf{x}, \mathbf{p}) \in \mathcal{D}(s) \\ 0 & (\mathbf{x}, \mathbf{p}) \notin \mathcal{D}(s) \end{cases} \quad (8.57)$$

dove adesso tutte le variabili dipendono solo dal sistema S . Questa distribuzione di probabilità è chiamata *distribuzione di Boltzmann*. La costante di normalizzazione si può ricavare facilmente usando

$$\int_{\mathcal{D}} d\mathbf{x} d\mathbf{p} \rho_{\text{eq}}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = 1 \quad (8.58)$$

da cui

$$Z(T, s) = \int_{\mathcal{D}} d\mathbf{x} d\mathbf{p} \exp\left(-\frac{1}{k_B T} U(\mathbf{x}, \mathbf{p})\right). \quad (8.59)$$

Z è detta *funzione di partizione* ed è la quantità fondamentale nello studio degli ensemble canonici. Come il volume dell'ensemble microcanonico, questa espressione per Z è tutt'altro che formale. Si può calcolare esplicitamente, come faremo nei prossimi esempi. Per capire l'importanza di Z bisogna ricordarsi che l'energia media del sistema è definita come:

$$\begin{aligned} U &\equiv \langle U(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \rangle := \int_{\mathcal{D}} d\mathbf{x} d\mathbf{p} \rho_{\text{eq}}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) U(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \\ &= \frac{1}{Z(T, s)} \int_{\mathcal{D}} d\mathbf{x} d\mathbf{p} e^{-\frac{1}{k_B T} U(\mathbf{x}, \mathbf{p})} U(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \\ &= -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \end{aligned} \quad (8.60)$$

dove

$$\beta := \frac{1}{k_B T}. \quad (8.61)$$

Notando che nel capitolo di termodinamica avevamo definito F di modo che

$$U = F - T \frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial(\beta F)}{\partial \beta} \quad (8.62)$$

si ottiene

$$F(T, s) = -k_B T \ln Z(T, s) \quad (8.63)$$

da cui possiamo ricavare tutte le informazioni sulla termodinamica del sistema all'equilibrio. Si noti la similitudine tra questa formula e la (8.2).

Abbiamo finito la trattazione degli ensemble canonici, non c'è bisogno di dimostrare di nuovo i principi della termodinamica anche qui dato che abbiamo fatto uso del micro-canonic.

§ 8.2.1. **Esempi di ensemble canonici.** — Ecco un paio di esempi uno in cui la funzione di partizione si trova tramite un integrale e uno in cui si trova con una somma.

Gas ideale a (T, V, N)

La funzione di partizione per il gas ideale è:

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\mathcal{D}} d\mathbf{x} d\mathbf{p} \exp\left(-\frac{1}{k_B T} \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}\right) \quad (8.64)$$

dove

$$\mathcal{D} := \{\mathbf{x} \mid 0 \leq \bar{x}_i \leq \bar{L}\} \quad (8.65)$$

e dove il termine $1/N!$ tiene in conto gli scambi tra particelle identiche. Svolgendo l'integrale si ottiene

$$Z(T, V, N) = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3N/2} \quad (8.66)$$

da cui, usando l'approssimazione di Stirling, si ottengono tutte le relazioni termodinamiche utili.

Sistema a due livelli a (T, N)

Consideriamo ora un insieme di N atomi a temperatura T che possono avere energia 0 o ϵ . In tal caso, la funzione di partizione è:

$$Z(T, N) = \sum_{n_1=0}^1 \sum_{n_N=0}^1 \exp\left(-\frac{1}{k_B T} \sum_{i=1}^N n_i \epsilon\right) = \left(\sum_{n_1=0}^1 e^{-\frac{n_1 \epsilon}{k_B T}}\right) \dots \left(\sum_{n_N=0}^1 e^{-\frac{n_N \epsilon}{k_B T}}\right) \quad (8.67)$$

ovvero

$$Z(T, N) = \left(1 + e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}}\right)^N \quad (8.68)$$

da cui si ricavano tutte le grandezze e relazioni termodinamiche.

8.3 Il limite termodinamico

Nell'introduzione a questa sezione abbiamo detto che la differenza tra gli ensemble scompare nel limite per $N \gg 1$. Di fatto, il modo corretto di dirla è che tutte le fluttuazioni sulla media (ad esempio le funzioni di risposta) tendono a zero. Questa osservazione è legata al *teorema del limite centrale* il quale afferma che ogni distribuzione diventa gaussiana nel limite termodinamico.

Se non siete familiari con la statistica, potete ignorare l'ultimo commento. L'idea da portare a casa è che i diversi ensemble generano le stesse relazioni tra variabili termodinamiche.

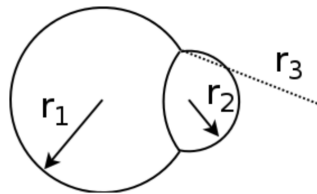
Ci sono casi in cui l'equivalenza nel limite termodinamico non si applica, a parte banalmente quegli esempi in cui il numero di particelle è piccolo e fissato. Esempi noti sono particelle con potenziali attrattivi, condensati di Bose-Einstein, superfluidi etc.

— ESERCIZI —

★★★★☆ **Esercizio 1** **Adiabatica di Van der Waals** Dimostrare che lungo l'adiabatica di un gas di Van der Waals monoatomico si ha

$$T(V - Nb)^{2/3} = \text{cost.}$$

★★★★☆ **Esercizio 2** **Bolle in contatto** Consideriamo due bolle di sapone di raggi r_1 e r_2 in contatto tra loro. Qual è il raggio di curvatura r_3 della superficie che separa le parti interne delle due bolle?



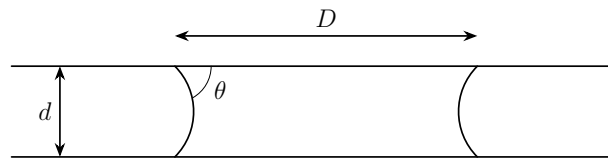
★★★★☆ **Esercizio 3** **Bolle coalescenti** Due bolle di sapone sferiche di tensione superficiale γ e di raggi r_1 e r_2 sono in equilibrio nel vuoto. A un certo punto le due bolle coalescono per formarne una più grande di raggio R senza che ci sia scambio di calore con l'ambiente. Se inizialmente le due bolle sono entrambe a temperatura T mostrare che anche la temperatura finale della bolla grande è T . Determinare poi R in funzione dei parametri dati.

★★★★☆ **Esercizio 4** **Bolla termodinamica [IPhO 2014/1B]** Nel vuoto è presente una bolla di sapone di raggio r e spessore h contenente un gas ideale biatomico. Il film di sapone ha tensione superficiale γ e densità ρ . Trovare il calore specifico molare del gas nella bolla per un processo in cui questo è scaldato così lentamente da poter assumere che sia sempre in equilibrio meccanico. Trovare la frequenza ω delle piccole oscillazioni radiali della bolla assumendo che la capacità termica del film sia molto maggiore di quella del gas. Assumere inoltre che l'equilibrio termico nella bolla sia raggiunto molto più velocemente del periodo delle oscillazioni.

★★★★☆ **Esercizio 5** **Gocce sospese** Consideriamo una siringa disposta verticalmente con la punta rivolta verso il basso e riempita di un liquido di densità ρ e tensione superficiale γ . La siringa viene premuta lentamente in modo che il liquido formi una goccia sulla punta dell'ago (assumiamo che la punta sia piatta, ossia tagliata perpendicolarmente all'asse della siringa). L'accelerazione di gravità è g e il diametro interno all'ago è $d \ll \sqrt{\sigma/\rho g}$. Trovare la massa m di una goccia al momento del distacco. Tenere poi conto anche della piccola correzione dovuta all'eccesso di pressione nella goccia.

★★★★☆☆ **Esercizio 6** **Piastre parallele** Un sottile strato di liquido di tensione superficiale con l'aria γ e angolo di contatto θ giace tra due piastre parallele. L'interfaccia liquido-piastre ha forma circolare di diametro D e la distanza iniziale tra le piastre è $d \ll D$. Ignorando la gravità, determinare la forza agente tra le due piastre.

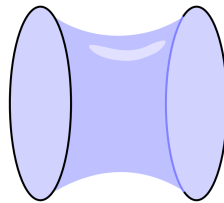
★★★★☆☆ **Esercizio 7** **Coalescenza subacquea** Un barattolo ermetico è riempito completamente di acqua. Sul fondo sono presenti due piccole bolle d'aria identiche di raggio r_0 .



La pressione iniziale in cima al barattolo è p_0 e la tensione superficiale del liquido è γ . A un certo punto le due bolle coalescono isotermicamente. Calcolare la nuova pressione in cima al barattolo.

★★☆☆☆ **Esercizio 8 Film iperbolico** Due anelli coassiali di raggio R sono disposti a una distanza L uno dall'altro. Un film di sapone di tensione superficiale γ connette i due anelli.

1. Derivare e risolvere un'equazione differenziale per la forma del film $r(z)$, dove r è la distanza radiale dall'asse z degli anelli.
2. Quando la distanza fra i due anelli viene aumentata lentamente, a un certo valore critico L_0 il film si rompe. Trovare L_0 .



★★☆☆☆ **Esercizio 9 Film lacero** Un film di sapone di spessore h e tensione superficiale γ è presente all'interno di un anello di raggio R . Se il film viene rotto al centro, questo comincia a lacerarsi completamente. Stimare il tempo necessario perché avvenga l'intera rottura.

★★★★☆ **Esercizio 10 Il principio di equipartizione** In questo esercizio approfondiamo le nozioni apprese riguardo i gas ideali nei due ensemble.

1. Partendo dalla formula

$$n(\vec{p}) = \frac{h^3}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \exp\left(-\frac{p^2}{2m k_B T}\right) \quad (\text{E.69})$$

ricavata nell'ensemble micro-canonic, ottenere il modulo del momento più probabile.

2. Dimostrare che il modulo quadro della velocità media è dato da:

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m}. \quad (\text{E.70})$$

3. Ricavare una formula per la distribuzione delle velocità nell'ensemble canonico.

★★★★★ **Esercizio 11 Gas di Van der Waals** Ricaviamo le relazioni termodinamiche per un gas reale partendo dall'ensemble micro-canonic.

1. Usando la (8.44) ricavare l'entropia e la temperatura nel limite termodinamico.

2. Ottenere l'equazione di stato per i gas reali, e la conducibilità termica a volume costante e pressione costante.
3. Ricavare la distribuzione delle velocità.
4. Confrontare i risultati ottenuti con quelli per il gas reale.

★★★★☆ **Esercizio 12 Sistema a due livelli** Usando il volume accessibile Ω per un sistema a due livelli nell'ensamble micro-canonical ricavare:

1. L'entropia nel limite termodinamico e la temperatura. Qual è il limite sull'energia totale affinché la temperatura sia sempre positiva?
2. Scrivere l'entropia come funzione di N , T e ϵ e studiare il limite $T \rightarrow 0$. È compatibile con il terzo principio della termodinamica?
3. Ricavare la probabilità che un singolo atomo abbia energia ϵ in funzione della temperatura.
4. Ricavare la conducibilità termica.
5. Ripetere tutte le considerazioni nel caso dell'ensamble canonico verificando l'equivalenza nel limite termodinamico.

★★★★☆ **Esercizio 13 Sistema a m livelli** Un sistema è composto da N atomi, ciascuno dei quali ammette M livelli energetici:

$$U_{\text{atomo}} = \epsilon \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad \text{con } n \in 1 \dots M. \quad (\text{E.71})$$

1. Usando il calcolo combinatorio, ricavare Ω per il sistema ad energia fissata.
2. Ricavare l'entropia e la temperatura.
3. Dopo aver svolto il limite termodinamico, ricavare la capacità termica.
4. Cosa succede per $m \rightarrow \infty$?

★★☆☆☆ **Esercizio 14 Un modello per l'atmosfera** Partendo dalla fisica microscopica, vogliamo ricavare un modello semplificato per l'atmosfera terrestre.

1. Assumiamo che l'atmosfera sia un gas ideale a temperatura T all'equilibrio formato da molecole di massa m . Si scriva l'energia totale tenendo conto della forza gravitazionale.
2. Perché l'ensamble canonico descrive accuratamente il sistema? Svolgendo gli integrali, ricavare la funzione di partizione.
3. Partendo dalla funzione di partizione, mostrare che la pressione dipende dall'altezza come:

$$P(z) = P_0 e^{-\frac{mgz}{k_B T}} \quad (\text{E.72})$$

4. In realtà la temperatura cambia anch'essa con l'altezza, ma possiamo assumere che l'energia totale U rimanga costante. Ricavare la variazione di temperatura e pressione con l'altezza in funzione dell'energia totale.

★☆☆☆☆ **Esercizio 15 Gas di fotoni** L'energia di un singolo fotone classico è $U = |\vec{p}|c$.

1. Ricavare la funzione di partizione del singolo fotone a temperatura T in una scatola unidimensionale di lunghezza L considerando un'incertezza sull'energia ΔU .
2. Ripetere lo stesso calcolo per 2 fotoni. Per svolgere l'integrale sui momenti può essere utile fare un cambio di variabili da (p_1, p_2) a $(s = p_1 + p_2 - E, t = p_2 - p_1)$.
3. *Generalizzare il risultato al caso di N fotoni.
4. *Ricavare la pressione del gas nel limite termodinamico, e la capacità termica a volume costante.

In questo problema i fotoni vengono trattati come delle particelle classiche, per una trattazione più accurata ed in particolare per ricavare la radiazione di corpo nero che alcuni di voi avranno visto (compresa la relazione $U \propto T^4$) sarebbe necessario introdurre alcune nozioni in più.

★★★★☆☆ **Esercizio 16 Sistema di molle** Come si comporta un sistema di N molle unidimensionali a temperatura fissata T ?

1. L'energia del sistema è:

$$U(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} k x_i^2. \quad (\text{E.73})$$

Calcolare la funzione di partizione assumendo che le posizioni delle particelle non siano confinate in una scatola. È utile il seguente risultato matematico:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2} = \pi. \quad (\text{E.74})$$

2. Nel limite termodinamico calcolare l'entropia e la capacità termica.
3. Ricavare la densità di probabilità del singolo operatore $\rho_1(x, p)$ e calcolare l'energia cinetica e potenziale media.

★★★★☆☆ **Esercizio 17 Una lega metallica in 1D** Una lega metallica è formata da N_A atomi di alluminio e N_B atomi di boro messi in fila su una griglia unidimensionale. Ogni atomo interagisce con l'atomo vicino. L'energia dell'interazione è $-J$ per le interazioni tra atomi uguali e J per le interazioni tra atomi diversi.

1. Qual è la configurazione di atomi ad energia minima?
2. Stimare l'energia media totale assumendo che gli atomi siano distribuiti casualmente, ovvero la probabilità che in un dato sito ci sia alluminio è N_A/N e la probabilità che ci sia boro è N_B/N . Di che ensemble si tratta?
3. Calcolare il numero di configurazioni possibili e ricavare l'entropia.
4. Riscrivere l'entropia in funzione del numero di atomi di alluminio N_A e dell'energia media totale. Svolgere il limite termodinamico e trovare il numero di atomi N_A all'equilibrio.

5. Usando l'equivalenza tra ensemble nel limite termodinamico, dimostrare che l'energia libera di Helmholtz può essere scritta come:

$$F(T, N, x) = -3JNx^2 + Nk_B T \left[\left(\frac{1+x}{2} \right) \ln \left(\frac{1+x}{2} \right) + \left(\frac{1-x}{2} \right) \ln \left(\frac{1-x}{2} \right) \right] \quad (\text{E.75})$$

dove $x := (N_A - N_B)/N$.

6. Studiare il grafico di $F(x)$ al variare di T . L'equilibrio esiste sempre? Nel caso esista, ricavare la x di equilibrio in funzione delle altre variabili.

★★★★☆ **Esercizio 18 Il modello di Ising in 1D** Un modello per i fenomeni legati al magnetismo è considerare degli atomi come se fossero dei magnetini orientati in su o in giù $\sigma_i = \pm 1$. Si consideri dunque N magnetini posizionati su una griglia unidimensionale. Ogni magnetino i interagisce con i due vicini e l'energia dell'interazione è J/N se i magnetini hanno la stessa orientazione e $-J/N$ se hanno orientazione diversa.

1. Chiamando "magnetizzazione" la somma

$$M = \sum_{i=1}^N \sigma_i \quad (\text{E.76})$$

si dimostri che l'energia del sistema è

$$U(M) = -N \frac{Jm^2}{2} \quad \text{dove} \quad m := \frac{M}{N}. \quad (\text{E.77})$$

2. Come cambia l'energia se si accende un campo magnetico esterno B che cambia l'energia di ogni magnetino come $U_{\text{ext}} = -B\sigma_i$?
3. Fissando l'energia U trovare l'entropia del sistema nel limite termodinamico.
4. In luce dell'equivalenza tra ensemble nel limite termodinamico, ricavare l'energia libera di Helmholtz per studiare il sistema a temperatura T fissata.
5. Studiare il grafico di $F(m)$ al variare di T . Ripetere le stesse considerazioni dell'esercizio precedente.

Problemi presi da gare

- **APhO 2011/3** Transizione di fase meccanica
- **INPhO 2019/6** Ciclo termodinamico con gas non ideale
- **USAPhO 2007/A3** Gocce di un liquido carico
- **IPhO 2011/2** Bolla di sapone carica

— SOLUZIONI —

Ecco le soluzioni dei problemi

Soluzione 1: Gas di fotoni

- La funzione di partizione per il singolo fotone si può scrivere come:

$$Z(T, V, 1) = \frac{1}{h^3} \int_0^V d\vec{x} \int_{\mathcal{D}} d\vec{p} e^{-\frac{c}{k_B T} |\vec{p}|} \quad (\text{E.78})$$

dove il dominio di integrazione per il momento è dato da:

$$\mathcal{D} := \left\{ \vec{p} \mid E - \frac{\Delta E}{2} \leq |\vec{p}| \leq E + \frac{\Delta E}{2} \right\} \quad (\text{E.79})$$

Usando le coordinate polari si ottiene:

$$Z(T, V, 1) = \frac{V}{h^3} \int_0^\theta \cos \theta \int_0^{2\pi} d\phi \int_A^B dp p^2 e^{-\frac{cp}{k_B T}} \quad (\text{E.80})$$

dove $A = \frac{E}{c} + \frac{\Delta E}{2c}$ e $B = \frac{E}{c} - \frac{\Delta E}{2c}$ svolgendo l'integrale e approssimando al primo ordine in ΔE si ottiene:

$$Z(T, V, 1) = \frac{4\pi V}{h^3} \left(\frac{c}{k_B T} \right)^3 \left[\frac{\Delta E}{E} e^{-E/k_B T} \left(\frac{E^2}{k_B^2 T^2} + 2 \right) \right] \quad (\text{E.81})$$